

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6800202号
(P6800202)

(45) 発行日 令和2年12月16日 (2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月26日 (2020. 11. 26)

(51) Int. Cl. F I
G O 2 B 5/23 (2006.01) G O 2 B 5/23

請求項の数 13 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2018-500376 (P2018-500376)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成28年6月23日 (2016. 6. 23)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2018-521358 (P2018-521358A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成30年8月2日 (2018. 8. 2)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/038890		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02017/007607		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成29年1月12日 (2017. 1. 12)		ム センター
審査請求日	平成31年3月25日 (2019. 3. 25)	(74) 代理人	100088155
(31) 優先権主張番号	62/189, 787		弁理士 長谷川 芳樹
(32) 優先日	平成27年7月8日 (2015. 7. 8)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 池田 成人
(31) 優先権主張番号	62/190, 402	(74) 代理人	100128381
(32) 優先日	平成27年7月9日 (2015. 7. 9)		弁理士 清水 義憲
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

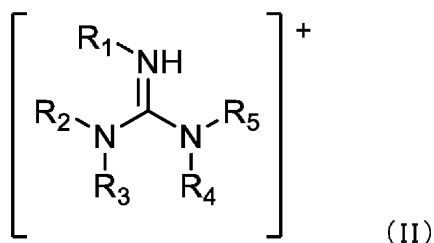
(54) 【発明の名称】 ポリオキソメタレートを含むフォトクロミック物品並びに該物品の製造、及び使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フォトクロミック物品であって、
 多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、
 前記構造部材と接触している流体と、
 ポリオキソメタレートアニオン又はポリオキソメタレート誘導体アニオンのいずれかと
 錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキソメタレート錯体と、を含み、
 前記カウンターカチオンは、式 (I I) のものであり、

【化 1】



(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、 $R_1 \sim R_5$ の全てが H ではないという条件で、H、アルキル基、
 脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は $R_1 \sim R_3$ は、H
 、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、 R_4 及

び R_5 は、各々が結合している N と一緒になって複素環を形成する)

前記ポリオキシメタレート錯体は前記流体と接触し、

前記ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部は前記流体に溶解又は分散しており、

前記物品はフォトクロミックである、フォトクロミック物品。

【請求項 2】

300 nm ～ 400 nm の波長の光に少なくとも 2 分間曝した後に、少なくとも 2 % の透過率の差を呈する、請求項 1 に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 3】

少なくとも 5 % の光透過率を含む、請求項 1 又は 2 に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 4】

5 % 以下のヘイズを含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 5】

前記構造部材が多孔性ポリマー材料を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 6】

前記構造部材が複数の内部空洞を含み、

前記流体は少なくとも部分的に前記内部空洞の少なくとも一部を満たす、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 7】

前記構造部材上に配置された酸素透過性材料を更に含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 8】

前記流体が、150℃以上の沸点を有する溶媒、ポリアルキレンオキシド、ゲル剤、イオン性液体、可塑剤又はこれらの組み合わせを含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載のフォトクロミック物品。

【請求項 9】

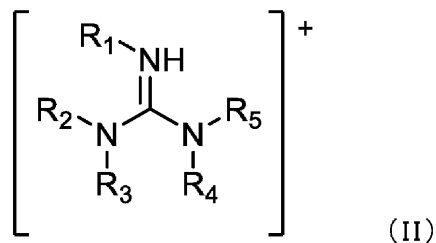
フォトクロミック物品を形成する方法であって、

ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキシメタレート錯体を流体中に分散させることと、

前記流体を、多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と接触するように配置することと、を含み、

前記カウンターカチオンは、式 (II) のものであり、

【化 2】



(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、 $R_1 \sim R_5$ の全てが H ではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は $R_1 \sim R_3$ は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、 R_4 及び R_5 は、各々が結合している N と一緒になって複素環を形成する)

前記物品がフォトクロミックである、方法。

【請求項 10】

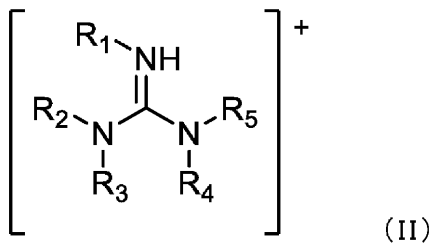
フォトクロミック物品の光透過率を変化させる方法であって、

多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、前記構造部材と接触している流体と、前記流体と接触しており、ポリオキソメタレートアニオン又はポリオキソメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキソメタレート錯体と、を含む、フォトクロミック物品を提供することと、

前記フォトクロミック物品を、該物品が、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%の透過率の差を呈するよう、300nm～400nmの波長の光に少なくとも2分間曝すことと、を含む、

前記カウンターカチオンは、式(II)のものである、

【化3】



10

(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、 $R_1 \sim R_5$ の全てがHではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は $R_1 \sim R_3$ は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、 R_4 及び R_5 は、各々が結合しているNと一緒にって複素環を形成する)

20

方法。

【請求項11】

フォトクロミック物品の光反射率を変化させる方法であって、

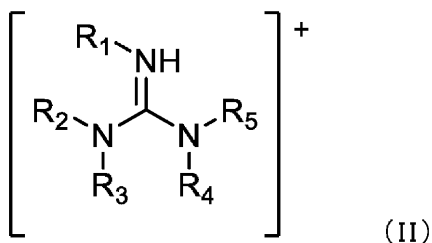
多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、前記構造部材と接触している流体と、前記流体と接触しており、ポリオキソメタレートアニオン又はポリオキソメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキソメタレート錯体と、を含む、フォトクロミック物品を提供することと、

前記フォトクロミック物品を、該物品の反射光が、少なくとも2%、又は少なくとも5%の反射率の差を呈するよう、300nm～400nmの波長の光に少なくとも2分間曝すことと、を含む、

30

前記カウンターカチオンは、式(II)のものである、

【化4】



40

(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、 $R_1 \sim R_5$ の全てがHではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は $R_1 \sim R_3$ は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、 R_4 及び R_5 は、各々が結合しているNと一緒にって複素環を形成する)

方法。

【請求項12】

反射性フォトクロミック物品であって、

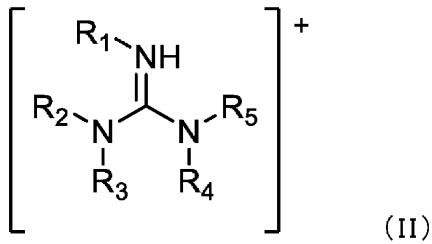
多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、

前記構造部材と接触している流体と、

50

ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキシメタレート錯体と、を含み、
前記カウンターカチオンは、式 (II) のものであり、

【化 5】



10

(式中、 $R_1 \sim R_5$ は、 $R_1 \sim R_5$ の全てがHではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は $R_1 \sim R_3$ は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、 R_4 及び R_5 は、各々が結合しているNと一緒にって複素環を形成する)

前記ポリオキシメタレート錯体は前記流体と接触しており、

前記物品はフォトクロミックであり、

前記物品は2%未満の光透過率を有する、反射性フォトクロミック物品。

【請求項 13】

20

拡散性反射層を含む反射層を更に含む、請求項 12 に記載の反射性フォトクロミック物品。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

〔技術分野〕

本開示は、窓、フィルム、コーティング、ガラス (glazing)、光学素子 (例えば眼科用メガネ) 等の、フォトクロミックポリオキシメタレート・カウンターカチオン錯体を含む物品、該物品の製造方法、並びに該物品の使用方法に関する。

【0002】

30

〔背景〕

該技術分野では、窓、コーティング、フィルム、及び光学素子等のフォトクロミック物品の改善が求められている。フォトクロミック物品の最も成功している商業的用途は、日光のもとでは暗くなり、通常の室内光のもとでは当初の透明度へと戻る眼科用メガネに関する。いくつかの隙間市場としては、セキュリティインク、及びエンターテイメント／おもちゃ市場が挙げられる。本技術を、自動車、窓、及び構造ガラス市場へ持ち込むことの妨げとなる、耐久性、疲労、及びスイッチングタイムを含む技術的課題が存在する。フォトクロミックシステムの大部分にて使用されてきた有機染料は、光及び酸素によって分解され、その寿命が損なわれる。例えば、窓用途に対して設計されるフォトクロミックシステムにおいて、一般的な既知の材料は、望ましい特性に十分には匹敵するとは言えない。

40

【0003】

〔概要〕

本開示は、フォトクロミック物品、ポリオキシメタレート錯体を含有するフォトクロミック物品の製造方法、及びフォトクロミック物品の光透過率又は光反射率を変化させる方法を提供する。

【0004】

第1の態様では、本開示は、フォトクロミック物品を提供する。フォトクロミック物品は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しているポリオキシメタレート錯体と、を含む。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカ

50

チオンを含む。構造部材は、多孔性材料、複数の空洞、又はその両方を含む。該物品はフォトクロミックである。

【0005】

第2の態様では、本開示は、フォトクロミック物品を形成する方法を提供する。該方法は、ポリオキシメタレート錯体を流体へと分散させ、該流体を構造部材と接触するように配置することを含む。構造部材は、多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む。ポリオキシメタレートは、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。

【0006】

第3の態様では、本開示は、フォトクロミック物品の光透過率を変化させる方法を提供する。該方法は、フォトクロミック物品を提供することと、該フォトクロミック物品を、該物品が、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%の透過率の差を呈するよう、300nm~400nmの波長の光に、少なくとも2分間曝すことと、を含む。フォトクロミック物品は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しているポリオキシメタレート錯体と、を含む。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。構造部材は、多孔性材料、複数の空洞、又はその両方を含む。該物品はフォトクロミックである。

【0007】

第4の態様では、本開示は、フォトクロミック物品の光反射率を変化させる方法を提供する。該方法は、フォトクロミック物品を提供することと、該フォトクロミック物品を、該物品の反射光が、少なくとも2%、又は少なくとも5%の反射率の差を呈するよう、300nm~400nmの波長の光に少なくとも2分間曝すことと、を含む。フォトクロミック物品は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しているポリオキシメタレート錯体と、を含む。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。構造部材は、多孔性材料、複数の空洞、又はその両方を含む。該物品はフォトクロミックである。

【0008】

第5の態様では、本開示は、反射性、例えば、拡散反射性のフォトクロミック物品を提供する。該物品は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しているポリオキシメタレート錯体と、を含む。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。構造部材、及び該構造部材と接触している流体は、反射性、例えば、拡散反射性であってよい。あるいは、該物品は、反射層、例えば、拡散反射層を更に含む。

【0009】

本開示の例示的な実施形態では、様々な予期せぬ結果、及び利点を得られる。こうした、本開示の例示的な実施形態の利点の1つとして、照射光に曝した際、及びその後照射を停止した際の、該物品のフォトクロミックサイクルの速度を、秒から分の範囲内にできるということがある。更に好ましくは、構造部材、及び流体中の溶媒は、化学量論的に、ポリオキシメタレート錯体のフォトクロミック酸化還元反応に関与しない。

【0010】

本開示の上記の概要は、開示される各実施形態、又は本開示の全ての実施の記載を意図するものではない。以下の記載により、例示的な実施形態をより具体的に例示する。本出願を通していくつかの箇所において、例を列挙することによって指針が示されるが、それらの例は様々な組み合わせで使用することができる。いずれの場合にも、記載された列挙は、代表的な群としての役割のみを果たすものであり、排他的な列挙として解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0011】

本開示は、本開示の様々な実施形態の以下の詳細な説明を添付の図面と関連付けて考慮することで、より完全に理解することができる。

【図1】本開示による、例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である。

【図2】本開示による、別の例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である。

【図3】本開示による、更なる例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である。

【図4】本開示による、更に別の例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である。

【図5】本開示による、また更なる例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である。

【図6】本開示による、追加の例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である。

【図7】本開示による、更なる追加の例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である

10

。

【図8】本開示による、別の例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である。

【図9】本開示による、更なる例示的なフォトクロミック物品の概略上面図である。

【図10】本開示による、また更なる例示的なフォトクロミック物品の概略断面図である

。

【図11A】本開示による例示的な構造部材の概略斜視図である。

【図11B】本開示による図11Aの構造部材を含む、例示的なフォトクロミック物品の概略斜視図である。

【図12】本開示による、別の例示的なフォトクロミック物品の概略斜視図である。

【図13】本開示による、例示的な構造部材の概略断面図である。

20

【図14】本開示による、例示的な反射性フォトクロミック物品の概略断面図である。

【図15】本開示による、別の例示的な反射性フォトクロミック物品の概略断面図である

。

【図16】本開示による、更なる例示的な反射性フォトクロミック物品の概略断面図である。上記で明らかにした図面（等尺で描かれていない場合がある）は、本開示の特定の実施形態に関するが、「詳細な説明」に記されるように、他の実施形態も想定される。

【0012】

[詳細な説明]

上記したように、技術的課題により、フォトクロミック技術を様々な商業的市場へと持ち込むことが妨げられている。技術的課題としては、耐久性、疲労、及びスイッチングタイム等の課題が挙げられる。フォトクロミックシステムの大部分にて使用されてきた有機染料は、光及び酸素によって分解され、その寿命が損なわれる。本開示は、フォトクロミック物品、ポリオキシメタレート錯体を含むフォトクロミック物品の製造方法、及びフォトクロミック物品の光透過率又は光反射率を変化させる方法を提供する。

30

【0013】

有機官能基と静電的に結合しているポリオキシメタレート無機アニオンに基づく、無機・有機ハイブリッド材料（有機カチオン・無機アニオン相互作用、ポリオキシメタレート・カウンターカチオン錯体の一例）が提供され、固体状態で可逆性フォトクロミズムを呈する材料が得られる。全てではないが、いくつかのポリオキシメタレート錯体がフォトクロミズムを呈することが、見出されている。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。更に、いくつかのポリオキシメタレート錯体は、流体、例えば、ポリオキシメタレート錯体のフォトクロミック酸化還元反応に関与しない溶媒を有する流体と共に使用し、高い光学的品質、及びフォトクロミック性能のフォトクロミック物品を得るのに好適であることが見出された。フォトクロミック物品は、例えば、フォトクロミックである、窓、フィルム、補正レンズ、ディスプレイカバー層、及び窓用ガラス (glazing) である。例えば、ポリオキシメタレートイオンとしては、タングステン又はモリブデンのヘテロポリオキシメタレートを挙げてもよい。ここで、ヘテロ原子は Si、P、B 等である。ヘテロポリオキシメタレートアニオン又は誘導体アニオンとカウンターカチオンの錯体は、好ましくは、材料のフォトクロミック応答の可逆性を高める、少な

40

50

くとも1種の有機アンモニウムカウンターカチオンを有する。このような材料は、ウィンドウフィルム、レンズ、ディスプレイ、インジケータ、建築用ガラス (glazing)、自動車用ガラス (glazing)、センサ、光学メモリデバイス、文書上のセキュリティ機能、デカル、バナー、ステッカー、カード、ラベル、情報ディスプレイ、及び入れ墨を含む用途にて使用することができる。

【0014】

以下の定義された用語の用語集に関して、異なる定義が特許請求の範囲又は本明細書の他の箇所において与えられていない限り、これらの定義が本出願全体に適用されるものとする。

【0015】

用語集

明細書及び特許請求の範囲の全体を通して特定の用語が使用されており、大部分は周知であるが、いくらか説明を必要とするものもある。本明細書で使用される場合、以下のようであること理解されたい。

【0016】

本明細書及び添付の実施形態において使用されるとき、単数形「a」、「an」、及び「the」は、特に内容による別段の明確な指示がない限り、複数の対象を含む。従って、例えば、「化合物 (a compound)」を含有する成分への言及には、2種以上の化合物の混合物が含まれる。本明細書及び添付の実施形態において使用されるとき、用語「又は」は、文脈による別段の明確な指示がない限り、一般的に「及び／又は」を含む意味で使用される。

【0017】

本明細書中で使用されるとき、端点による数値範囲の記述は、その範囲内に包含される数の全てを含む (例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む)。

【0018】

特に別段の指示がない限り、本明細書及び実施形態において使用されている量又は成分、特性の測定値等を表す全ての数は、全ての場合において「約」という用語により修飾されていると理解されるべきである。従って、特に別段の指示がない限り、前述の明細書及び添付の実施形態の列挙において示す数値パラメータは、本開示の教示を利用して当業者が得ようとする所望の特性に依存して変化し得る。最低でも、そして請求される実施形態の範囲への均等論の適用を制限する試みとしてではなく、各数値パラメータは少なくとも、報告された有効桁の数に照らし、かつ通常の端数処理技術により、解釈されるべきである。

【0019】

用語「含む (comprises)」、及びその変化形は、これらの用語が本明細書及び特許請求の範囲において現れる場合、限定的な意味を有さない。

【0020】

「好ましい」、及び「好ましくは」という言葉は、一定の状況下で一定の利益を提供できる、本開示の実施形態を指す。しかしながら、同じ又は他の状況下で他の実施形態が好ましい場合もある。更に、1つ以上の好ましい実施形態の記載は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を排除することを意図するものではない。

【0021】

用語「流体」は、液体、溶液、又は液体中の固体若しくは液体の分散体を意味する。

【0022】

用語「ポリオキシメタレートアニオン」(POMアニオンと略す)は、概して初期の遷移金属の、個別の酸素クラスターアニオンを意味し、該アニオンは1つ以上の種々のヘテロ原子もまた含み得る。更に、該アニオンは、規定の分子構造を有し、多分散性を欠く。ポリオキシメタレートアニオンは、排他的にではないが、主に疑似八面体配位型の金属原

10

20

30

40

50

子に基づき、構造上独自の分類の錯体を形成する。 MO_6 単位は、共有する辺、及び／若しくは頂点、又はあまり一般的ではないが、面を介して結合する。ヘテロ原子がポリオキソメタレート中に存在してよい。異なる元素が、様々な配位数、すなわちKeggin型、及びWells-Dawson構造での4配位（四面体）（例えば PO_4 、 SiO_4 ）；Anderson型構造での6配位（八面体）（例えば、 $\text{Al}(\text{OH})_6$ 、 TeO_6 ）；並びに8配位（四方逆プリズム）（例えば、 $(\text{CeO}_8)\text{W}_{10}\text{O}_{28}^{8-}$ ）で、ヘテロ原子として機能することができる。

【0023】

用語「欠損型ポリオキソメタレート」は、1つ以上のアデンダ金属（addenda metal）が不足することで、クラスターに少なくとも1つの空隙箇所を作る、任意のポリオキソメタレートクラスターアニオンを意味する。空隙箇所があることで、例えば、有機基をシロキサン結合を介して共有結合する（covalent tethering）といった、POMの化学修飾が可能となる。シロキサン結合を介した有機基の共有結合を使用した、POMアニオンの化学修飾は、POMの有機修飾の一例である。こうしたクラスターを、本明細書では、「POMの誘導体（derivatives of POMs）」、「POM誘導体（POMderivatives）」又は「ポリオキソメタレート誘導体（polyoxometalatederivatives）」と称する。全てとは限らないが、多くの場合、遊離欠損型ポリアニオンは、独立に安定であり単離可能である。

【0024】

従って用語「ポリオキソメタレートアニオン」は、共有されるオキソ配位子により連結した遷移金属多面体から構築される骨格を有した、一群の個別のアニオン性クラスターに該当する。該用語は、一般に、5族、及び6族の、高酸化状態（ d^0 、及び d^1 配置）、例えばV（V）、Nb（V）、Ta（V）、Mo（VI）、及びW（VI）にある、3つ以上の遷移金属原子を有するクラスターに該当する。

【0025】

POMアニオン、及びカウンターカチオン（プロトンではない）の塩は、「POM塩錯体」と称する。POM塩錯体は、溶媒中に溶解させると、通常の塩と同様に（例えば、水中の NaCl ）対応するPOMアニオン、及びカウンターカチオンへと解離する。

【0026】

「溶解したポリオキソメタレートアニオン」（溶解POMアニオンと略す）は、例えば、ポリマー、及び／又は溶媒中に溶解した（すなわち溶媒和した）、個別の分子状のポリオキソメタレートを意味する。

【0027】

「ポリオキソメタレートアニオン・カウンターカチオン錯体」は、イオン結合により、1つ以上のカチオン（本明細書ではカウンターカチオンと称する）が会合しているポリオキソメタレートアニオンを意味する。従って、ポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体は、少なくとも1種のポリオキソメタレートアニオンと、少なくとも1種のカウンターカチオンと、を含む。本開示のカウンターカチオンは、ポリマー性ではない。流体中に分散させた場合（例えば、流体溶液又は流体分散体）、ポリオキソメタレートアニオン・カウンターカチオン錯体の比率（言い方を変えれば、濃度又は量）は、流体の全重量に対する次の構成成分、すなわち、ポリオキソメタレートアニオン、会合している全カウンターカチオン、会合している全水和水（POMが固体状態の場合）の、重量パーセント（本明細書では重量%とも略す）で与えられる。本明細書においては、ポリオキソメタレートアニオン・カウンターカチオン錯体は、POM・カウンターカチオン錯体とも称する。

【0028】

「ポリオキソメタレート誘導体アニオン・カウンターカチオン錯体」は、イオン結合により、1つ以上のカチオン（本明細書ではカウンターカチオンと称する）が会合しているポリオキソメタレート誘導体アニオンを意味する。従って、ポリオキソメタレート誘導体アニオン・カウンターカチオン錯体は、少なくとも1種のポリオキソメタレート誘導体アニオンと、少なくとも1種のカウンターカチオンと、を含む。本開示のカウンターカチオンは、ポリマー性ではない。流体中に分散させた場合（例えば、流体溶液又は流体分散体

10

20

30

40

50

）、ポリオキソメタレート誘導体アニオン・カウンターカチオン錯体の比率（言い方を変えれば、濃度又は量）は、流体の全重量に対する次の構成成分、すなわち、ポリオキソメタレート誘導体アニオン、会合している全カウンターカチオン、会合している全水和水（POM誘導体が固体状態の場合）の、重量パーセント（本明細書では重量%とも略す）で与えられる。典型的には、水和水は、全ポリオキソメタレート誘導体アニオン・カウンターカチオン錯体の10重量%以下である。本明細書においては、ポリオキソメタレート誘導体アニオン・カウンターカチオン錯体は、POM誘導体・カウンターカチオン錯体とも称する。

【0029】

「ポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体粒子」（POM・カウンターカチオン錯体粒子と略す）は、カウンターカチオン（以下の本文に記載されるようなもの）、及び任意で水和水と共に、凝集状態（すなわち、溶解しておらず、むしろ例えば分散している）にある、ポリオキソメタレートアニオンを意味する。ポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体粒子は、非晶質又は結晶質であってよい。POM・カウンターカチオン錯体粒子としては、POM塩錯体粒子、例えば、POM塩錯体結晶を挙げることができる。

10

【0030】

本明細書では、ポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体（POM・カウンターカチオン錯体と略す）は、凝集した（すなわち、POM・カウンターカチオン錯体粒子）又はその分子状態（すなわち、溶解したPOMアニオン、及び会合しているカウンターカチオン）の一方であってよい。

20

【0031】

「ポリオキソメタレート誘導体・カウンターカチオン錯体粒子」（POM誘導体・カウンターカチオン錯体粒子と略す）は、カウンターカチオン（以下の本文に記載されるようなもの）、及び任意で任意の水和水と共に、凝集状態（すなわち、溶解しておらず、むしろ例えば分散している）にある、ポリオキソメタレート誘導体アニオンを意味する。ポリオキソメタレート誘導体・カウンターカチオン錯体粒子は、非晶質又は結晶質であってよい。POM誘導体・カウンターカチオン錯体粒子としては、POM塩錯体粒子、例えば、POM塩錯体結晶を挙げることができる。

【0032】

本明細書では、ポリオキソメタレート誘導体・カウンターカチオン錯体（POM誘導体・カウンターカチオン錯体と略す）は、凝集した（すなわち、POM誘導体・カウンターカチオン錯体粒子）又はその分子状態（すなわち、溶解したPOM誘導体アニオン、及び会合しているカウンターカチオン）の一方であってよい。

30

【0033】

用語「ナノポーラス」は、平均有効径が約1nm～約1000nmの細孔を有する多孔性材料を意味する。用語「マイクロポーラス」は、平均有効径が2ナノメートル（nm）未満の細孔を有する多孔性材料を意味する。用語「メソポーラス」は、平均有効径が2nm～50nmの細孔を有する多孔性材料を意味する。用語「マクロポーラス」は、平均有効径が50nmより大きい細孔を有する多孔性材料を意味する。

40

【0034】

用語「フォトクロミック物品」は、特定波長の電磁放射線に曝された際に、材料内の光化学反応に起因して、可逆的に吸収特性（すなわち色）が変化する物品を意味する。本明細書では、該用語は、2%以上の透過率又は反射率の可逆性変化を呈する物品に該当するものとする。

【0035】

用語「透明」は、光透過率が少なくとも2%、又は少なくとも5%、又は少なくとも10%、又は少なくとも15%、又は少なくとも20%、又は少なくとも30%、又は少なくとも40%、又は少なくとも50%、又は少なくとも60%、又は少なくとも70%、又は少なくとも80%、又は少なくとも90%、又は100%以下、又は99%以下、又

50

は98%以下、又は95%以下、又は92%以下である物品を意味する。典型的には、光は波長が約390nm～700nmである。

【0036】

用語「不透明」は、光透過率が、2%未満、1%未満、0.5%未満、又は更には0.1%未満である物品を意味する。典型的には、光は波長が約390nm～700nmである。

【0037】

語句「ポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体のフォトクロミック反応に関与しない溶媒」は、ポリオキソメタレートアニオンと流体マトリックスの溶媒との間の化学量論的反応ということができ、かつ、電磁放射線に曝した際に観察されるフォトクロミック物品の吸光度の変化の大部分を担う反応機構が存在しないことを意味する。

10

【0038】

語句「ポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体のフォトクロミック反応に関与しない構造部材」は、ポリオキソメタレートアニオンと構造部材との間の化学量論的反応ということができ、かつ、電磁放射線に曝した際に観察されるフォトクロミック物品の吸光度の変化の大部分を担う反応機構が存在しないことを意味する。

【0039】

語句「光(light wavelengths)へ曝すことの中止」とは、材料を照射している光があり、その後、材料を照射している光がなくなることを意味する。特定の実施形態では、日が沈むことが、光へ曝すことの中止であるのに対し、特定の実施形態では、ランプを消すことが、光へ曝すことの中止である。

20

【0040】

用語「(コ)ポリマー」は、2種以上の異なるモノマーを含有するポリマーを意味する。

【0041】

用語「アルキル基」は、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、ヘプチル、ドデシル、オクタデシル、アミル、及び2-エチルヘキシル等を含む、飽和直鎖又は分枝鎖炭化水素基を意味する。用語「アルキレン基」は、二価アルキル基を意味する。用語「アルケニル」基は、不飽和の炭化水素基を意味する。

【0042】

用語「脂肪族基」は、飽和若しくは不飽和である直鎖又は分枝鎖の炭化水素基を意味する。この用語は、例えば、アルキル基、アルケニル基、及びアルキニル基を包含するのに使用される。

30

【0043】

用語「ヘテロアルキル基」は、O又はSといったヘテロ原子で置換された少なくとも1つの-CH₂-を有するアルキル基を意味する。

【0044】

用語「脂環式基」は、脂肪族基の特性と類似する特性を有する環状炭化水素基を意味する。用語「複素環式基」は、O又はSといったヘテロ原子で置換された少なくとも1つの-CH₂-を有する環状脂肪族基を意味する。

40

【0045】

用語「アミン基」は、窒素原子を含有する有機基を意味する。

【0046】

用語「アルキルアミン基」は、アミン基に結合した飽和直鎖状又は分枝鎖状炭化水素基を意味する。

【0047】

用語「芳香族基」又は「アリール基」は、単環式又は多環式芳香族炭化水素基を意味する。

【0048】

用語「イミン基」は、窒素-炭素2重結合を有し、該窒素原子が、1つの水素原子又は

50

有機基に結合している基を意味する。

【0049】

用語「(メタ)アクリル酸」又は「(メタ)アクリレート」は、アクリル酸及びメタクリル酸(又はアクリレート及びメタクリレート)の両方を含むものである。

【0050】

ある基が本明細書に記載のある式中に2回以上存在するとき、各基は、具体的記載の有無にかかわらず、「独立に」選択される。例えば、式中に2つ以上のR基が存在するとき、各R基は独立に選択される。

【0051】

本明細書全体を通し、「1つの実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」、又は「実施形態」への言及は、「実施形態」という用語の前に「例示的」という用語が含まれているかどうかに関わらず、その実施形態と共に記載される、ある特定の特徴、構造、材料、又は特性が、本開示の特定の例示的な実施形態の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。それゆえ、本明細書全体を通して様々な箇所にある「1つ以上の実施形態では」、「特定の実施形態では」、「一実施形態では」、「多くの実施形態では」又は「実施形態では」等の表現の出現は、必ずしも本開示の特定の例示的な実施形態のうち同じ実施形態に言及しているわけではない。更に、特定の特徴、構造、材料、又は特性は、1つ又は複数の実施形態において、任意の好適な方法で組み合わせられてもよい。

【0052】

ここで本開示の様々な実施形態が記述される。本開示の例示的な実施形態は、開示の趣旨、及び範囲から逸脱することなく、様々な修正や変更が可能である。従って、本開示の実施形態は以下に記述する例示的な実施形態に限定されず、請求項、及びその均等物に定められた制限によって支配されるものと理解されたい。以下の開示は、第1の態様、第2の態様、第3の態様、及び第4の態様の各々に関する。

【0053】

第1の態様では、本開示は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体中に溶解又は分散しているポリオキシメタレート錯体と、を含む、透明なフォトクロミック物品を提供する。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。構造部材は、多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む。該物品はフォトクロミックである。ポリオキシメタレート錯体を流体と接触させると、フォトクロミックサイクルに要する時間が減少することが見出された。特定の実施形態では、ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部は、流体中に溶解しており、ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部は、流体中に分散しており、ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部は、構造部材へと固定されており、又はこれらの組み合わせである。

【0054】

図1を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。透明なフォトクロミック物品100は、構造部材10と、構造部材10と接触している流体9と、流体と接触しているポリオキシメタレート錯体7と、を含む。ポリオキシメタレート錯体7は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。構造部材10としては多孔性ポリマー材料が挙げられる。

【0055】

構造部材が多孔性材料を含む場合、多孔性材料は、通常、多孔性ポリマー材料又は多孔質ガラス材料(例えば、多孔質等級がVYCORであるガラス)を含む。好適な多孔性ポリマー材料としては、限定はしないが、例えば、マイクロポラスフィルム、メソポラスフィルム、マクロポラスフィルム、若しくはマイクロ細孔、メソ細孔、マクロ細孔の組み合わせを含むフィルム、又はこれらの組み合わせが挙げられる。多孔性ポリマー材料は、平均細孔径が10 Å~10 μmの範囲であり、該ポリマー材料は、ナノポラス材料

、マイクロポーラス材料、メソポーラス材料、及びマクロポーラス材料を含む。いくつかの好適な多孔性ポリマー材料としては、米国特許第8,808,811号(Kolb et al.)に開示されるようなナノ中空物品、及び熱誘起相分離(TIPS)膜が挙げられる。TIPS膜の孔径は、概して、膜材料を延伸する度合いが選択可能であることによって、制御することができる。TIPS膜は製造が比較的安価で、TIPS膜の製造方法は当業者(skilled practitioner)には既知である。例えば、様々な膜及び方法は、米国特許第4,539,256号(Shipman)、同第4,726,989号(Mrozinski)、同第5,238,623号(Mrozinski)、同第5,993,954号(Radovanovic et al.)、及び同第6,632,850号(Hughes et al.)、並びに米国特許公開公報第2011/0092606号(Zhou)に詳細に記述される。本開示の態様にて使用する多孔性ポリマー材料としては、溶媒誘起相分離(SIPS)膜、並びに押出、押出／延伸、及び押出／延伸／抽出プロセス及びトラックエッチングプロセスによって製造されたその他のマイクロポーラス膜も挙げられる。SIPSによって形成してよい好適な膜としては、限定はしないが、例えば、フッ化ポリビニリデン(PVDF)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリスルホン(PS)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ナイロン(例えば、ポリアミド)、セルロースアセテート、セルロースニトレート、再生セルロース、及びポリイミドが挙げられる。トラックエッチングプロセスによって形成してよい好適な材料としては、限定はしないが、例えば、ポリカーボネート、及びポリエステルが挙げられる。延伸技術によって形成してよい好適な材料としては、限定はしないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、及びポリプロピレンが挙げられる。

【0056】

特定の実施形態では、多孔性ポリマー材料はエチレンクロロトリフルオロエチレン(ECTFE)を含む。有用なECTFE膜を、米国特許第4,623,670号(Mutoh et al.)、同第4,702,836号(Mutoh et al.)、同第6,559,192号(Maccone et al.)、同第7,247,238号(Mullette et al.)、及び国際出願PCT/US2009/067807(Mrozinski et al.)に従って調製してよい。好適なECTFE膜は、商品名PFC020-ECTFE 0.2UMで3M Company(St. Paul, MN)から市販されている。

【0057】

いくつかの実施形態では、多孔性ポリマー材料に好適なポリマーとしては、限定はしないが、例えば、脂肪族ポリウレタン、アクリル、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、エポキシポリマー、ポリスチレン、シリコン含有ポリマー、フッ素化ポリマー、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0058】

多孔質ガラスは、相分離したアルカリホウケイ酸塩ガラスを抽出する(例えば、酸性又は酸性とアルカリ性抽出の組み合わせ)ことにより形成された細孔を含むガラスである。狭い孔径分布内の、0.4~1000nmの孔径を有する多孔質ガラスを形成することができる。上述のように、好適な多孔質ガラスは、Corning Incorporated(Corning, NY)製のVYCORガラスである。

【0059】

図2を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品200は、構造部材20と、構造部材20と接触している流体(図示せず)と、流体と接触しているポリオキシメタレート錯体(図示せず)と、を含む。フォトクロミック物品200は、構造部材20の第1主面21上に配置された層22を更に含む。層22は酸素透過性で、通常はポリマー材料を含む。多くの場合、層は、潜在的な損傷を与える接触から少なくとも幾分かは構造部材表面を保護するために、又は流体若しくは流体溶媒の蒸発を最小化するために使用される。好適なポリマー材料としては、限定はしないが、例えば、二官能性(メタ)アクリレートモノマー、二官能性(メタ)アクリレートオリゴ

マー、及びこれらの混合物から選択される少なくとも2つの成分の組み合わせを含む無溶媒樹脂配合物が挙げられる。場合によっては、樹脂は、硬化後に材料に低弾性率（例えば25℃で 10^7 Pa）を与える、大部分の脂肪族ウレタンジアクリレートオリゴマーを含む。反対に樹脂は、硬化すると材料に高弾性率（例えば25℃で 10^8 Pa）を与える、大部分のビスフェノールAエトキシ化ジアクリレートを含んでよい。例えば、米国特許出願公開第2011/0262708号公報（Gaides et al.）を参照のこと。例えば、樹脂を多孔質フィルム上に塗布し、剥離ライナーを積層させることができる。続いてH-バルブを有するFusion Systems Model MC-6RQN（Fusion UV Systems（Gaithersburg, MD）から入手可能）を4回通過させる等により、硬化させる。ポリマー層の厚さは、125 µm未満、又は100 µm未満、又は80 µm未満、又は60 µm未満、又は40 µm未満、又は25 µm未満、又は更には15 µm未満、かつ、少なくとも1 µm、又は少なくとも2 µm、又は少なくとも5 µm、又は少なくとも10 µmであり得る。層に有用な、更なる酸素透過性材料は、多孔質ガラス、フルオロポリマー、ポリプロピレン、又はこれらの組み合わせを含む。フォトクロミック反応を進行させるため、酸素が酸素透過性材料を透過し、カウンターカチオンが会合しているポリオキソメタレートアニオン又はポリオキソメタレート誘導体アニオンの酸化還元反応に関与する。材料の酸素透過性が高いほど、フォトクロミック反応がより速く起こる可能性がある。

【0060】

図3を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品300は、構造部材30と、構造部材30と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキソメタレート錯体（図示せず）と、を含む。フォトクロミック物品300は、構造部材30の第1主面31上に配置された層32、及び構造部材30の第2主面33上に配置された透明基材34を更に含む。透明基材は、典型的には、ガラス、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）、又はこれらの組み合わせを含む。特定の実施形態では、構造部材は、フォトクロミック物品に十分な機械的結着性を与え、いくつかの実施形態では、透明基材がフォトクロミック物品内で使用される。層32は、概して、図2に関して上述したとおりである。

【0061】

図4を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品400は、構造部材40と、構造部材40と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキソメタレート錯体（図示せず）とを含む。フォトクロミック物品400は、構造部材40の主面43上に配置された透明基材44を更に含む。上記したように、透明基材は、典型的には、ガラス、ポリカーボネート、PET、PMMA、又はこれらの組み合わせを含む。

【0062】

図5を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品500は、構造部材50と、構造部材50と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキソメタレート錯体（図示せず）とを含む。フォトクロミック物品500は、構造部材50の主面53上に配置された接着剤56を更に含む。当業者は、好適な接着剤、限定はしないが、例えばホットメルト接着剤、熱活性化接着剤、又は感圧性接着剤を、主にフォトクロミック物品の所望の用途に応じて選定することができるであろう。

【0063】

例示的な好適である粘着性付与済みゴムホットメルト接着剤は、米国特許第4,125,665号、同第4,152,231号、及び同第4,756,337号にて開示されている。例示的な好適であるアクリルホットメルト接着剤は、米国特許第4,656,213号、及び同第5,804,610号にて開示されている。本開示のフォトクロミック物品への使用に好適なホットメルト接着剤として適用されてよい更なる例示的な接着剤は、

10

20

30

40

50

米国特許第8, 492, 486号、同第8, 202, 934号、及び同第7, 084, 209号にて開示されている。

【0064】

熱活性化接着剤は、室温で非粘着性であるが、高温で粘着性になり、基材に結合できるようになる。これらの接着剤は、通常、室温より高い T_g （ガラス転移温度）又は融点（ T_m ）を有する。温度が T_g 又は T_m より高いと、貯蔵弾性率は通常低下し、接着剤は粘着性になる。好適な熱活性化接着剤の例として、ポリアクリレートホットメルト接着剤、ポリビニルブチラール、エチレンビニルアセテート、アイオノマー、ポリオレフィン、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0065】

感圧性接着剤（PSA）組成物は、（1）強力かつ永久的粘着、（2）指圧以下の圧力での接着、（3）被着体への十分な保持力、及び（4）被着体から綺麗に取り外すことができる十分な凝集力を含む特性を有することが、当業者には周知である。PSAとして良好に機能することが見出されている材料は、必要な粘弾性特性を示し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力を所望のバランスでもたらしように設計及び処方されたポリマーである。特性について適正なバランスを得るのは、単純なプロセスではない。本発明中で有用な感圧性接着剤は、粘着性付与済み天然ゴム、合成ゴム、粘着性付与済みスチレンブロックコポリマー、ポリビニルエーテル、ポリアクリレート、ポリ α -オレフィン（poly- α -olefins）、及びシリコン樹脂を含む。本発明中で使用するのに好適である例示的な感圧性接着剤は、米国特許出願公開第2013/0337260号（Tapio et al.）、同第2013/0316076号（Sherman）、同第2012/0295025号（Sherman et al.）、同第2012/0100326号（Sherman et al.）、及び同第2009/0161058号（Sherman）に記載されている。

【0066】

依然として図5を参照すると、透明フォトクロミック物品500を対象物又は構造体へと接着する際に使用するのに先立って接着剤を保護するために、特定の実施形態では、ライナー58が構造部材50の反対側の接着剤56上へと配置される。別の言い方をすると、接着剤56は構造部材50とライナー58との間に配置される。剥離ライナーは、剥離ライナー材料のいかなる残留物も接着剤上又は接着剤中に実質的に移さない実施形態において、エンドユーザによって剥がされるときに、接着剤から綺麗に剥離する材料で形成されるか、あるいはそのような材料でコーティングされる。そのような剥離ライナーについては、当業者に周知であり、従来採用されてきた剥離ライナーのいずれか、例えばシリコンコーティングされた紙が、接着剤に対して好適に適用される。

【0067】

今、図6を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品600は、構造部材60と、構造部材60と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキシメタレート錯体（図示せず）と、を含む。フォトクロミック物品600は、構造部材60の第1主面61上に配置された層62、構造部材60の第2主面63上に配置された接着剤66、及び構造部材60の反対側の接着剤66上へと配置されたライナー68を更に含む。層62は、概して、図2に関して上述したとおりである。

【0068】

図7を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品700は、構造部材70と、構造部材70と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキシメタレート錯体（図示せず）と、を含む。フォトクロミック物品700は、構造部材70の第1主面73上に配置されたポリマーフィルム層77を更に含む。加えて、フォトクロミック物品は、構造部材70の反対側のポリマーフィルム層77上に配置された接着剤76と、ポリマーフィルム層77の反対側の接着剤76上に配置されたライナー78と、を含む。任意で、ポリマーフィルム層は、更なる機械的結着

性を構造部材に付与し、製造、輸送、及び／又は使用の間の、フォトクロミック物品への損傷を防ぐ。

【0069】

図8を参照すると、図7と同様に、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品800は、構造部材80と、構造部材80と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキシメタレート錯体（図示せず）と、を含む。フォトクロミック物品800は、また、構造部材80の第1主面81上に配置された層82を含む。透明なフォトクロミック物品800は、構造部材80の第2主面83上に配置されたポリマーフィルム層87を更に含む。加えて、フォトクロミック物品800は、構造部材80の反対側のポリマーフィルム層87上に配置された接着剤86と、ポリマーフィルム層87の反対側の接着剤86上に配置されたライナー88と、を含む。層82は、概して、図2に関して上述したとおりである。

10

【0070】

ポリマーフィルム層、及び／又はガラス等の透明基材等の基材を使用することに代えて（又は加えて）、透明物品は、フォトクロミック物品の構造部材の周辺部の少なくとも一部分周りにあるフレームを、任意に含む。図9を参照すると、フォトクロミック物品の概略上面図がもたらされる。フォトクロミック物品900は、構造部材90と、構造部材90と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキシメタレート錯体（図示せず）と、を含む。フォトクロミック物品900は、また、構造部材90の第1主面91上に取り付けたフレーム97を含む。フレームは、構造部材の主面を完全に覆うことを要せずに、フォトクロミック物品に機械的結着性を付与することができる。更に、フレームは、対象物又は構造体（例えば、建造物の窓等）に対するフォトクロミック物品の取り付け箇所とすることができる。

20

【0071】

図10を参照すると、フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。フォトクロミック物品1000は、構造部材100と、構造部材100と接触している流体（図示せず）と、流体と接触しているポリオキシメタレート錯体（図示せず）と、を含む。フォトクロミック物品1000は、構造部材100の第1主面103上に配置された第1の酸素透過性材料104と、構造部材の第2主面101に隣接して配置された第2の酸素透過性材料102と、を更に含む。図示した実施形態では、第2の酸素透過性材料102と構造部材100との間に大気108が配置される。上記したように、酸素透過性材料は、典型的には、多孔質ガラス、フルオロポリマー、ポリプロピレン、又はこれらの組み合わせを含む。あるいは、フォトクロミック物品1000は、構造部材100の第1主面103上に配置された酸素透過性ではない第1材料104と、構造部材の第2主面101に隣接して配置された酸素透過性ではない第2材料102と、を含む。このような実施形態では、酸素リッチ気体108が第2材料102と構造部材100との間に配置される。特定の実施形態では、このような透明なフォトクロミック物品は、複数の窓枠を有する（multi-pane）窓へと組み込まれる。

30

【0072】

構造部材が複数の空洞を含む場合、構造部材は、典型的には複数の内部空洞（例えば、ウェル、ポケット、領域等）、チャネルを含む少なくとも1つの空洞、又はこれらの組み合わせを含む。構造化表面領域を有する構造部材は、概して、突出形状及び貫入形状の組み合わせを含む。これらの形状のいくつかは、構造化表面領域上に配置された流体組成物を除去すること、保持すること、又は除去すること若しくは保持することの組み合わせを提供することが可能である。突出形状又は貫入形状の表面は、滑らか、部分的に滑らか、非平坦、又はこれらの組み合わせであり得る。形状は、ナノ複製、ミクロ複製、及びマクロ複製等であることができる。構造化表面領域は、ナノ複製、ミクロ複製、マクロ複製形状、及び米国特許第6,649,249号（Engle et al.）、及び米国特許第7,105,809号（Wood et al.）に同様に記載されているパターンを含むことができる。機械的型押用原板の表面構造形状を別の材料の表面に複製するための

40

50

1つの例示的な方法は、熱エンボス加工によるものである（米国特許第6,096,247号（U l s h e t a l . ）、米国特許第5,932,150号（L a c e y ）。熱エンボス加工した材料の調製に関し、フィルム形状の材料を用いて開始することが、都合がよく有用であることが多い。所望により、エンボス加工用のフィルムは、複数層を含むことができる（米国特許第6,737,170号（F i t c h e t a l . ）、及び米国特許第6,788,463号（M e r r i l l e t a l . ）。機械的型押用原板の表面構造をポリマーの表面に複製するための別の方法は、機械的型押用原板と接触させながらポリマーの流動性前駆体を硬化させることである。一般には、硬化ポリマーへの前駆体を、機械的型押用原板の上又は型の中に流し込んだ後、硬化することができる（米国特許第4,576,850号（M a r t e n s ）。従って、特定の実施形態において、構造部材は、エンボス加工されたポリマー、成型ポリマー又はこれらの組み合わせを含む。特定の実施形態では、構造部材はガラスを含む。いくつかの実施形態では、基材の構造化表面領域は、一定又は無秩序な形状を含むことができる。これらの形状は、構造化表面領域にわたって立体的に位置することができる。

10

【0073】

図11Aを参照すると、フォトクロミック物品の概略斜視図がもたらされる。フォトクロミック物品1100は、その第1主面111内に形成された複数の空洞112を含む構造部材110を含む。空洞は立方形状ウエルであるよう描かれているが、もちろん任意の考えられる形状であることができる。特定の実施形態では、構造部材が複数の内部空洞を含む場合、流体は少なくとも部分的に内部空洞の少なくとも一部を満たす。次に図11Bを参照すると、構造部材110と接触している流体9、及び流体と接触しているポリオキシメタレート錯体7を更に含む、図11Aの透明フォトクロミック物品の概略斜視図がもたらされる。流体9は少なくとも部分的に内部空洞112の少なくとも一部を満たす。

20

【0074】

図12を参照すると、フォトクロミック物品の概略斜視図がもたらされる。フォトクロミック物品1200は、その第1主面121内に形成された複数の空洞122を含む構造部材120を含む。フォトクロミック物品1200は、構造部材120の第1主面121上に配置された酸素透過性材料126を更に含む。上記したように、酸素透過性材料は、典型的には、多孔質ガラス、フルオロポリマー、ポリプロピレン、又はこれらの組み合わせを含む。

30

【0075】

特定の実施形態では、構造部材が複数の空洞を含む場合、空洞のうちの少なくとも1つはチャンネルであり、流体は少なくとも部分的にチャンネルを満たす。図13を参照すると、わずかに扁平化した頂点118'間にある広幅の平坦な谷間を有するチャンネル116'を含む構造部材1300の概略断面図が示される。本実施形態では、底面130はチャンネル側壁131の間を延びている。少なくとも1つのチャンネルを有する構造部材での、その他の好適なチャンネル、及び壁の構造は、当業者には明らかとなるであろう。少なくとも1つのチャンネルを含む実施形態では、好適な構造部材は、高い縦横比を有する複数の開口チャンネルを含む微細構造化表面を有するシート又はフィルムを含む（すなわち、チャンネル長は濡れたチャンネル外辺部によって分割される）。チャンネルは、所定のパターンから、高い忠実度で正確に複製され、典型的には、主面に沿って延びる一連の個々の開口毛細管チャンネルを形成する。シート、フィルム、又は管に複製されたマイクロチャンネル（microreplicated channels）は、好ましくは、実質的に各チャンネルの長さに沿って、更に好ましくは、チャンネル間で均一かつ規則的である。微細構造化チャンネルを有する好適なフィルムは、例えば、米国特許第5,514,120号（J o h n s t o n e t a l . ）、及び同第5,728,446号（J o h n s t o n e t a l . ）に記載されている。

40

【0076】

ほとんどの実施形態では、透明なフォトクロミック物品は、300nm～400nmの波長の光に少なくとも2分間曝した後、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%、又は少なくとも7%、又は少なくとも10%の透過率の差を呈する。

50

【0077】

透明なフォトクロミック物品は、少なくとも2%、又は少なくとも5%、又は少なくとも10%、又は少なくとも15%、又は少なくとも20%、又は少なくとも30%、又は少なくとも40%、又は少なくとも50%、又は少なくとも60%、又は少なくとも70%、又は少なくとも80%、又は少なくとも90%の光透過率を含む。透明なフォトクロミック物品は、100%以下、又は99%以下、又は98%以下、又は95%以下、又は92%以下、又は90%以下、又は85%以下、又は80%以下、又は75%以下、又は70%以下の光透過率を含む。

【0078】

特定の実施形態では、透明なフォトクロミック物品は、20%以下、又は15%以下、又は10%以下、又は8%以下、又は5%以下、又は更に2%以下のヘイズを含む。屈折率が類似している流体及び構造部材を選定することは、より光学的に透明であるフォトクロミック物品を提供することを助け、従って流体及び構造部材の屈折率が類似していない場合よりもヘイズが低下する。

【0079】

特定の実施形態では、流体は、150℃以上の沸点を有する溶媒、ポリアルキレンオキシド、イオン性液体、可塑剤又はこれらの組み合わせを含む。高沸点溶媒は、流体が物品から経時的に蒸発することを最小化する助けとなる。好適な高沸点溶媒としては、限定はしないが、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホラミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、又はこれらの組み合わせが挙げられる。好適なポリアルキレンオキシドは、600 g/mol以下、例えば、400 g/mol以下、又は200 g/mol以下等の分子量を有するポリエチレングリコールを含む。特定の実施形態では、流体は、架橋ポリアルキレンオキシドを含むゲル剤の成分である。

【0080】

流体と接触する際、典型的には、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部は、流体中に溶解しており、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部は、流体中に分散しており、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部は、構造部材へと固定されており、又はこれらの組み合わせである。有利には、ほとんどの実施形態では、流体は、ポリオキソメタレート錯体のフォトクロミック酸化還元反応に化学量論的に関与しない溶媒を含む。材料が、材料中に分散するポリオキソメタレートとのフォトクロミック酸化還元反応に、特に化学量論的に関与すると、流体が光分解する潜在的経路が作られ、材料全体にわたる物理的若しくは化学的一体性、又はその他の潜在的に重要な特性（例えば、光透過性）が失われる。本開示の組成物を使用してなされる方法（ポリオキソメタレート錯体をフォトクロミック酸化還元反応に関与しない溶媒を含む流体と接触させる）は、フォトクロミック酸化還元反応を流体へのその他の要求(demand)から切り離すことを含む。

【0081】

本開示の物品はまた、1種以上の従来型添加剤を含んでもよい。好ましい添加剤としては、粘着性付与剤、可塑剤、染料、抗酸化剤、及び紫外線安定剤が挙げられる。物品のフォトクロミック特性に影響を与えなければ、このような添加剤を使用することが可能である。

【0082】

ポリオキソメタレートアニオンは、Keggin構造を含むことが多い。Keggin構造は一般式 $[X M_{12} O_{40}]^{n-}$ [式中、Xはヘテロ原子であり、Mは骨格原子 (addenda atom) である。] を有する。Keggin構造は、ポリオキソメタレート錯体のうち、単離が最も容易であることが多い。代替的態様では、ポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体はWellss-Dawson構造を含む。Wellss-Dawson構造は、3つの八面体が欠損した、2つのKeggin欠損型フラグメントから構成されている。

【0083】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態では、ポリオキソメタレート錯体は、ポリオキソメタレートアニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含み、いくつかの実施形態では、ポリオキソメタレート錯体は、ポリオキソメタレート誘導体アニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。

【0084】

特定の実施形態では、ポリオキソメタレート錯体は、ポリオキソメタレートアニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含み、ポリオキソメタレートアニオンは、式 (I) のものである。



[式中、

XはCu、Zn、Co、Fe、B、Ga、Rh、Al、Cr、Mn、Ni、Ti、Zr、Si、Ge、P、As、Te、又はIから選択されるヘテロ原子であり、

xは0～30であり、

mは3～248であり、

nは(0 ≤ x < m + n)であるならば、0～m/2であり、

yは10～720であり、

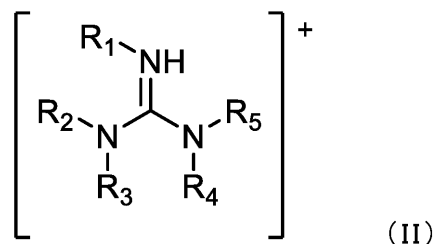
qは1～20であり、

M、及びM'は初期の遷移金属であり、独立してV、Nb、Ta、Mo又はWから選択され、

Oは酸素であり、

カウンターカチオンは、式 (II) のもの、式 (III) のもの、式 (IV) のもの、フェニルアラニンカチオン、アラニンカチオン、アルギニンカチオン、グリシンカチオン、ヒスチジンカチオン、プロリンカチオン、アニリンカチオン、N、N-ジメチルアミノピリジンカチオン、モルホリンカチオン、又はピペラジンカチオンの1種以上であり、

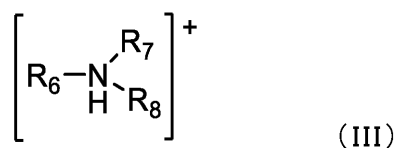
【化1】



式中、

R₁～R₅は、R₁～R₅の全てがHではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又はR₁～R₃は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、R₄及びR₅は、各々が結合しているNと一緒にって複素環を形成し、

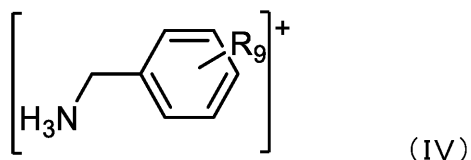
【化2】



式中、

R₆はH、アルキル基、アルキルアミン基、又は脂環式基であり、R₇はアルキル基又はアルキルアミン基であり、R₈はH又はアルキル基であり、

【化 3】



式中、 R_9 は $\text{C}\equiv\text{N}$ 、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基であり、更に、ポリオキソメタレート錯体は、任意に少なくとも 1 種の単原子 (monatomic) カウンターカチオンを含む。]

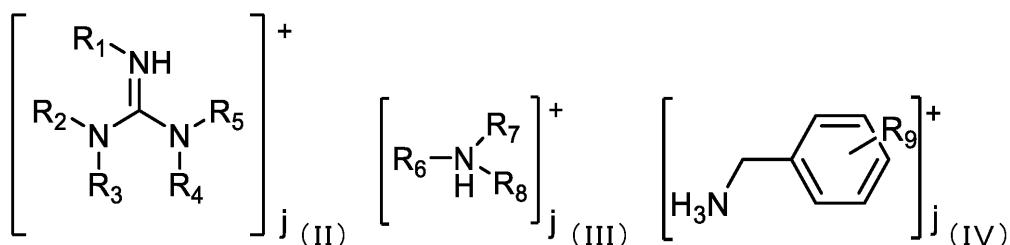
10

【0085】

特定の実施形態では、1 種以上の初期の遷移金属は、 W 又は Mo である、 M 又は M' を含む。初期の遷移金属原子の数 m は、3 ~ 248、例えば 3 ~ 18 である。ヘテロ原子 X がポリオキソメタレート中に存在する場合、典型的には、ケイ素 (Si)、ホウ素 (B)、亜リン酸 (phosphorous) (P)、又はゲルマニウム (Ge) である。酸素 (O) 原子の数、 y は 10 ~ 720、例えば 10 ~ 62 等である。ポリオキソメタレートアニオンの負電荷 q は、1 ~ 20、例えば 2 ~ 10 等である。典型的には、カウンターカチオンによって与えられる電荷数は、 POM アニオンの電荷 q と一致し、帯電していない錯体をもたらす。しかしながら、少なくとも 1 種の単原子カウンターカチオンを含む態様では、カウンターカチオンによって与えられる電荷数は、付随的に低下するであろう。特定の実施形態では、 POM アニオン及びカウンターカチオンの電荷は、ゼロになるようには加算されず、錯体は帯電するであろう。カウンターカチオンの数は変化し得、典型的には、1 ~ 20、又は 2 ~ 10 で、 j で表すことができる。例えば次のとおりである。

20

【化 4】



30

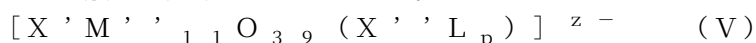
【0086】

いくつかの例示的なポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体は、限定はしないが、例えば、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 又はこれらの組み合わせを含む。

【0087】

特定の実施形態では、ポリオキソメタレート錯体は、ポリオキソメタレート誘導体アニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含み、ポリオキソメタレート誘導体アニオンは一般式 (V) のものである。

40



[式中、 X' は、 Si 、 B 、 P 、 Ge 、又は As から選択されるヘテロ原子であり、

z は 3 ~ 6 であり、

M' は、 W 、 Ta 、 Nb 、又は Mo であり、

X' は、ヘテロ原子、又は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 P 、 Ge 、 Ti 、 Sn 、若しくは As から選択されるヘテロ原子を含有する基であり、

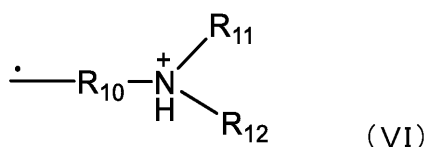
p は 1 ~ 2 であり、ここで X' が $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ である場合は、 p が 2、かつ 1 つの L は各 Si 原子へと結合しており、

L は式 (IV) のもの、アルキルアミン基、アルキルグアニジン基、脂環式基、脂肪族

50

基、又はアリール基であり、

【化 5】



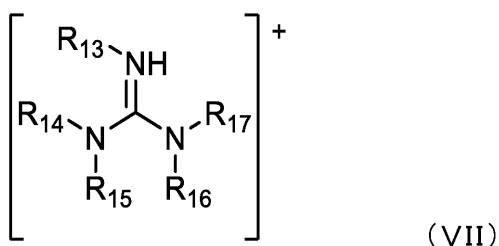
式中、

R_{10} は、アルキレン基であり、 R_{11} 及び R_{12} は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキルアミン基、アミド基、イミン基、複素環基、アリール基、又は脂環式基から独立して選択され、

10

カウンターカチオンは、式 (VII) のもの、式 (VIII) のもの、式 (IX) のもの、フェニルアラニンカチオン、アラニンカチオン、アルギニンカチオン、グリシンカチオン、ヒスチジンカチオン、プロリンカチオン、アニリンカチオン、N, N-ジメチルアミノピリジンカチオン、モルホリンカチオン、ピペラジンカチオン、又は単原子カチオンのうちの 1 種以上である。ただしカウンターカチオンが単原子カチオンである場合、L はアルキルアミン基又はアルキルグアニジン基であり、

【化 6】



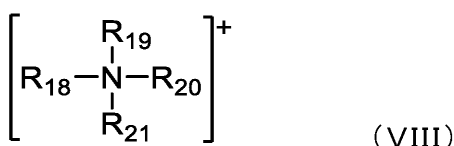
20

式中、

$R_{13} \sim R_{17}$ は、 $R_{13} \sim R_{17}$ の全てが H ではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は $R_{13} \sim R_{15}$ は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、 R_{16} 及び R_{17} は、各々が結合している N と一緒になって複素環を形成し、

30

【化 7】

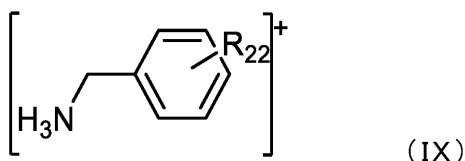


式中、

R_{18} は、H、アルキル基、アルキルアミン基、又は脂環式基であり、 R_{19} は、アルキル基又はアルキルアミン基であり、 R_{20} 及び R_{21} は、H、及びアルキル基から独立して選択され、

40

【化 8】



式中、 R_{22} は $C \equiv N$ 、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である。ただし、L が脂環式基、脂肪族基、又はアリール基である場合、カウンターカチオ

50

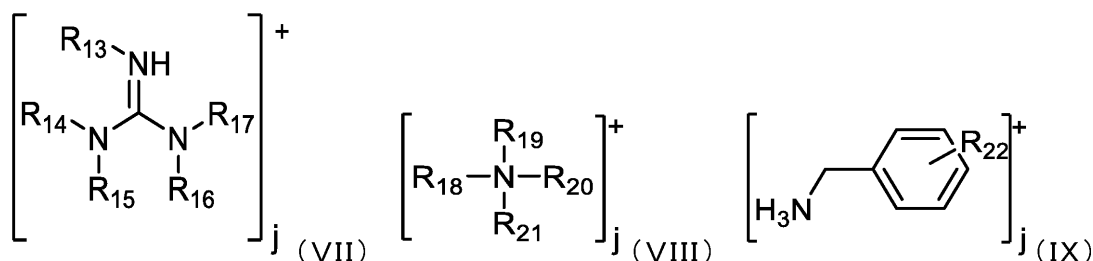
ンはプロトン化したアミン基を含み、Lは炭素原子を介してX' 'に結合している。]

【0088】

1種以上の初期の遷移金属は、タングステン(W)、タンタル(Ta)、ニオブウム(Nb)、又はモリブデン(Mo)である、M' 'を任意に含む。ヘテロ原子X' 'は、典型的にはケイ素(Si)、ホウ素(B)、亜リン酸(phosphorous)(P)、ゲルマニウム(Ge)、又はヒ素(As)である。特定の実施形態では、X' 'は、Si-O-Si、P、Ge、チタン(Ti)、スズ(Sn)、又はAsである。ポリオキソメタレート誘導体アニオンの負電荷zは、3~6、例えば3、4又は5等である。典型的には、カウンターカチオンによって与えられる電荷数は、POM誘導体アニオンの電荷zと一致し、帯電していない錯体をもたらす。しかしながら、少なくとも1種の単原子カウンターカチオン(cationic)を含む態様では、カウンターカチオンによって与えられる電荷数は、付随的に低下するであろう。特定の実施形態では、POM誘導体アニオン及びカウンターカチオンの電荷は、ゼロになるようには加算されず、錯体は帯電するであろう。カウンターカチオンの数は変化し得、典型的には3~6で、jで表すことができる。例えば、次のとおりである。

10

【化9】



20

【0089】

有利には、X' 'に結合した有機基を包含することは、更にポリマー中のPOMの安定性を高め得る。1つの特定の態様では、X' 'はSi-O-Siであり、Lはプロピルアミンであり、カチオンは $[CH_3NHCH_2NH_2]^+$ であり、zは3であり、X' 'はPである。別の態様では、X' 'はSi-O-Siであり、Lはブチルであり、カチオンは $[CH_3NHCNH_2NH_2]^+$ であり、zは4であり、X' 'はSiである。

【0090】

欠損型ポリオキソメタレート誘導体の特定の態様では、 R_{11} 及び R_{12} は、各々Hであり、 R_{10} はアルキレン基であり、任意で初期の遷移金属MはWである。

30

【0091】

特定の態様では、Lはプロピルグアニジン塩酸塩であり、カチオンはテトラブチルアンモニウムであり、zは3であり、X' 'はSi-O-Siであり、X' 'はPである。別の態様では、Lはプロピルグアニジン塩酸塩であり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X' 'はSiである。更なる態様では、Lはプロピルアミンであり、カチオンはテトラブチルアンモニウムであり、zは3であり、X' 'はSi-O-Siであり、X' 'はPである。更なる態様では、Lはブチルアミンであり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X' 'はSiである。なお更なる態様では、LはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルであり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X' 'はSiである。更に別の態様では、Lはブチルであり、カチオンはメチルグアニジニウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X' 'はSiである。更なる特定の態様では、Lはプロピルアミンであり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X' 'はSiである。カウンターカチオンが単原子カチオンである場合、ナトリウム、カリウム、及びリチウムから選択されることが好ましい。

40

【0092】

特定の実施形態では、POM粒子は物品の一部のみに含有され、フォトクロミズムをフォトクロミック物品の1つ以上選択領域に付与する。物品全体にわたる均一なフォトクロ

50

ミック特性を最大化させるために、POM・カウンターカチオン錯体（すなわちポリオキソメタレート・カウンターカチオン錯体）を、好ましくは構造部材に均一に分散させる。

【0093】

物品へと付与するポリオキソメタレート錯体の比率（あるいは、言い方を変えれば濃度又は量）は、特定の量が好ましいが、特に制限されない。物品は、少なくとも5重量%のPOM・カウンターカチオン錯体、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、少なくとも20重量%、又は更には少なくとも25重量%のPOM錯体を含む。物品は、30重量%以下のPOM錯体、40重量%以下、50重量%以下、60重量%以下、70重量%以下、又は80重量%以下、あるいは90重量%以下のPOM錯体を含む。例えば、物品は、5重量%～90重量%のPOM錯体、又は10重量%～50重量%のPOM錯体、あるいは15重量%～30重量%のPOM錯体を含む。物品中のPOM錯体の量が少なすぎる場合は、物品は十分なフォトクロミズムを呈さないであろう。物品中のPOM錯体の量が多すぎる場合は、POM錯体の大型結晶が沈殿するか、流体の流動性が妨げられる。

10

【0094】

POM錯体粒子は、溶解したPOMクラスターから以下のようにして得ることができる。POMアニオン又はPOM誘導体アニオン及びカウンターカチオンを含有する溶液を乾燥（例えば、蒸発、噴霧乾燥、凍結乾燥）させ、続いて固体残留物を粉碎若しくは分散させるか、あるいは、POMアニオン又はPOM誘導体アニオン及びカウンターカチオンを含有する溶液を沈殿又は結晶化させ、得られる固体を濾過により回収する。カウンターカチオンの選択により、POM錯体のフォトクロミック活性を決定することに加えて、POM錯体の所与の流体での最終的な溶解度を決定することができる。本明細書にて開示した物品は、1種類のPOM錯体のみを含有するのではなく、むしろ、少なくとも1種、2種、3種、4種、5種若しくは6種、又は更に多種の、異なる化学式のPOM錯体を含む。POM錯体は、従来技術に記載されており、当業者に既知である方法に従って製造することができる。POM錯体の製造方法の例を、下記の実施例セクションに示す。

20

【0095】

特定の実施形態では、好適なPOMアニオン分子の大きさは、約0.5～約5nmであり、分子量は、約800～約10,000g/molである。この範囲内の分子の大きさは、特に、高度に半透明である材料を提供するのに、有益であり得る。POM錯体粒子の好適な粒径範囲は、約5nm～約50μm、約7.5nm～約25μm、又は約10nm～10μmである。典型的には、POM錯体粒子の密度範囲は、約1g/cm³～約5g/cm³、又は約1.5g/cm³～約2.5g/cm³である。POM錯体粒子の形状は、特に限定されず、例えば、円筒形状、プレートレット状、球状、長楕円状、偏球状、針状、多面体状、又は不規則状であることができる。

30

【0096】

多くの実施形態では、透明なフォトクロミック物品は、窓、フィルム、補正レンズ、ディスプレイカバー層、窓ガラス（glazing）、デカル、ステッカー、入れ墨、カード、ラベル、情報表示、バナー、又はこれらの組み合わせから選択される。

【0097】

上記のように、第1の態様に関連する開示はまた、例えば、好適な材料、構成成分、構造等に関して、下記第2、第3、及び第4の態様に関連する。

40

【0098】

第2の態様では、本開示は、フォトクロミック物品を形成する方法を提供する。該方法は、流体を支持構造体で支持しながら、ポリオキソメタレート錯体を流体内に分散させることを含む。ポリオキソメタレートは、ポリオキソメタレートアニオン又はポリオキソメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。

【0099】

特定の実施形態では、構造部材は多孔性材料を含み、流体を構造部材と接触するように配置することは、流体を多孔性ポリマー材料へと染み込ませる（例えば、吸収させる）ことと、を含む。特定の実施形態では、構造部材は複数の空洞を含み、少なくとも1つの空

50

洞はチャンネルであり、流体を構造部材と接触するように配置することは、少なくとも部分的に該チャンネルを満たすことを含む。特定の実施形態では、構造部材は複数の内部空洞を含み、流体を構造部材と接触するように配置することは、内部空洞の少なくとも一部を、少なくとも部分的に流体で満たすことを含む。

【0100】

実施形態のいずれかでは、該方法は任意に、酸素透過性材料を構造部材上に配置すること、透明基材を構造部材の主面へと取り付けること、層を構造部材の主面へ貼り付けること、接着剤を構造部材の主面へと付着させること、ポリマーフィルム層を構造部材の主面へと取り付けること、フレームを構造部材の主面へと取り付けること、又はこれらの任意の組み合わせを更に含む。「構造部材の主面へ取り付けること（又は付着させること）」は、特定の実施形態では、必ずしも直接的に取り付ける（又はコーティングする等）ということではなく、取り付けた材料と構造部材の間に、任意でその他の材料の1つ以上の層が存在すると理解すべきである。

10

【0101】

第3の態様では、本開示は、フォトクロミック物品の光透過率を変化させる方法を提供する。該方法は、フォトクロミック物品を提供することと、該フォトクロミック物品を、該物品が、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%の透過率の差を呈するよう、300nm~400nmの波長の光に、少なくとも2分間曝すことと、を含む。フォトクロミック物品は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しているポリオキシメタレート錯体と、を含む。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。多孔性材料構造部材は、多孔性材料、複数の空洞、又はその両方を含む。該物品はフォトクロミックである。光透過率を変化させる方法は、光が、フォトクロミック物品の一方の主面から、対向するフォトクロミック物品の主面へと通り抜ける用途に対して特に有用である。

20

【0102】

特定の実施形態では、露光時間は、少なくとも4分間、又は少なくとも5分間、又は少なくとも6分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも12分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間である。典型的には、該方法は、物品が、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%の透過率の差を呈するよう、少なくとも4分間、露光を中止することを更に含む。露光を中止する時間は、任意に、少なくとも5分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間、又は少なくとも90分間である。更に、いくつかの実施形態では、該方法は、フォトクロミック物品を露光することとフォトクロミック物品への露光を中止することを繰り返すことを更に含む、該繰り返すことは、フォトクロミック物品を露光することと、フォトクロミック物品への露光を中止することの各々の少なくとも2サイクル、及び露光することと露光を中止することを交互に行うことを更に含む。有利には、フォトクロミック物品は、少なくとも20サイクル、又は少なくとも50サイクル、又は少なくとも100サイクル、又は少なくとも250サイクル、又は少なくとも500サイクル、又は少なくとも1,000サイクルの各サイクル後、多くの場合、透過率の差を呈する。透過率の差は、サイクル中に、経時的に、徐々に低下し得るが、最低サイクル数の間は、少なくとも特定のパーセンテージのままである。

30

40

【0103】

第4の態様では、本開示は、フォトクロミック物品の光反射率を変化させる方法を提供する。該方法は、フォトクロミック物品を提供することと、該フォトクロミック物品を、物品の表面上での反射が、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%の反射率の差を呈するよう、300nm~400nmの波長の光に少なくとも2分間曝すことと、を含む。フォトクロミック物品は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と

50

、該流体と接触しているポリオキシメタレート錯体と、を含む。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。構造部材としては、多孔性ポリマー材料、複数の空洞、又はその両方を含む。該物品はフォトクロミックである。光反射率を変化させる方法は、ラベル、インジケータ、図画、及び衣料品等の用途に対して特に有用である。

【0104】

特定の実施形態では、露光時間は、少なくとも4分間、又は少なくとも5分間、又は少なくとも6分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも12分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間である。典型的には、該方法は、該物品が、少なくとも2%、又は少なくとも5%の反射率の差を呈するよう、少なくとも4分間、露光を中止することを更に含む。露光を中止する時間は、任意に、少なくとも5分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間、又は少なくとも90分間である。

10

【0105】

更に、いくつかの実施形態では、該方法は、フォトクロミック物品を露光することとフォトクロミック物品への露光を中止することを繰り返すことを更に含み、該繰り返すことは、フォトクロミック物品を露光することと、フォトクロミック物品への露光を中止することの各々の少なくとも2サイクル、及び露光することと露光を中止することを交互に行うことを更に含む。有利には、特定の実施形態では、少なくとも20サイクル、又は少なくとも50サイクル、又は少なくとも100サイクル、又は少なくとも250サイクル、又は少なくとも500サイクル、又は少なくとも1,000サイクルの各サイクル後、フォトクロミック物品は反射率の差を呈する。

20

【0106】

第5の態様では、本開示は、反射性のフォトクロミック物品、例えば、拡散反射性のフォトクロミック物品を提供する。該物品は、構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しているポリオキシメタレート錯体と、を含む。ポリオキシメタレート錯体は、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む。構造部材、及び該構造部材と接触している流体は、反射性、例えば、拡散反射性であってよい。あるいは、該物品は反射層、例えば、拡散反射層を更に含む。

30

【0107】

任意で、反射性フォトクロミックは、不透明（すなわち、透明ではない）であり、例えば、可視光透過率が2%未満、1%未満、0.5%未満、又は更には0.1%未満である。（例えば拡散）反射性フォトクロミック物品は、少なくとも2%、少なくとも5%、少なくとも10%、少なくとも15%、少なくとも20%、少なくとも25%、少なくとも30%、2%~99%、5%~90%、10%~75%、15%~60%、又は25%~50%である、可視光反射率のダイナミックレンジを呈してよい。有色の（暗色化した）状態では、反射性フォトクロミック物品は、例えば、0%~75%、1%~50%、又は5%~25%である（例えば、拡散）反射率を有してもよい。非有色の（漂白した）状態では、反射性フォトクロミック物品は、例えば、25%~99%、50%~95%、又は75%~90%である（例えば、拡散）反射率を有してもよい。

40

【0108】

図14を参照すると、反射性フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。反射性フォトクロミック物品1400は、物品100、200、300、400、500、600、700、800、900、1100、1200、又は1300のいずれかに記載の、フォトクロミック層140を含む。物品は反射層141を更に含む。反射層141は拡散反射性であってよい。有用な反射層141の例としては、紙、着色フィルム又はコーテ

50

ィング材、及び多孔質フィルム又はコーティング材が挙げられる。物品1400は、透明であっても不透明であってもよく、例えば、2%未満、1%未満、0.5%未満、又は更には0.1%未満の可視光透過率を有する不透明であってもよい。フォトクロミック層140は、反射層141に隣接していてもよいし、反射層141から隔離されていてもよく、例えば、空気又は材料、好ましくは透明材料によって、隔離されていてもよい。

【0109】

図15を参照すると、反射性フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。反射性フォトクロミック物品1500は、物品100、200、300、400、500、600、700、800、900、1100、1200、又は1300のいずれかに記載の、フォトクロミック層150を含む。物品は反射層151を更に含む。反射層151は拡散反射性であってよい。有用な反射層151の例としては、紙、着色フィルム又はコーティング材、及び多孔質フィルム又はコーティング材が挙げられる。物品1500は、透明であっても不透明であってもよく、例えば、2%未満、1%未満、0.5%未満、又は更には0.1%未満の可視光透過率を有する不透明であってもよい。フォトクロミック層150は、反射層151に隣接していてもよいし、反射層151から隔離されていてもよく、例えば、空気又は材料、好ましくは透明材料によって、隔離されていてもよい。物品1500は図画152を含む。図画は、パターン状（単数又は複数）の、1種以上の黒色、灰色、又は有色インクを含んでよい。図15は、フォトクロミック層150と反射層151の間に配置した図画を示す。あるいは、フォトクロミック層は、図画と反射層の間に配置してもよい。あるいは、反射層と図画を、単一の層として一体化してよい。図画パターンの例としては、多角形、非多角形状、又は1つ以上の、英数字、数、商標、ロゴ、公印若しくは画像等のその他のしるしが挙げられる。

【0110】

図16を参照すると、反射性フォトクロミック物品の概略断面図がもたらされる。反射性フォトクロミック物品1600は、物品100、200、300、400、500、600、700、800、900、1100、1200、又は1300のいずれかに記載の、パターン化されたフォトクロミック層160を含む。物品は反射層161を更に含む。反射層161は拡散反射性であってよい。有用な反射層161の例としては、紙、着色フィルム又はコーティング材、及び多孔質フィルム又はコーティング材が挙げられる。物品1600は、透明であっても不透明であってもよく、例えば、2%未満、1%未満、0.5%未満、又は更には0.1%未満の可視光透過率を有する不透明であってもよい。フォトクロミック層160は、反射層161に隣接していてもよいし、反射層161から隔離されていてもよく、例えば、空気又は材料、好ましくは透明材料によって、隔離されていてもよい。物品1600は、パターン化されたフォトクロミック層160を含む。パターンとしては、例えば、多角形、非多角形状、又は1つ以上の、英数字、数、商標、ロゴ、公印若しくは画像等のその他のしるしを挙げることができる。

【0111】

例示的な実施形態

【0112】

実施形態1は、フォトクロミック物品であって、
多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、
該構造部材と接触している流体と、

ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキシメタレート錯体と、を含み、ポリオキシメタレート錯体は流体と接触し、該物品はフォトクロミックである、フォトクロミック物品である。

【0113】

実施形態2は、ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に溶解又は分散している、実施形態1に記載のフォトクロミック物品である。

【0114】

実施形態 3 は、ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部が、構造部材に結合している、実施形態 1 に記載のフォトクロミック物品である。

【0115】

実施形態 4 は、300nm～400nmの波長の光に少なくとも2分間曝した後、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%、又は少なくとも7%、又は少なくとも10%の透過率の差を呈する、実施形態1～3のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0116】

実施形態 5 は、少なくとも2%の光透過率を含む、実施形態1～4のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

10

【0117】

実施形態 6 は、少なくとも5%の光透過率を含む、実施形態1～5のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0118】

実施形態 7 は、90%以下の光透過率を含む、実施形態1～6のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0119】

実施形態 8 は、70%以下の光透過率を含む、実施形態1～7のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0120】

20

実施形態 9 は、300nm～400nmの波長の光に少なくとも2分間曝した後、少なくとも2%、又は少なくとも5%、又は少なくとも7%、又は少なくとも10%の反射率の差を呈する、実施形態1～3のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0121】

実施形態 10 は、50%～10%の光透過率を含む、実施形態9に記載のフォトクロミック物品である。

【0122】

実施形態 11 は、10%～2%の光透過率を含む、実施形態9又は10に記載のフォトクロミック物品である。

【0123】

30

実施形態 12 は、ポリオキシメタレート錯体が、構造部材上で、ロゴ、商標、画像、少なくとも1つの英数字、しるし（単数）、又は複数のしるしから選択される図画の形状にパターン化されている、実施形態9～11のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0124】

実施形態 13 は、20%以下のヘイズを含む、実施形態1～12のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0125】

実施形態 14 は、5%以下のヘイズを含む、実施形態1～13のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

40

【0126】

実施形態 15 は、構造部材が多孔性ポリマー材料を含む、実施形態1～14のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0127】

実施形態 16 は、多孔性ポリマー材料が、マイクロポーラスフィルム、メソポーラスフィルム、マクロポーラスフィルム、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態15に記載のフォトクロミック物品である。

【0128】

実施形態 17 は、多孔性ポリマー材料が、脂肪族ポリウレタン、アクリル、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、エポキシポリマー、ポリスチレン、シリコン含有ポリマ

50

一、フッ素化ポリマー、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 15 又は 16 に記載のフォトクロミック物品である。

【0129】

実施形態 18 は、構造部材が複数の空洞を含み、空洞のうちの少なくとも 1 つはチャンネルであり、流体は少なくとも部分的にチャンネルを満たす、実施形態 1 ～ 14 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0130】

実施形態 19 は、構造部材が複数の内部空洞を含み、流体は少なくとも部分的に内部空洞の少なくとも一部を満たす、実施形態 18 に記載のフォトクロミック物品である。

【0131】

実施形態 20 は、構造部材がエンボス加工されたポリマー、成型ポリマー又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 18 又は 19 に記載のフォトクロミック物品である。

【0132】

実施形態 21 は、構造部材の第 1 主面上に配置された透明基材を更に含み、透明基材は、ガラス、ポリカーボネート、PET、PMMA、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 1 ～ 20 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0133】

実施形態 22 は、構造部材の第 2 主面上に配置された、酸素透過性材料を含む層を更に含む、実施形態 1 ～ 21 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0134】

実施形態 23 は、構造部材の第 1 主面又は第 2 主面に取り付けたフレームを更に含む、実施形態 1 ～ 22 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0135】

実施形態 24 は、流体が、150℃以上の沸点を有する溶媒、ポリアルキレンオキシド、イオン性液体、可塑剤又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 1 ～ 23 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0136】

実施形態 25 は、ポリアルキレンオキシドが、600 g/mol 以下の分子量を有するポリエチレングリコールを含む、実施形態 24 に記載のフォトクロミック物品である。

【0137】

実施形態 26 は、流体が、N，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホラミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、又はこれらの組み合わせから選択される高沸点溶媒を含む、実施形態 24 又は 25 に記載のフォトクロミック物品である。

【0138】

実施形態 27 は、流体が架橋ポリアルキレンオキシドを含むゲル剤の成分である、実施形態 24 に記載のフォトクロミック物品である。

【0139】

実施形態 28 は、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に溶解している、実施形態 1 ～ 27 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0140】

実施形態 29 は、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に分散している、実施形態 1 ～ 27 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0141】

実施形態 30 は、流体が、ポリオキソメタレート錯体のフォトクロミック酸化還元反応に化学量論的に関与しない溶媒を含む、実施形態 1 ～ 29 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0142】

実施形態 31 は、窓、フィルム、補正レンズ、ディスプレイカバー層、窓ガラス (glazing)、デカル、ステッカー、入れ墨、カード、ラベル、情報表示、バナー、又はこれ

10

20

30

40

50

らの組み合わせから選択される、実施形態 1～30 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0143】

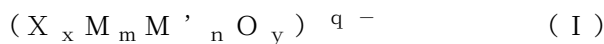
実施形態 32 は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレートアニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、実施形態 1～31 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0144】

実施形態 33 は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレート誘導体アニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、実施形態 1～31 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0145】

実施形態 34 は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレートアニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含み、ポリオキソメタレートアニオンは、式 (I) のものである、実施形態 1～32 のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。



[式中、

X は Cu、Zn、Co、Fe、B、Ga、Rh、Al、Cr、Mn、Ni、Ti、Zr、Si、Ge、P、As、Te、又は I から選択されるヘテロ原子であり、

x は 0～30 であり、

m は 3～248 であり、

n は ($0 \leq x < m+n$) であるならば、 $0 \sim m/2$ であり、

y は 10～720 であり、

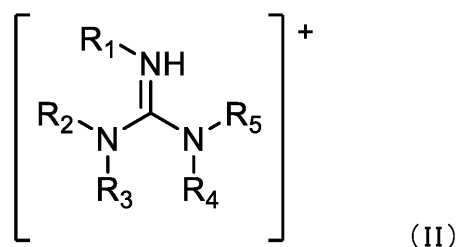
q は 1～20 であり、

M、及び M' は初期の遷移金属であり、独立して V、Nb、Ta、Mo 又は W から選択され、

O は酸素であり、

カウンターカチオンは、式 (II) のもの、式 (III) のもの、式 (IV) のもの、フェニルアラニンカチオン、アラニンカチオン、アルギニンカチオン、グリシンカチオン、ヒスチジンカチオン、プロリンカチオン、アニリンカチオン、N、N-ジメチルアミノピリジンカチオン、モルホリンカチオン、又はピペラジンカチオンの 1 種以上であり、

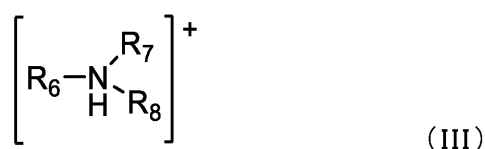
【化 10】



式中、

$R_1 \sim R_5$ は、 $R_1 \sim R_5$ の全てが H ではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は $R_1 \sim R_3$ は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、 R_4 及び R_5 は、各々が結合している N と一緒になって複素環を形成し、

【化 11】



10

20

30

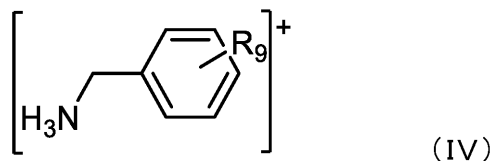
40

50

式中、

R_6 はH、アルキル基、アルキルアミン基、又は脂環式基であり、 R_7 はアルキル基又はアルキルアミン基であり、 R_8 はH又はアルキル基であり、

【化12】



10

式中、 R_9 は $\text{C}\equiv\text{N}$ 、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基であり、更に

ポリオキシメタレート錯体は、任意に少なくとも1種の単原子カウンターカチオンを含む。]

【0146】

実施形態35は、ポリオキシメタレートアニオンがKeggin構造のものを含む、実施形態1～32のいずれか、又は34に記載のフォトクロミック物品である。

【0147】

実施形態36は、ポリオキシメタレートアニオンがWells-Dawson構造のものを含む、実施形態1～32のいずれか、又は34に記載のフォトクロミック物品である。

20

【0148】

実施形態37は、M又はM'がW又はMoである、実施形態34～36のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0149】

実施形態38は、M又はM'がWである、実施形態34～37のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0150】

実施形態39は、Xが、Si、B、P、又はGeである、実施形態34～38のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

30

【0151】

実施形態40は、XがSiである、実施形態34～39のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0152】

実施形態41は、XがBである、実施形態34～39のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0153】

実施形態42は、XがPである、実施形態34～39のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0154】

実施形態43は、XがGeである、実施形態34～39のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

40

【0155】

実施形態44は、mが3～18である、実施形態34～43のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0156】

実施形態45は、yが10～62である、実施形態34～44のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0157】

実施形態46は、qが2～10である、実施形態34～45のいずれかに記載のフォト

50

クロミック物品である。

【0158】

実施形態47は、ポリオキソメタレート錯体が、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $((\text{CH}_3)_2\text{NCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 又はこれらの組み合わせを含む、実施形態1～32又は34～38のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0159】

実施形態48は、ポリオキソメタレート錯体が、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_5[\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]$ 、 $(\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 又はこれらの組み合わせを含む、実施形態1～32又は34～38のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0160】

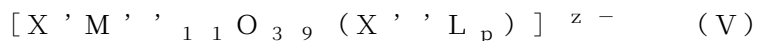
実施形態49は、ポリオキソメタレート錯体が $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を含む、実施形態1～32又は34～38のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0161】

実施形態50は、ポリオキソメタレート錯体が $((\text{CH}_3)_2\text{NCNH}_2\text{NH}_2)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を含む、実施形態1～32又は34～38のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0162】

実施形態51は、ポリオキソメタレート錯体がポリオキソメタレート誘導体アニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含み、ポリオキソメタレート誘導体アニオンは一般式(V)のものである、実施形態1～31のいずれか、又は33に記載のフォトクロミック物品である。



[式中、X'は、Si、B、P、Ge、又はAsから選択されるヘテロ原子であり、

zは3～6であり、

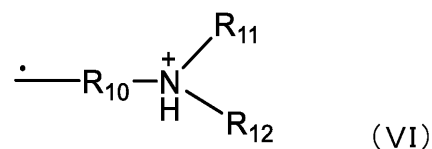
M'は、W、Ta、Nb、又はMoであり、

X'は、ヘテロ原子、又はSi-O-Si、P、Ge、Ti、Sn、若しくはAsから選択されるヘテロ原子を含有する基であり、

pは1～2であり、ここでX'がSi-O-Siである場合は、pが2、かつ1つのLは各Si原子へと結合しており、

Lは式(IV)のもの、アルキルアミン基、アルキルグアニジン基、脂環式基、脂肪族基、又はアリール基であり、

【化13】



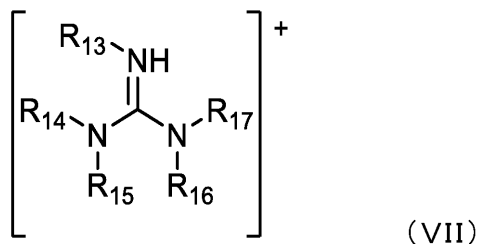
式中、

R₁₀は、アルキレン基であり、R₁₁及びR₁₂は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキルアミン基、アミド基、イミン基、複素環基、アリール基、又は脂環式基から独立して選択され、

カウンターカチオンは、式(VII)のもの、式(VIII)のもの、式(IX)のもの、フェニルアラニンカチオン、アラニンカチオン、アルギニンカチオン、グリシンカチオン、ヒスチジンカチオン、プロリンカチオン、アニリンカチオン、N,N-ジメチルアミノピリジンカチオン、モルホリンカチオン、ピペラジンカチオン、又は単原子カチオン

のうちの１種以上である。ただしカウンターカチオンが単原子カチオンである場合、Lはアルキルアミン基又はアルキルグアニジン基であり、

【化１４】

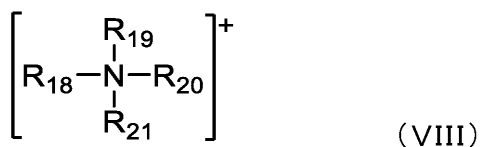


10

式中、

R₁₃～R₁₇は、R₁₃～R₁₇の全てがHではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又はR₁₃～R₁₅は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、R₁₆及びR₁₇は、各々が結合しているNと一緒になって複素環を形成し、

【化１５】

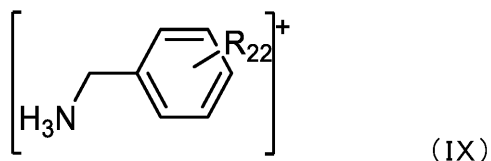


20

式中、

R₁₈はH、アルキル基、アルキルアミン基、又は脂環式基であり、R₁₉はアルキル基又はアルキルアミン基であり、R₂₀及びR₂₁はH、及びアルキル基から独立して選択され、

【化１６】



30

式中、R₂₂はC≡N、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である。

ただし、Lが脂環式基、脂肪族基、又はアリール基である場合、カウンターカチオンはプロトン化したアミン基を含み、Lは炭素原子を介してX'に結合している。]

【０１６３】

実施形態５２は、pが２である、実施形態５１に記載のフォトクロミック物品である。

【０１６４】

実施形態５３は、M'がW又はMoである、実施形態５１又は５２に記載のフォトクロミック物品である。

【０１６５】

実施形態５４は、M'がWである、実施形態５１～５３のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【０１６６】

実施形態５５は、X'が、Si、B、P、又はGeである、実施形態５１～５４のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【０１６７】

実施形態５６は、X'がSiである、実施形態５１～５５のいずれかに記載のフォトク

50

ロミック物品である。

【0168】

実施形態57は、X'がBである、実施形態51～55のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0169】

実施形態58は、X'がPである、実施形態51～55のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0170】

実施形態59は、X'がGeである、実施形態51～55のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

10

【0171】

実施形態60は、X''がSi-O-Si、P、Ge、Ti、Sn、及びAsから選択される、実施形態51～59のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0172】

実施形態61は、X''がSi-O-Siである、実施形態51～60のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0173】

実施形態62は、X''がPである、実施形態51～60のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0174】

20

実施形態63は、X''がGeである、実施形態51～60のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0175】

実施形態64は、X''はTiである、実施形態51～60のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0176】

実施形態65は、X''はSnである、実施形態51～60のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0177】

実施形態66は、X''はAsである、実施形態51～60のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

30

【0178】

実施形態67は、zが3である、実施形態51～66のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0179】

実施形態68は、zが4である、実施形態51～66のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0180】

実施形態69は、zが5である、実施形態51～66のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

40

【0181】

実施形態70は、Lはプロピルグアニジン塩酸塩であり、カチオンはテトラブチルアンモニウムであり、zは3であり、X''はSi-O-Siであり、X'はPである、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0182】

実施形態71は、Lはプロピルグアニジン塩酸塩であり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X''はSi-O-Siであり、X'はSiである、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトリソミック物品である。

【0183】

実施形態72は、Lはプロピルアミンであり、カチオンはテトラブチルアンモニウムで

50

あり、 z は3であり、 X'' は $Si-O-Si$ であり、 X' はPである、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0184】

実施形態73は、 L はブチルアミンであり、カチオンはカリウムであり、 z は4であり、 X'' は $Si-O-Si$ であり、 X' は Si である、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0185】

実施形態74は、 L が $N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル$ であり、カチオンはカリウムであり、 z は4であり、 X'' は $Si-O-Si$ であり、 X' は Si である、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

10

【0186】

実施形態75は、 L がブチルであり、カチオンはメチルグアニジニウムであり、 z は4であり、 X'' は $Si-O-Si$ であり、 X' は Si である、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0187】

実施形態76は、 L がプロピルアミンであり、カチオンはカリウムであり、 z は4であり、 X'' は $Si-O-Si$ であり、 X' は Si である、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0188】

実施形態77は、 L はプロピルアミンであり、カチオンは $[CH_3NHCNH_2NH_2]^+$ であり、 z は3であり、 X' はPである、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

20

【0189】

実施形態78は、 L はブチルであり、カチオンは $[CH_3NHCNH_2NH_2]^+$ であり、 z は4であり、 X' は Si である、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

【0190】

実施形態79は、カチオンが、ナトリウム、カリウム、及びリチウムから選択される単原子カチオンである、実施形態51～54のいずれかに記載のフォトクロミック物品である。

30

【0191】

実施形態80は、フォトクロミック物品を形成する方法であって、

ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキシメタレート錯体を流体中に分散させることと、

流体を、多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と接触するように配置することと、を含む、

該物品はフォトクロミックである、方法である。

【0192】

実施形態81は、構造部材が多孔性ポリマー材料を含み、流体を構造部材と接触するように配置することは、流体を多孔性ポリマー材料へと染み込ませることを含む、実施形態80に記載の方法である。

40

【0193】

実施形態82は、多孔性ポリマー材料が、マイクロポーラスフィルム、メソポーラスフィルム、マクロポーラスフィルム、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態81に記載の方法である。

【0194】

実施形態83は、多孔性ポリマー材料が、脂肪族ポリウレタン、アクリル、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、エポキシポリマー、ポリスチレン、シリコーン含有ポリマー、フッ素化ポリマー、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態81又は82に記載の

50

方法である。

【0195】

実施形態84は、構造部材が複数の空洞を含み、少なくとも1つの空洞はチャンネルであり、流体を構造部材と接触するように配置することは、少なくとも部分的に該チャンネルを満たすことを含む、実施形態80～83のいずれかに記載の方法である。

【0196】

実施形態85は、構造部材が複数の内部空洞を含み、流体を構造部材と接触するように配置することは、内部空洞の少なくとも一部を、少なくとも部分的に流体で満たすことを含む、実施形態80に記載の方法である。

【0197】

実施形態86は、構造部材がエンボス加工されたポリマー、成型ポリマー又はこれらの組み合わせを含む、実施形態84又は85に記載の方法である。

【0198】

実施形態87は、透明基材を構造部材上に配置することを更に含み、透明基材は、ガラス、ポリカーボネート、PET、PMMA、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態80～86のいずれかに記載の方法である。

【0199】

実施形態88は、酸素透過性材料を含む層を構造部材の第2主面へ貼り付けることを更に含む、実施形態80～87のいずれかに記載の方法である。

【0200】

実施形態89は、フレームを構造部材の第1主面又は第2主面へと取り付けることを更に含む、実施形態80～88のいずれかに記載の方法である。

【0201】

実施形態90は、流体が、150℃以上の沸点を有する溶媒、ポリアルキレンオキシド、イオン性液体、可塑剤又はこれらの組み合わせを含む、実施形態80～89のいずれかに記載の方法である。

【0202】

実施形態91は、流体がポリアルキレングリコールを含む実施形態90に記載の方法である。

【0203】

実施形態92は、ポリアルキレンオキシドが、600 g/mol以下の分子量を有するポリエチレングリコールを含む、実施形態91に記載の方法である。

【0204】

実施形態93は、流体が、N，N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホラミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、又はこれらの組み合わせから選択される高沸点溶媒を含む、実施形態90に記載の方法である。

【0205】

実施形態94は、流体が架橋ポリアルキレンオキシドを含むゲル剤の成分である、実施形態90に記載の方法である。

【0206】

実施形態95は、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に溶解している、実施形態80～94のいずれかに記載の方法である。

【0207】

実施形態96は、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に分散している、実施形態80～94のいずれかに記載の方法である。

【0208】

実施形態97は、流体が、ポリオキソメタレート錯体のフォトリソミック酸化還元反応に化学量論的に関与しない溶媒を含む、実施形態80～96のいずれかに記載の方法である。

10

20

30

40

50

【0209】

実施形態98は、物品が、窓、フィルム、補正レンズ、ディスプレイカバー層、窓ガラス (glazing)、デカール、ステッカー、入れ墨、カード、ラベル、情報表示、バナー、又はこれらの組み合わせから選択される、実施形態80～97のいずれかに記載の方法である。

【0210】

実施形態99は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレートアニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、実施形態80～98のいずれかに記載の方法である。

【0211】

実施形態100は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレート誘導体アニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、実施形態80～98のいずれかに記載の方法である。

【0212】

実施形態101は、フォトクロミック物品の光透過率を変化させる方法であって、多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しており、ポリオキソメタレートアニオン又はポリオキソメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキソメタレート錯体と、を含むフォトクロミック物品を提供することと、

該フォトクロミック物品を、該物品が、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%の透過率の差を呈するよう、300nm～400nmの波長の光に少なくとも2分間曝すことと、を含む、方法である。

【0213】

実施形態102は、露光時間が、少なくとも4分間、又は少なくとも5分間、又は少なくとも6分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも12分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間である、実施形態101に記載の方法である。

【0214】

実施形態103は、物品が、少なくとも1%、又は少なくとも2%、又は少なくとも5%の透過率の差を呈するよう、少なくとも4分間、露光を中止することを更に含む、実施形態101又は実施形態102に記載の方法である。

【0215】

実施形態104は、露光を中止する時間が、少なくとも5分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間、又は少なくとも90分間である、実施形態103に記載の方法である。

【0216】

実施形態105は、フォトクロミック物品を露光することとフォトクロミック物品への露光を中止することを繰り返すことを更に含み、該繰り返すことは、フォトクロミック物品を露光することと、フォトクロミック物品への露光を中止することの各々の少なくとも2サイクル、及び露光することと露光を中止することを交互に行うことを更に含む、実施形態103又は104に記載の方法である。

【0217】

実施形態106は、フォトクロミック物品が、少なくとも20サイクル、又は少なくとも50サイクル、又は少なくとも100サイクル、又は少なくとも250サイクル、又は少なくとも500サイクル、又は少なくとも1,000サイクルの各サイクル後、透過率の差を呈する、実施形態105に記載の方法である。

【0218】

実施形態107は、フォトクロミック物品の光反射率を変化させる方法であって、

多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、該構造部材と接触している流体と、該流体と接触しており、ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキシメタレート錯体と、を含む、フォトクロミック物品を提供することと、

該フォトクロミック物品を、該物品の反射光が、少なくとも2%、又は少なくとも5%の反射率の差を呈するよう、300nm～400nmの波長の光に少なくとも2分間曝すことと、を含む、方法である。

【0219】

実施形態108は、露光時間が、少なくとも4分間、又は少なくとも5分間、又は少なくとも6分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも12分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間である、実施形態107に記載の方法である。

10

【0220】

実施形態109は、物品が、少なくとも2%、又は少なくとも5%の反射率の差を呈するよう、少なくとも4分間、露光を中止することを更に含む、実施形態107又は108に記載の方法である。

【0221】

実施形態110は、露光を中止する時間が、少なくとも5分間、又は少なくとも8分間、又は少なくとも10分間、又は少なくとも15分間、又は少なくとも20分間、又は少なくとも30分間、又は少なくとも45分間、又は少なくとも60分間、又は少なくとも90分間である、実施形態109に記載の方法である。

20

【0222】

実施形態111は、フォトクロミック物品を露光することとフォトクロミック物品への露光を中止することを繰り返すことを更に含み、該繰り返すことは、フォトクロミック物品を露光することと、フォトクロミック物品への露光を中止することの各々の少なくとも2サイクル、及び露光することと露光を中止することを交互に行うことを更に含む、実施形態109又は110に記載の方法である。

【0223】

実施形態112は、フォトクロミック物品が、少なくとも20サイクル、又は少なくとも50サイクル、又は少なくとも100サイクル、又は少なくとも250サイクル、又は少なくとも500サイクル、又は少なくとも1,000サイクルの各サイクル後、反射率の差を呈する、実施形態111に記載の方法である。

30

【0224】

実施形態113は、ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に溶解又は分散している、実施形態101～112のいずれかに記載の方法である。

【0225】

実施形態114は、ポリオキシメタレート錯体の少なくとも一部が、構造部材に固定されている、実施形態101～112のいずれかに記載の方法である。

【0226】

実施形態115は、フォトクロミック物品が、少なくとも2%の光透過率を含む、実施形態101～104、113、又は114のいずれかに記載の方法である。

40

【0227】

実施形態116は、フォトクロミック物品が、少なくとも5%の光透過率を含む、実施形態101～104、又は113～115のいずれかに記載の方法である。

【0228】

実施形態117は、フォトクロミック物品が、90%以下の光透過率を含む、実施形態101～104、又は113～116のいずれかに記載の方法である。

【0229】

実施形態118は、フォトクロミック物品が、70%以下の光透過率を含む、実施形態

50

101～104、又は113～117のいずれかに記載の方法である。

【0230】

実施形態119は、フォトクロミック物品が、50%～10%の光透過率を含む、実施形態118に記載の方法である。

【0231】

実施形態120は、フォトクロミック物品が、10%～2%の光透過率を含む、実施形態118又は119に記載の方法である。

【0232】

実施形態121は、ポリオキソメタレート錯体が、構造部材上で、ロゴ、商標、画像、少なくとも1つの英数字、しるし（単数）、又は複数のしるしから選択される図画の形状にパターン化されている、実施形態101～120のいずれかに記載の方法である。

10

【0233】

実施形態122は、フォトクロミック物品が、20%以下のヘイズを含む、実施形態101～104、又は113～121のいずれかに記載の方法である。

【0234】

実施形態123は、フォトクロミック物品が、5%以下のヘイズを含む、実施形態101～104、又は113～123のいずれかに記載の方法である。

【0235】

実施形態124は、構造部材が多孔性ポリマー材料を含む、実施形態101～124のいずれかに記載の方法である。

20

【0236】

実施形態125は、多孔性ポリマー材料が、マイクロポーラスフィルム、メソポーラスフィルム、マクロポーラスフィルム、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態124に記載の方法である。

【0237】

実施形態126は、多孔性ポリマー材料が、脂肪族ポリウレタン、アクリル、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、エポキシポリマー、ポリスチレン、シリコーン含有ポリマー、フッ素化ポリマー、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態124又は125に記載の方法である。

【0238】

実施形態127は、構造部材が複数の空洞を含み、空洞のうちの少なくとも1つはチャンネルであり、流体は少なくとも部分的にチャンネルを満たす、実施形態101～123のいずれかに記載の方法である。

30

【0239】

実施形態128は、構造部材が複数の内部空洞を含み、流体は少なくとも部分的に内部空洞の少なくとも一部を満たす、実施形態127に記載の方法である。

【0240】

実施形態129は、構造部材がエンボス加工されたポリマー、成型ポリマー又はこれらの組み合わせを含む、実施形態127又は128に記載の方法である。

【0241】

実施形態130は、構造部材の第1主面上に配置された透明基材を更に含み、透明基材は、ガラス、ポリカーボネート、PET、PPMA、又はこれらの組み合わせを含む、実施形態101～129のいずれかに記載の方法である。

40

【0242】

実施形態131は、構造部材の第2主面上に配置された、酸素透過性材料を含む層を更に含む、実施形態101～130のいずれかに記載の方法である。

【0243】

実施形態132は、構造部材の第1主面又は第2主面へと取り付けられたフレームを更に含む、実施形態101～131のいずれかに記載の方法である。

【0244】

50

実施形態 133 は、流体が、150℃以上の沸点を有する溶媒、ポリアルキレンオキシド、イオン性液体、可塑剤又はこれらの組み合わせを含む、実施形態 101～132 のいずれかに記載の方法である。

【0245】

実施形態 134 は、ポリアルキレンオキシドが、600 g/mol 以下の分子量を有するポリエチレングリコールを含む、実施形態 133 に記載の方法である。

【0246】

実施形態 135 は、流体が、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホラミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、又はこれらの組み合わせから選択される高沸点溶媒を含む、実施形態 133 又は 134 に記載の方法である。

10

【0247】

実施形態 136 は、流体が架橋ポリアルキレンオキシドを含むゲル剤の成分である、実施形態 133 に記載の方法である。

【0248】

実施形態 137 は、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に溶解している、実施形態 101～136 のいずれかに記載の方法である。

【0249】

実施形態 138 は、ポリオキソメタレート錯体の少なくとも一部が、流体中に分散している、実施形態 101～136 のいずれかに記載の方法である。

20

【0250】

実施形態 139 は、流体が、ポリオキソメタレート錯体のフォトクロミック酸化還元反応に化学量論的に関与しない溶媒を含む、実施形態 101～138 のいずれかに記載の方法である。

【0251】

実施形態 140 は、窓、フィルム、補正レンズ、ディスプレイカバー層、窓ガラス (glazing)、デカル、ステッカー、入れ墨、カード、ラベル、情報表示、バナー、又はこれらの組み合わせから選択される、実施形態 101～139 のいずれかに記載の方法である。

【0252】

30

実施形態 141 は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレートアニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、実施形態 101～140 のいずれかに記載の方法である。

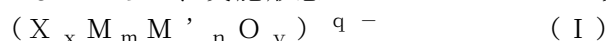
【0253】

実施形態 142 は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレート誘導体アニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、実施形態 101～140 のいずれかに記載の方法である。

【0254】

実施形態 143 は、ポリオキソメタレート錯体が、ポリオキソメタレートアニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含み、ポリオキソメタレートアニオンは、式 (I) のものである、実施形態 101～141 のいずれかに記載の方法である。

40



[式中、

XはCu、Zn、Co、Fe、B、Ga、Rh、Al、Cr、Mn、Ni、Ti、Zr、Si、Ge、P、As、Te、又はIから選択されるヘテロ原子であり、

xは0～30であり、

mは3～248であり、

nは(0 ≤ x < m+n)であるならば、0～m/2であり、

yは10～720であり、

qは1～20であり、

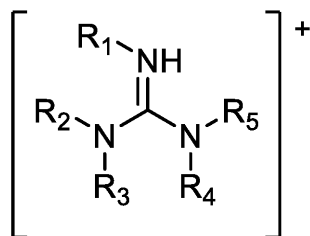
50

M、及びM'は初期の遷移金属であり、独立してV、Nb、Ta、Mo又はWから選択され、

Oは酸素であり、

カウンターカチオンは、式(II)のもの、式(III)のもの、式(IV)のもの、フェニルアラニンカチオン、アラニンカチオン、アルギニンカチオン、グリシンカチオン、ヒスチジンカチオン、プロリンカチオン、アニリンカチオン、N,N-ジメチルアミノピリジンカチオン、モルホリンカチオン、又はピペラジンカチオンの1種以上であり、

【化17】



(II)

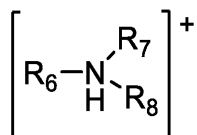
10

式中、

R₁～R₅は、R₁～R₅の全てがHではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又はR₁～R₃は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、R₄及びR₅は、各々が結合しているNと一緒になって複素環を形成し、

20

【化18】



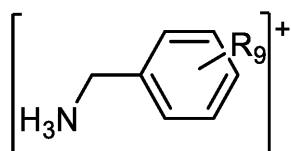
(III)

式中、

R₆はH、アルキル基、アルキルアミン基、又は脂環式基であり、R₇はアルキル基又はアルキルアミン基であり、R₈はH又はアルキル基であり、

30

【化19】



(IV)

式中、R₉はC≡N、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基であり、更に

ポリオキソメタレート錯体は、任意に少なくとも1種の単原子カウンターカチオンを含む。]

40

【0255】

実施形態144は、ポリオキソメタレートアニオンがKeggin構造のものを含む、実施形態101～141のいずれか、又は143に記載の方法である。

【0256】

実施形態145は、ポリオキソメタレートアニオンがWells-Dawson構造のものを含む、実施形態101～141のいずれか、又は143に記載の方法である。

【0257】

実施形態146は、M又はM'がW又はMoである、実施形態143又は144に記載の方法である。

50

【0258】

実施形態147は、M又はM'がWである、実施形態143～145のいずれかに記載の方法である。

【0259】

実施形態148は、Xが、Si、B、P、又はGeである、実施形態143～147のいずれかに記載の方法である。

【0260】

実施形態149は、Xが、Siである、実施形態143～148のいずれかに記載の方法である。

【0261】

実施形態150は、Xが、Bである、実施形態143～148のいずれかに記載の方法である。

【0262】

実施形態151は、Xが、Pである、実施形態143～148のいずれかに記載の方法である。

【0263】

実施形態152は、Xが、Geである、実施形態143～148のいずれかに記載の方法である。

【0264】

実施形態153は、mが3～18である、実施形態143～152のいずれかに記載の方法である。

【0265】

実施形態154は、yが10～62である、実施形態143～153のいずれかに記載の方法である。

【0266】

実施形態155は、qが2～10である、実施形態143～154のいずれかに記載の方法である。

【0267】

実施形態156は、ポリオキソメタレート錯体が、 $(CH_3NHCNH_2NH_2)_3[PW_{12}O_{40}]$ 、 $(CH_3CH_2NHCNH_2NH_2)_3[PW_{12}O_{40}]$ 、 $((CH_3)_2NCNH_2NH_2)_3[PW_{12}O_{40}]$ 、 $(CH_3NHCNH_2NH_2)_5[BW_{12}O_{40}]$ 、 $(CH_3NHCNH_2NH_2)_4[SiW_{12}O_{40}]$ 又はこれらの組み合わせを含む、実施形態101～141又は143～147のいずれかに記載の方法である。

【0268】

実施形態157は、ポリオキソメタレート錯体が、 $(CH_3NHCNH_2NH_2)_3[PW_{12}O_{40}]$ 、 $(CH_3NHCNH_2NH_2)_5[BW_{12}O_{40}]$ 、 $(CH_3NHCNH_2NH_2)_4[SiW_{12}O_{40}]$ 又はこれらの組み合わせを含む、実施形態101～141又は143～147のいずれかに記載の方法である。

【0269】

実施形態158は、ポリオキソメタレート錯体が $(CH_3CH_2NHCNH_2NH_2)_3[PW_{12}O_{40}]$ を含む、実施形態101～141又は143～147のいずれかに記載の方法である。

【0270】

実施形態159は、ポリオキソメタレート錯体が $((CH_3)_2NCNH_2NH_2)_3[PW_{12}O_{40}]$ を含む、実施形態101～141又は143～147のいずれかに記載の方法である。

【0271】

実施形態160は、ポリオキソメタレート錯体がポリオキソメタレート誘導体アニオンと錯体を形成しているカウンターカチオンを含み、ポリオキソメタレート誘導体アニオン

10

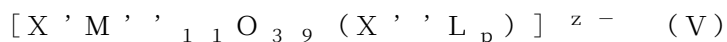
20

30

40

50

は一般式 (V) のものである、実施形態 101～140 のいずれか、又は 142 に記載の方法である。



[式中、X' は Si、B、P、Ge、又は As から選択されるヘテロ原子であり、

z は 3～6 であり、

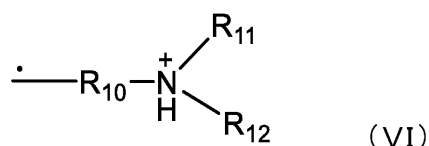
M' ' は、W、Ta、Nb、又は Mo であり、

X' ' は、ヘテロ原子、又は Si-O-Si、P、Ge、Ti、Sn、若しくは As から選択されるヘテロ原子を含有する基であり、

p は 1～2 であり、ここで X' ' が Si-O-Si である場合は、p が 2、かつ 1 つの L は各 Si 原子へと結合しており、

L は式 (IV) のもの、アルキルアミン基、アルキルグアニジン基、脂環式基、脂肪族基、又はアリール基であり、

【化 20】

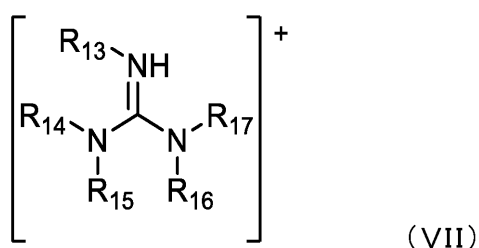


式中、

R₁₀ は、アルキレン基であり、R₁₁ 及び R₁₂ は、H、アルキル基、アルケニル基、アルキルアミン基、アミド基、イミン基、複素環基、アリール基、又は脂環式基から独立して選択され、

カウンターカチオンは、式 (VII) のもの、式 (VIII) のもの、式 (IX) のもの、フェニルアラニンカチオン、アラニンカチオン、アルギニンカチオン、グリシンカチオン、ヒスチジンカチオン、プロリンカチオン、アニリンカチオン、N、N-ジメチルアミノピリジンカチオン、モルホリンカチオン、ピペラジンカチオン、又は単原子カチオンのうちの 1 種以上である。ただしカウンターカチオンが単原子カチオンである場合、L はアルキルアミン基又はアルキルグアニジン基であり、

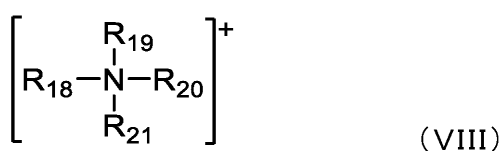
【化 21】



式中、

R₁₃～R₁₇ は、R₁₃～R₁₇ の全てが H ではないという条件で、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、又は R₁₃～R₁₅ は、H、アルキル基、脂環式基、アルケニル基、及びアリール基から独立して選択され、R₁₆ 及び R₁₇ は、N 各々が結合している N と一緒になって複素環を形成し、

【化 22】



式中、

R₁₈ は H、アルキル基、アルキルアミン基、又は脂環式基であり、R₁₉ はアルキル

10

20

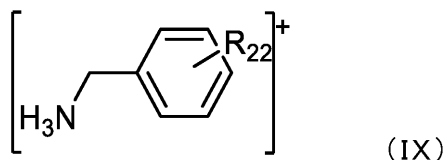
30

40

50

基又はアルキルアミン基であり、 R_{20} 及び R_{21} はH、及びアルキル基から独立して選択され、

【化23】



式中、 R_{22} は $C \equiv N$ 、アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基である。 10

ただし、Lが脂環式基、脂肪族基、又はアリール基である場合、カウンターカチオンはプロトン化したアミン基を含み、Lは炭素原子を介して X'' に結合している。]

【0272】

実施形態161は、pが2である、実施形態160に記載の方法である。

【0273】

実施形態162は、 M'' がW又はMoである、実施形態160又は実施形態161に記載の方法である。

【0274】

実施形態163は、 M'' がWである、実施形態160～162のいずれかに記載の方法である。 20

【0275】

実施形態164は、 X' が、Si、B、P、又はGeである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0276】

実施形態165は、 X' が、Siである、実施形態160～164のいずれかに記載の方法である。

【0277】

実施形態166は、 X' が、Bである、実施形態160～164のいずれかに記載の方法である。 30

【0278】

実施形態167は、 X' が、Pである、実施形態160～164のいずれかに記載の方法である。

【0279】

実施形態168は、 X' が、Geである、実施形態160～164のいずれかに記載の方法である。

【0280】

実施形態169は、 X'' がSi-O-Si、P、Ge、Ti、Sn、及びAsから選択される、実施形態160～168のいずれかに記載の方法である。

【0281】

実施形態170は、 X'' が、Si-O-Siである、実施形態160～169のいずれかに記載の方法である。 40

【0282】

実施形態171は、 X'' が、Pである、実施形態160～169のいずれかに記載の方法である。

【0283】

実施形態172は、 X'' が、Geである、実施形態160～169のいずれかに記載の方法である。

【0284】

実施形態173は、 X'' が、Tiである、実施形態160～169のいずれかに記載 50

の方法である。

【0285】

実施形態174は、X' 'が、Snである、実施形態160～169のいずれかに記載の方法である。

【0286】

実施形態175は、X' 'が、Asである、実施形態160～169のいずれかに記載の方法である。

【0287】

実施形態176は、zが3である、実施形態160～175のいずれかに記載の方法である。

10

【0288】

実施形態177は、zが4である、実施形態160～175のいずれかに記載の方法である。

【0289】

実施形態178は、zが5である、実施形態160～175のいずれかに記載の方法である。

【0290】

実施形態179は、Lはプロピルグアニジン塩酸塩であり、カチオンはテトラブチルアンモニウムであり、zは3であり、X' 'はSi-O-Siであり、X'はPである、実施形態160～175のいずれかに記載の方法である。

20

【0291】

実施形態180は、Lはプロピルグアニジン塩酸塩であり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X'はSiである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0292】

実施形態181は、Lはプロピルアミンであり、カチオンはテトラブチルアンモニウムであり、zは3であり、X' 'はSi-O-Siであり、X'はPである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0293】

実施形態182は、Lはブチルアミンであり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X'はSiである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

30

【0294】

実施形態183は、LがN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルであり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X'はSiである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0295】

実施形態184は、Lはブチルであり、カチオンはメチルグアニジニウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X'はSiである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

40

【0296】

実施形態185は、Lはプロピルアミンであり、カチオンはカリウムであり、zは4であり、X' 'はSi-O-Siであり、X'はSiである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0297】

実施形態186は、Lはプロピルアミンであり、カチオンは $[\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2]^+$ であり、zは3であり、X'はPである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0298】

実施形態187は、Lはブチルであり、カチオンは $[\text{CH}_3\text{NHCNH}_2\text{NH}_2]^+$ で

50

あり、 z は4であり、 X' はSiである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0299】

実施形態188は、カチオンが、ナトリウム、カリウム、及びリチウムから選択される単原子カチオンである、実施形態160～163のいずれかに記載の方法である。

【0300】

実施形態189は、反射性フォトクロミック物品であって、

【0301】

多孔性材料、複数の空洞、又はこれらの組み合わせを含む構造部材と、

【0302】

該構造部材と接触している流体と、

【0303】

ポリオキシメタレートアニオン又はポリオキシメタレート誘導体アニオンのいずれかと錯体を形成しているカウンターカチオンを含む、ポリオキシメタレート錯体と、を含み、ポリオキシメタレート錯体は流体と接触しており、該物品はフォトクロミックであり、該物品は2%未満の光透過率を有する、反射性フォトクロミック物品である。

【0304】

実施形態190は、拡散反射性である、実施形態189に記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0305】

実施形態191は、1%未満の光透過率を有する、実施形態189又は190に記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0306】

実施形態192は、0.5%未満の光透過率を有する、実施形態189～191のいずれかに記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0307】

実施形態193は、少なくとも2%である、可視光反射率のダイナミックレンジを呈する、実施形態189～192のいずれかに記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0308】

実施形態194は、有色状態で0%～75%の反射率を有する、実施形態189～193のいずれかに記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0309】

実施形態195は、無色状態で25%～99%の反射率を有する、実施形態189～194のいずれかに記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0310】

実施形態196は、反射層を更に含む、実施形態189～195のいずれかに記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0311】

実施形態197は、反射層が拡散性反射層を含む、実施形態196に記載の反射性物品である。

【0312】

実施形態198は、構造部材と反射層との間に配置された図画を更に含む、実施形態196又は197に記載の反射性フォトクロミック物品である。

【0313】

実施形態199は、構造部材が反射層上に配置されているパターン化された構造部材を含む、実施形態196～198のいずれかに記載の反射性フォトクロミック物品である。

【実施例】

【0314】

これらの実施例は、例示を目的とするに過ぎず、添付の特許請求の範囲を過度に限定することを意図しない。本開示の広い範囲に記載する数値範囲、及びパラメータは、近似値

10

20

30

40

50

であるが、特定の実施例に記載される数値は、可能な限り正確に報告される。しかし、いずれの数値も、それらの対応する試験測定値においてに見出される標準偏差から必然的に生じる、特定の誤差を本質的に含む。少なくとも、また特許請求の範囲への均等論の適用を制限しようとするものではないが、各数値パラメータは少なくとも、報告された有効数字の桁数を考慮し、通常の端数処理法を適用することによって、解釈されるべきである。

【0315】

材料の概要

特に指示のない限り、実施例、及び本明細書の残りの部分における全ての部、割合、比率等は、重量による。

【0316】

【表1】

表1. 材料

材料	供給業者	供給業者所在地
リンタンゲステン酸	Alfa Aesar	Ward Hill, MA
1-メチルグアニジン塩酸塩	TCI	日本国、東京
N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒	Alfa Aesar	Ward Hill, MA
ヘキサメチルホスホラミド(HMPA)溶媒	TCI America	Portland, OR
1-メチル-2-ピロリジノン(NMP)溶媒	Alfa Aesar	Ward Hill, MA
Nalco 2327コロイダルシリカ分散体	Nalco Co.	Naperville, IL
SILQUEST A-174 silane	GE Advanced Materials	Wilton, CT
SILQUEST A-1230 silane	GE Advanced Materials	Wilton, CT
1-メトキシ-2-プロパノール溶媒	Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
SR444ペンタエリスリトールトリアクリレート	Sartomer Company	Exton, PA
IRGACURE 184光開始剤	Ciba Specialty Chemicals	Tarrytown, NY
イソプロピルアルコール溶媒	Aldrich Chemical	Milwaukee, WI
1,6-ヘキサジオールジアクリレートモノマー	Alfa Aesar	Ward Hill, MA
2-ブタノン(MEK)溶媒	Avantor Performance Materials, Inc.	Center Valley, PA
IRGACURE 819光開始剤	Ciba Specialty Chemicals	Tarrytown, NY
PARALOID B-44 MMAコポリマー	Dow Chemical Co.	Midland, MI
SCOTCHライナーつき両面テープ	3M	St. Paul, MN
0.45 μ mの疎水性ポリプロピレン膜構造部材	3M	St. Paul, MN
0.2 μ mのエチレンクロトリフルオロエチレン膜構造部材	3M	St. Paul, MN
チャンネルフィルム構造部材	3M	St. Paul, MN

【0317】

実施例1～18：

ナノサイズの空隙が設けられたフィルムの製作：配合物を以下のとおりに作製した。冷却管及び温度計を装着した2リットル(L)の三口フラスコ内で、309グラム(g)のNalco 2327(固形分40重量%)、及び300gの1-メトキシ-2-プロパノールを、高速攪拌下で、共に混合した。その後、9.5gのSilquest A-174、及び19.0gのSilquest A-1230を添加し、続いて混合物を10分間攪拌した。混合物を、加熱マントルを使用して80℃にて1時間加熱し、次に400gの更なる1-メトキシ-2-プロパノールを添加した。反応を16時間、80℃で維持した。得られた溶液を、室温まで冷却した。水/1-メトキシ-2-プロパノール(約700g)溶媒の大部分を、60℃の水浴を有するロータリーエバポレーターを使用して除去し、48.7重量%のA-174/A1230で改質した20nmシリカの透明な1-メトキシ-2-プロパノール中の分散液を得た。最終的に、63.4gのA-174/A1230シリカ溶液(上の改質したもの)、20.5gのSR444、1.32gの光開始剤IRGACURE 184、及び87.1gのイソプロピルアルコールを攪拌することで共に混合し、均質のコーティング溶液を作り上げた。

【0318】

コーティング溶液を以下のとおり塗布した。溶液を5.4立方センチメートル/分(cc/分)の速度でシリンジから、8インチ(20.3cm)幅の広幅スロットタイプのコーティングダイへと送り出した。スロットコーティングダイによって、20.3cm幅のコーティングを、5フィート/分(152cm/分)で移動する、2ミル(50.8マイ

クロメートル)のPET基材へと均一に分布させた。コーティング後、基材をエンクロージャ(enclosure)に通し、その後、紫外線を通過させるための石英窓を含む、UV LED重合装置へと導入した。こうして、コーティングを重合させた。

【0319】

本ステップで使用するUV-LEDバンクは、2つの水冷ヒートシンク上の8インチ×8インチ(20.3cm×20.3cm)の領域を覆う、ダウンウェブ16×クロスウェブ22(16 downweb by 22 crossweb)の、352個のLEDからなる矩形アレイで構成されていた。公称波長395nmで稼働する、各LED(Cree, Inc. (Durham NC)から入手可能)を45V、10A(0.108J/cm²)で動作させた。アレイを、基材から約2.54cmの距離を置いて硬化チャンバの石英窓の上に配置した。UV LED硬化チャンバに、下流のガス導入装置から46.7L/分(100立方フィート/時間)の窒素を供給し、チャンバ内はおよそ150ppmの酸素濃度となった。

10

【0320】

UV LED重合の後、コーティングを、150°F(65.6°C)で稼働するオープンへと移した。次に、Hバルブを有する構成の、Fusion Systems Model I300P(Fusion UV Systems (Gaithersburg, MD)から入手可能)を用いて、コーティングを後硬化した。UVチャンバを酸素がおよそ50ppmになるまで窒素で不活性化した。

【0321】

12-タングストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩の合成:20ミリリットル(mL)のねじぶた式バイアル瓶に、リンタングステン酸(10.0g、3.23ミリモル(mmole))を充填し、これを、磁気攪拌させ、蒸留水(10mL)に溶解させた。別の小バイアル瓶中で、1-メチルグアニジン塩酸塩(3当量、9.69mmole)を蒸留水(2mL)へと溶解させた。激しく攪拌しながら、1-メチルグアニジン塩酸塩溶液を徐々にリンタングステン酸溶液へ滴加した。直ちに、白色沈殿物が形成された。この沈殿物を真空濾過により収集し、冷水で洗浄した(3×3mL)。これをフィルター上で一晩空気乾燥させ、その後60°Cの真空オーブン中で一晩乾燥させた。

20

【0322】

高沸点溶媒中の有機アンモニウムPOM塩溶液:12-タングストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩(0.5g)を次の溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホラミド、及び1-メチル-2-ピロリジノン(各々0.5g)中に溶解させた。各々は活性フォトクロミック染料の50重量%溶液となった。POM錯体は、十分な攪拌(約2時間)によって、容易にこれらの溶媒中に溶解した。POMを溶解させると、全溶液は黄色から薄茶色となった。これらの全ての溶液は、365nmの紫外線を照射すると着色し、暗所にて大気へ暴露すると漂白された。

30

【0323】

ポリエチレングリコール中の有機アンモニウムPOM塩溶液:12-タングストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩(0.5g)をバイアル瓶内に入れた。このバイアル瓶へ、次の、ポリエチレングリコール200(PEG-200)、ポリエチレングリコール400(PEG-400)、又はポリエチレングリコール600(PEG-600)のうち1種を、1.5g~3.5g(溶液の所望の濃度に従って)、添加した。POM及びPEGを含むバイアル瓶へPTFEコーティングされた小さな攪拌子を加え、これらの溶液を最低16時間攪拌した。溶液を、また、40°Cで1時間超音波処理した。全サンプルを、365nmで約1時間、紫外線照射した。溶液は暗青色となり、バイアル瓶を大気に対して開放すると、一晩で徐々に漂白された。

40

【0324】

ポリエチレングリコール溶液及びアクリレート樹脂のゲル剤:12-タングストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩(0.5g)を3つのバイアル瓶内に入れた。バイアル瓶へ、次のもののうち1種を1.5g添加した。ポリエチレングリコール600(溶液A)、メトキシポリエチレングリコール(350)モノアクリレート(溶液B)、又はポリ(

50

エチレングリコール) ジアクリレート (溶液C)。バイアル瓶へP T F Eコーティングされた小さな攪拌子を加え、これらの溶液を最低16時間攪拌した。溶液を、また、40℃で1時間以上、超音波処理した。POMは、ポリ (エチレングリコール) ジアクリレートに部分的に可溶性であった。本サンプルに、更に1gのポリ (エチレングリコール) ジアクリレートを添加した。追加で攪拌した後、POMは完全に溶解したように見えた。これらの溶液を使用して以下のゲル剤前駆体、200mgの溶液A、200mgの溶液B、200mgの溶液C、及び2.0mgのIRGACURE 819を作製した。

【0325】

ナノサイズの空隙が設けられたフィルムへの液体注入：上の溶液各々を、プラスチック又はゴム製のスプレッダを使用して、別々の、ナノサイズの空隙が設けられたフィルムへと塗布した。濡れフィルムのヘイズは、それらが本質的に透明となるように、大きく低下した。POMを含有する高沸点溶液を染み込ませたフィルムは、紫外線を照射すると着色したが、高表面積フィルムは、また、非常に迅速に乾燥した。フィルムを溶媒飽和雰囲気内に保持すると、乾燥を防止することができた。POMのPEG溶液を染み込ませた全フィルムは、紫外線を照射すると着色し、暗所にて大気中に放置すると漂白された。これらのフィルムは、透明に保つのに、溶媒飽和雰囲気が必要としなかった。ゲル樹脂配合物をナノサイズの空隙が設けられたフィルムへと同様の方法で染み込ませた。これを、365nmUV水銀ランプ下で、15分間硬化した。

【0326】

【表2】

表2. アクリル構造部材を使用した実施例。乾燥した、多孔質膜の膜厚を

STARRETT F2730-0電子式インジケータを使用して測定した。

実施例	膜厚 (μm)	流体又はゲル	溶液中の POM濃度 (重量%)
1	8	HMPA	50
2	8	NMP	50
3	40	PEG-200	12.5
4	40	PEG-200	15
5	40	PEG-200	20
6	40	PEG-200	25
7	28.5	PEG-400	12.5
8	28.5	PEG-400	40
9	40	PEG-400	20
10	22	PEG-400	20
11	17	PEG-400	20
12	13	PEG-400	20
13	30	PEG-400	20
14	35	PEG-400	12.5
15	40	PEG-400	20
16	22.5	PEG-400	20
17	40	PEG-600	25
18	40	PEGアクリレート樹脂	25

【0327】

実施例19～20：

【0328】

樹脂の配合及びトップコート処理：巻線ロッドコーティング用の溶媒系樹脂配合物を、以下のとおりに作製した。PARALOID B44樹脂 (1.60g) をバイアル瓶に入れ、16時間磁気攪拌して、MEK (2.50g)、及び1-メトキシプロパノール (2.50g) 中に溶解させた。本溶液に、1,6-ヘキサジオールジアクリレート (3.30g)、IRGACURE 184 (50mg)、及びIRGACURE 819 (50mg) を添加した。本混合物を攪拌し、透明で、わずかに黄色の溶液 (溶液1) を得た。スピンコーティング用の配合物を以下のとおりに作製した。PARALOID

B44樹脂（1.00g）をバイアル瓶内に入れ、16時間磁気攪拌して、MEK（2.50g）、及び1-メトキシプロパノール（2.50g）中に溶解させた。本溶液に、1,6-ヘキサジオールジアクリレート（3.90g）、IRGACURE 184（50mg）、及びIRGACURE 819（50mg）を添加した。本混合物を攪拌し、透明で、わずかに黄色の溶液（溶液2）を得た。

【0329】

コーティング溶液を以下のとおり塗布した。溶液1を、RDS#14巻き線ロッドを使用して、実施例17と同様の構造を有するフィルム上へコーティングした。コーティングを10分間、70℃で乾燥させ、Hバルブを有する構成の、Fusion System Model MC-6RQN（Fusion UV Systems（Gaithersburg, MD）から入手可能）を使用して硬化した。UVチャンバを酸素がおよそ50ppmになるまで窒素で不活性化した。溶液2を、実施例17と同様の構造を有するフィルムであって、1.25インチ×1.25インチ（3.18cm×3.18cm）の寸法のもので、SCOTCH両面テープを使用して、2インチ×3インチ（5.08cm×7.62cm）ガラス製顕微鏡用スライドへと固定された状態のフィルム上へ、その2～3滴を1000rpmでスピンコーティングすることによって、コーティングした。コーティングを10分間、70℃で乾燥させ、Hバルブを有する構成の、Fusion Systems Model MC-6RQN（Fusion UV Systems（Gaithersburg, MD）から入手可能）を使用して硬化した。UVチャンバを酸素がおよそ50ppmになるまで窒素で不活性化した。

【0330】

【表3】

表3. アクリル構造部材を使用してコーティング層が塗布された実施例。乾燥した、多孔質フィルム厚、及びコーティング層厚みをSTARRETT F2730-0電子式インジケータを使用して測定した。

実施例	膜厚(μm)	流体	溶液中のPOM濃度(重量%)	コーティング層	コーティング層の厚み(μm)
19	40	PEG-600	25	溶液1	8
20	40	PEG-600	25	溶液2	10

【0331】

実施例21～23：

【0332】

微細構造フィルムの製造：マイクロ複製を、多くの方法で達成できる。機械的型押用原板の表面構造形状を別の材料の表面に複製するための1つの例示的な方法は、熱エンボス加工によるものである（米国特許第6,096,247号、米国特許第5,932,150号）。熱エンボス加工した材料の調製に関し、フィルム形状の材料を用いて開始することが、都合がよく有用であることが多い。所望により、エンボス加工用のフィルムは、複数層を含むことができる（米国特許第6,737,170号、米国特許第6,788,463号）。機械的型押用原板の表面構造をポリマーの表面に複製するための別の方法は、機械的型押用原板と接触させながらポリマーの流動性前駆体を硬化させることである。一般には、硬化ポリマーへの前駆体を、機械的型押用原板の上又は型の中に流し込んだ後、硬化することができる（米国特許第4,576,850号）。次の実施例にて使用される微細構造フィルムは、三角形配列内に、寸法（複数組）が、径25μm、ピッチ41μm、及び深さ20μmと、径74μm、ピッチ74μm、深さ16μmである（ピッチは、隣接するウエルの中心から測定した）、マイクロウエルを含む。更に、ルーバの高さ87μm、ルーバの幅7.6μm、チャンネルの幅29μmの寸法を有する、チャンネルフィルムもまた、使用した。

【0333】

微細構造フィルムへの液体注入：12-タンゲストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩（0.5g）をバイアル瓶内に入れた。このバイアル瓶へ1.5gのポリエチレングリ

コール600（PEG-600）、及びPTFEコーティングされた小さな攪拌子を加え、この溶液を最低16時間攪拌した。溶液を、また、40℃で1時間超音波処理した。本溶液を、フィルム全体が溶液の薄層で被われるよう、各微細構造フィルムへと分与した。空気を流体で置換すると、各フィルムのヘイズは低下した。過剰量の溶媒を、流体が、フィルムの開口細孔構造から除去されないよう、軽い圧力でスキージを用いて除去した。

【0334】

【表4】

表4. 微細構造フィルムを構造部材として使用した実施例。

実施例	構造	形状ピッチと深さ(μm)	流体	溶液中のPOM濃度(重量%)
21	ウエル	41, 20	PEG-600	25
22	ウエル	74, 16	PEG-600	25
23	チャネル	37, 87	PEG-600	25

10

【0335】

実施例24：

【0336】

メソポーラス又はマクロポーラスフィルムの製作：多孔質フィルムは、熱誘起相分離（TIPS）法によって製造することができる。エチレンクロロトリフルオロエチレンを含むいくつかの材料はこのようにして加工することができる（米国特許出願公開第2011/0244013号公報）。

20

【0337】

メソポーラス又はマクロポーラスフィルムへの液体注入：12-タングストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩（0.5g）をバイアル瓶内に入れた。このバイアル瓶へ1.5gのポリエチレングリコール600（PEG-600）、及びPTFEコーティングされた小さな攪拌子を加え、この溶液を最低16時間攪拌した。溶液を、また、40℃で1時間超音波処理した。35μm厚のポリ（エチレン-クロロトリフルオロエチレン）（ECTFE）のフィルム（0.2μm孔径であると評価した）を、テープでガラスプレートへ貼り付け、上記溶液をフィルム上にへと滴下した。ECTFEフィルムへPEG溶液が徐々に浸透したことが、濡れたフィルムのヘイズが実質的に下がることによって、目視で確認できた。溶液を、プラスチック又はゴム製のスプレッダを使用して、フィルム表面に沿って慎重に分布させることができた。過剰量の溶液を、低リントラボティッシュで押さえることにより除去した。

30

【0338】

実施例25：

【0339】

メソポーラス又はマクロポーラスフィルムの製作：多孔質フィルムは、熱誘起相分離（TIPS）法によって製造することができる。ポリプロピレンを含むいくつかの材料はこのようにして加工することができる（米国特許第4,539,256号）。相分離後、材料を更に処理して多孔質フィルムの界面化学を変化させることができる。ある、こうした処理技術では、多孔質膜をエチレン-ビニルアルコールコポリマー溶液を使用して処理して、親水性膜を得る（米国特許出願公開第2011/092606号公報）。

40

【0340】

メソポーラス又はマクロポーラスフィルムへの液体注入：12-タングストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩（0.5g）をバイアル瓶内に入れた。このバイアル瓶へ1.5gのポリエチレングリコール600（PEG-600）、及びPTFEコーティングされた小さな攪拌子を加え、この溶液を最低16時間攪拌した。溶液を、また、40℃で1時間超音波処理した。75μm厚のエチレン-ビニルアルコールコポリマーでコーティングされたポリプロピレン（EVA on PP）フィルム（国際公開特許第WO2010/002512号の実施例15～17に従って調製し、0.2μm孔径であると評価した）を、テープでガラスプレートへ貼り付け、上記溶液をフィルム上にへと滴下した。フィ

50

ルムへ素早くPEG溶液が浸透したことが、濡れたフィルムの反射率が下がることによって、目視で確認できた。溶液を、プラスチック又はゴム製のスプレッダを使用して、フィルム表面に沿って慎重に分布させた。過剰量の溶液を、低リントラボティッシュで押さえることにより除去した。

【0341】

実施例26：

【0342】

メソポラス又はマクロポラスフィルムの製作：多孔質フィルムは、熱誘起相分離（TIPS）法によって製造することができる。ポリプロピレンを含むいくつかの材料はこ

10

【0343】

多孔質カーフィルムとしての不浸透性のマクロポラスフィルム：12-タングストリン酸のN-メチルグアニジニウム塩（0.5g）をバイアル瓶内に入れた。このバイアル瓶へ1.5gのポリエチレングリコール600（PEG-600）、及びPTFEコーティングされた小さな攪拌子を加え、この溶液を最低16時間攪拌した。溶液を、また、40℃で1時間超音波処理した。厚み60μmのポリプロピレンフィルム（孔径0.45μmであると評価した）を2インチ×1.5インチ（5.08cm×8.81cm）片へと切断し、厚み73μmの両面テープの、幅2分の1インチ（1.27cm）の片を使用して、3インチ×2インチ（7.62cm×5.08cm）の顕微鏡用ガラススライドの中央に固定した。上記溶液の約0.15mLを、25ゲージのニードルを装着したシリンジを使用して、空隙空間へと注入した。次に、試験用セルを、幅4分の3インチ（1.9cm）の透明テープを使用して、更に、密閉した。

20

【0344】

試験方法：

【0345】

溶媒飽和した試験用セルを使用した、紫外線照射繰り返し実験：実施例1及び2のサンプルフィルムを、フィルムから溶液が蒸発するのを遅らせるために、その雰囲気が多孔質フィルムへと染み込ませたものと同一の溶媒（すなわち、NMP又はHMPA）で飽和しているガラスチャンバ内に配置した。UVランプ（365nm、約1mJ・cm⁻²・s⁻¹）を使用してサンプルを1時間照射した。次に、ランプを1時間オフにした。このサイクルを繰り返し、フィルムの、特定波長（715nm）での透過率を、UV-vis分光測光法によってモニタした。サンプルを数サイクルにわたり観察した。

30

【0346】

【表5】

表5. 実施例1及び2での、時間に対する分光光度分析データの概要。

実施例	ΔT(%)	Δ20%着色する時間(分)	Δ20%退色する時間(分)	着色の初速 (dT/dt, min ⁻¹)	退色の初速 (dT/dt, min ⁻¹)
1	39.3	2.9	9.6	-2.3	1.15
2	47.7	3.7	4	-7.3	2.65

【0347】

ポリエチレングリコールを染み込ませたフィルムを使用した、紫外線照射繰り返し試験：UVランプ（365nm、約1mJ・cm⁻²・s⁻¹）を使用して、実施例3～18のサンプルフィルムを、1時間照射した。次に、ランプを90分間オフにした。このサイクルを繰り返し、フィルムの、特定波長（715nm又は650nm）での透過率を、UV-vis分光測光法によってモニタした。サンプルを数サイクルにわたり観察した。20%の透過率変化に、割り当てた時間（すなわち、漂白のための90分間）より長い時間を要する場合は、繰り返しの最後にサンプルをモニタし、延長した期間（例えば、3時間）、ランプをオフのままにした。

40

【0348】

【表 6】

表6. 実施例3～18での、時間に対する分光光度分析データの概要。

実施例	透過率(%) (無色状態)	ヘイズ(%) (無色状態)	ΔT (%)	$\Delta 20\%$ 着色する 時間(分)	$\Delta 20\%$ 退色する 時間(分)	着色の初速 (dT/dt , min^{-1})	退色の初速 (dT/dt , min^{-1})
3	89.2	22.5	17.4	N/A	N/A	-0.55	1.31
4	72.3	76.4	8.0	N/A	N/A	-0.17	0.25
5	77.3	73.7	9.9	N/A	N/A	-0.68	0.11
6	68.3	86.6	14.7	N/A	N/A	-1.19	0.42
7	91.3	44.7	13.1	N/A	N/A	-0.25	0.30
8	91.9	4.41	56.3	5.2	25.2	-3.81	0.78
9	91.9	4.78	23.9	53	90	-1.34	0.26
10	93.1	3.21	15.3	N/A	N/A	-0.77	0.33
11	91.3	1.93	8.6	N/A	N/A	-0.44	0.27
12	91.4	1.15	6.0	N/A	N/A	-0.19	0.11
13	90.7	12.4	20.2	32	52.2	-1.38	0.63
14	92.3	3.46	9.6	N/A	N/A	-0.32	0.17
15	91.4	3.09	21.5	40	100	-1.41	0.74
16	92.2	1.31	14.0	N/A	N/A	-0.79	0.32
17	91	2.52	21.7	32	118	-1.06	0.47
18	90.7	11.1	23.8	40	84	-0.65	0.27

10

【0349】

液体を染み込ませた、トップコート層を有するフィルムを使用した、紫外線照射繰り返し試験：UVランプ（365nm、約 $2\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）を使用して、実施例19及び20のサンプルフィルムを、50分間照射した。次に、ランプを130分間オフにした。このサイクルを繰り返し、フィルムの、ある範囲の波長（例えば、450nm～750nm）での透過率を、UV-vis分光測光法によってモニタした。サンプルを数サイクルにわたり観察した。20%の透過率変化に、割り当てた時間（すなわち、漂白のための130分）より長い時間を要する場合は、繰り返しの最後にサンプルをモニタし、延長した期間（例えば、4時間）、ランプをオフのままにした。

20

【0350】

【表 7】

表7. 実施例19及び20での、時間に対する分光光度分析データの概要。

実施例	透過率(%) (無色状態)	ヘイズ(%) (無色状態)	ΔT (%)	$\Delta 20\%$ 着色する 時間(分)	$\Delta 20\%$ 退色する 時間(分)	着色の初速 (dT/dt , min^{-1})	退色の初速 (dT/dt , min^{-1})
19	90.9	2.99	43.9	10	76	-1.69	0.37
20	90.8	1.67	42.3	17	54	-1.37	0.47

30

【0351】

液体を染み込ませた微細構造フィルムを使用した、紫外線照射繰り返し試験：UVランプ（365nm、約 $2\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）を使用して、実施例21～23のサンプルフィルムを、50分間照射した。次に、ランプを130分間オフにした。このサイクルを繰り返し、フィルムの、ある範囲の波長（すなわち、450nm～750nm）での透過率を、UV-vis分光測光法によってモニタした。サンプルを数サイクルにわたり観察した。

【0352】

40

【表 8】

表8. 実施例21～23での、時間に対する分光光度分析データの概要。

実施例	ΔT (%)	$\Delta 20\%$ 着色する 時間(分)	$\Delta 20\%$ 退色する 時間(分)	着色の初速 (dT/dt , min^{-1})	退色の初速 (dT/dt , min^{-1})
21	93	84	5.3	-0.3	0.06
22	90	89.5	1.3	-0.02	0.02
23	92	64	2.6	-0.05	0.03

【0353】

液体を染み込ませたマクロポラスフィルムを透過率モードに使用した、紫外線照射繰り返し試験：UVランプ（365nm、約 $2\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）を使用して、実施

50

例 24 のサンプルフィルムを、50 分間照射した。次に、ランプを 130 分間オフにした。このサイクルを繰り返し、フィルムの、ある範囲の波長（すなわち、450 nm～750 nm）での透過率を、UV-vis 分光測光法によってモニタした。サンプルを数サイクルにわたり観察した。

【0354】

【表 9】

表 9. 実施例 24 での、時間に対する分光光度分析データの概要。

実施例	$\Delta T(\%)$	$\Delta 20\%$ 着色する 時間(分)	$\Delta 20\%$ 退色する 時間(分)	着色の初速 ($dT/dt, \text{min}^{-1}$)	退色の初速 ($dT/dt, \text{min}^{-1}$)
24	92.9	77.5	2.7	-0.15	0.05

10

【0355】

液体を染み込ませたマクロポラスフィルムを反射率モードに使用した、紫外線照射繰り返し試験：実施例 25 のフィルムサンプルを白色背景上に配置し、分光分析装置に拡散反射プローブを装着した。UV ランプ（365 nm、約 $2 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）を使用してサンプルを 50 分間照射した。次に、ランプを 130 分間オフにした。このサイクルを繰り返し、フィルムの、ある範囲の波長（すなわち、450 nm～750 nm）での反射率を、UV-vis 分光測光法によってモニタした。サンプルを数サイクルにわたり観察した。20% の透過率変化に、割り当てた時間（すなわち、漂白のための 130 分）より長い時間を要する場合は、繰り返しの最後にサンプルをモニタし、延長した期間（例えば、3 時間）、ランプをオフのままにした。

20

【0356】

【表 10】

表 10. 実施例 25 での、時間に対する分光光度分析データの概要。

実施例	$\Delta R(\%)$	$\Delta 20\%$ 着色する 時間(分)	$\Delta 20\%$ 退色する 時間(分)	着色の初速 ($dT/dt, \text{min}^{-1}$)	退色の初速 ($dT/dt, \text{min}^{-1}$)
25	24.07	8	136	-1.26	0.23

【0357】

液体不浸透性マクロポラスフィルムをカバーフィルムとして使用した、紫外線照射繰り返し試験：実施例 26 で得た (as given in Example 26) サンプル組立体 (sample assembly) を、アルミニウムスクリーン支持体上に配置し、分光分析装置に拡散反射プローブを装着した。UV ランプ（365 nm、約 $2 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）を使用してサンプルを 50 分間照射した。次に、ランプを 130 分間オフにした。このサイクルを繰り返し、構造体の、ある範囲の波長（すなわち、450 nm～750 nm）での反射率を、UV-vis 分光測光法によってモニタした。サンプルを数サイクルにわたり観察した。20% の透過率変化に、割り当てた時間（すなわち、漂白のための 130 分）より長い時間を要する場合は、繰り返しの最後にサンプルをモニタし、延長した期間（例えば、4 時間）、ランプをオフのままにした。

30

【0358】

【表 11】

表 11. 実施例 26 での、時間に対する分光光度分析データの概要。

実施例	$\Delta R(\%)$	$\Delta 20\%$ 着色する 時間(分)	$\Delta 20\%$ 退色する 時間(分)	着色の初速 ($dT/dt, \text{min}^{-1}$)	退色の初速 ($dT/dt, \text{min}^{-1}$)
26	33.07	4	173	-2.78	0.071

40

【0359】

本明細書では、特定の例示的な実施形態が詳細に説明されてきたが、当業者には、上述の説明を理解した上で、これらの実施形態の代替物、変更物、及び均等物を容易に想起することができる点が、理解されるであろう。更に、本明細書中で参照した刊行物及び特許は全て、個別の刊行物又は特許のそれぞれが具体的、及び個別に表示されて参照により組み込まれるのと同程度に、その全体が組み込まれる。様々な例示的な実施形態が説明されてきた。これらの実施形態、及び他の実施形態は、以下の特許請求の範囲に含まれるもの

50

である。

【図 1】

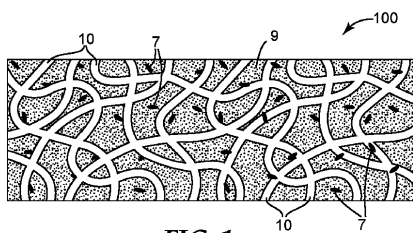


FIG. 1

【図 4】

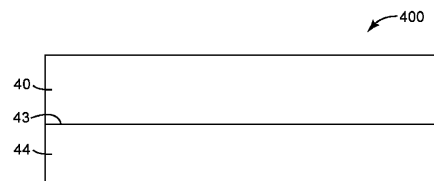


FIG. 4

【図 2】

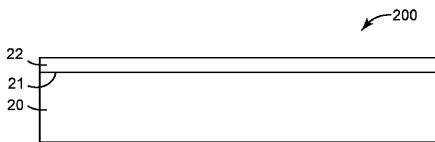


FIG. 2

【図 5】

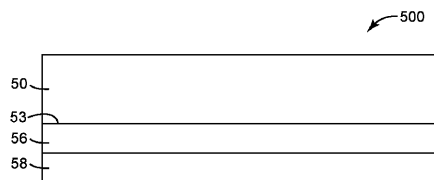


FIG. 5

【図 3】

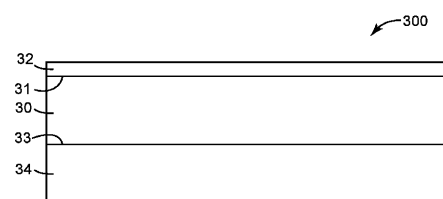


FIG. 3

【図 6】

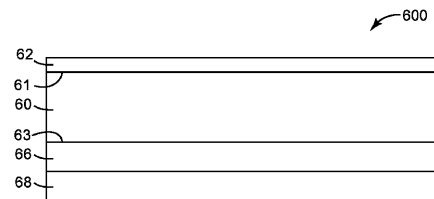


FIG. 6

【図 7】

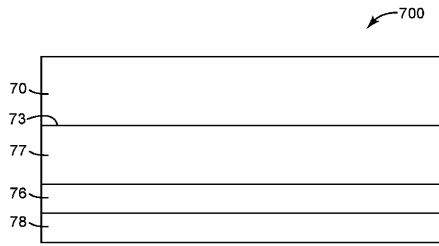


FIG. 7

【図 8】

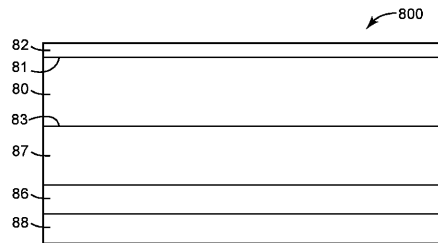


FIG. 8

【図 9】

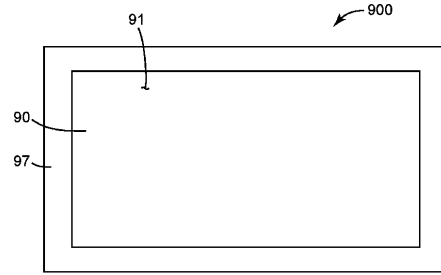


FIG. 9

【図 10】

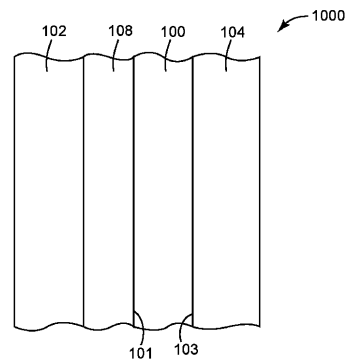


FIG. 10

【図 11 A】

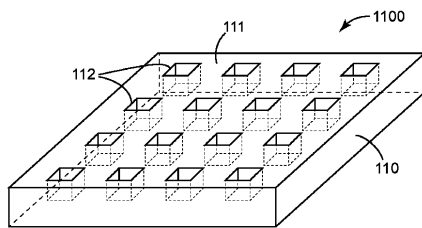


FIG. 11A

【図 11 B】

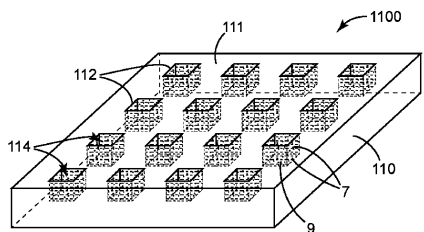


FIG. 11B

【図 12】

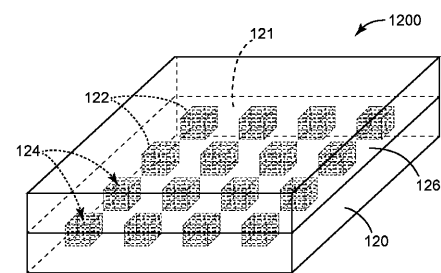


FIG. 12

【図 13】

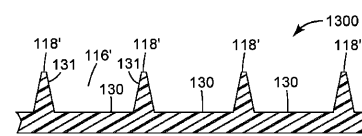


FIG. 13

【図 14】

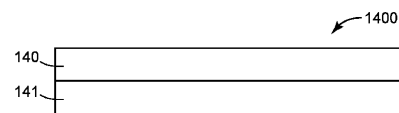


FIG. 14

【図 15】

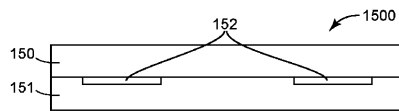


FIG. 15

【図 16】

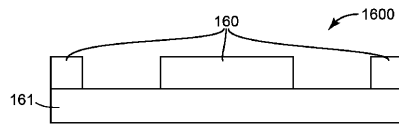


FIG. 16

フロントページの続き

(74)代理人 100211018

弁理士 財部 俊正

(72)発明者 ミラー, アダム ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 アイザックソン, ダニエル イー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 シアン, パート ティー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 コルブ, ウィリアム ビー.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 フレイ, マシュー エイチ.

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

(72)発明者 ドゥ, グアーンレイ

アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427
, スリーエム センター

審査官 藤岡 善行

(56)参考文献 特開昭63-254112 (JP, A)

特開2000-226572 (JP, A)

特開2012-003027 (JP, A)

特開2003-138058 (JP, A)

国際公開第2015/054036 (WO, A1)

特開2014-94999 (JP, A)

ZHANG X ET AL, Molybdenum polyoxometalate impregnated amino-functionalized mesoporous silica thin films as multifunctional materials for photochromic and electrochemical applications, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, 2008年 1月 1日, vol.23,no.1, p.18-26

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/23