

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-512858

(P2017-512858A)

(43) 公表日 平成29年5月25日 (2017.5.25)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00		2 K 1 0 1
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00		4 F 1 0 0
B32B 27/18	(2006.01)	B32B 27/18	Z	4 J 0 0 2
GO2F 1/15	(2006.01)	GO2F 1/15		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 50 頁)

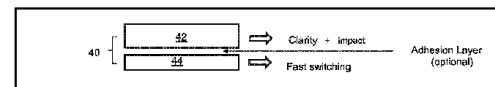
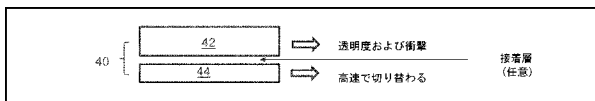
(21) 出願番号	特願2016-558561 (P2016-558561)	(71) 出願人	516114031
(86) (22) 出願日	平成27年3月25日 (2015.3.25)		サビック グローバル テクノロジーズ
(85) 翻訳文提出日	平成28年10月26日 (2016.10.26)		ビー. プイ.
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/022416		オランダ王国 4 6 1 2 ビーエックス
(87) 国際公開番号	W02015/148619		ベルヘン オブ ゾーム プラスティクス
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		ラーン 1
(31) 優先権主張番号	61/990, 531	(74) 代理人	100102978
(32) 優先日	平成26年5月8日 (2014.5.8)		弁理士 清水 初志
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100102118
(31) 優先権主張番号	61/969, 906		弁理士 春名 雅夫
(32) 優先日	平成26年3月25日 (2014.3.25)	(74) 代理人	100160923
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山口 裕孝
(31) 優先権主張番号	61/969, 914	(74) 代理人	100119507
(32) 優先日	平成26年3月25日 (2014.3.25)		弁理士 刑部 俊
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変色材料

(57) 【要約】

刺激に反応して活性化することができる光互変性化合物を有する第1のポリマー層を含む光互変性材料が開示される。第1のポリマー層は、活性化された光互変性化合物が、前記刺激の非存在下では10分以内、好ましくは5分以内、さらに好ましくは1分以内に不活化されるように構成されている。



46

FIG. 4

46

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

刺激に反応して活性化することができる光互変性化合物を含む第1のポリマー層を含む光互変性材料であって、第1のポリマー層が、活性化された光互変性化合物が該刺激の非存在下では10分以内、好ましくは5分以内、最も好ましくは1分以内に不活化されるように構成されている、光互変性材料。

【請求項 2】

第1のポリマー層が、ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、またはポリウレタンポリマーもしくはそのコポリマー、あるいはそのブレンドを含む、請求項1記載の光互変性材料。

10

【請求項 3】

ポリオレフィンポリマーまたはそのコポリマーがポリエチレンまたはポリプロピレンである、請求項2記載の光互変性材料。

【請求項 4】

ポリオレフィンポリマーが、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、もしくは超高分子量ポリエチレン、またはその任意の組み合わせである、請求項3記載の光互変性材料。

【請求項 5】

ポリオレフィンコポリマーがポリエチレン-ポリプロピレンコポリマーまたはシクロオレフィンコポリマーである、請求項4記載の光互変性材料。

20

【請求項 6】

第1のポリマー層にある光互変性化合物が、クロメン、スピロキサジン、スピロピラン、フルギド、フルギミド、アニル、ペリミジンスピロシクロヘキサジエノン、スチルベン、チオインジゴイド、アゾ染料、もしくはジアリールエテン、またはその任意の組み合わせである、請求項1～5のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 7】

第1のポリマー層が、光互変性化合物が不活性型である時に第1の色を有し、かつ光互変性化合物が活性型である時に第2の色を有するように構成されており、第1の色および第2の色が異なる、請求項1～6のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 8】

第1の色および第2の色がそれぞれ光学的に透明であるか、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、青紫色、白色、黒色、またはその任意の暗度もしくはバリエーションもしくは組み合わせである、請求項7記載の光互変性材料。

30

【請求項 9】

第1の色が光学的に透明である、請求項8記載の光互変性材料。

【請求項 10】

刺激が電磁放射線である、請求項1～9のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 11】

電磁放射線が紫外線または可視光線である、請求項10記載の光互変性材料。

【請求項 12】

下地と接触しているか、または下地に接着されている、請求項1～11のいずれか一項記載の光互変性材料。

40

【請求項 13】

下地が第2のポリマー層である、請求項12記載の光互変性材料。

【請求項 14】

第2のポリマー層が、ポリカーボネートポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスルホンポリマーもしくはそのコポリマー、シクロオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、熱可塑性ポリウレタンポリマーもしくはそのコポリマー、熱可塑性ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスチレンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリ(メチル)メタクリレートポリマーもしくはそのコポリマー、またはその任意のブレンドを含

50

む、請求項11～13のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 15】

第2のポリマー層がポリカーボネートポリマーまたはそのコポリマーを含む、請求項14記載の光互変性材料。

【請求項 16】

第2のポリマー層が、ポリカーボネートポリマーおよびポリエステルポリマーを含むポリマーブレンドを含む、請求項15記載の光互変性材料。

【請求項 17】

第2のポリマー層がビスフェノールA-セバシン酸コポリマーを含む、請求項16記載の光互変性材料。

【請求項 18】

第2のポリマー層が光互変性化合物を含まない、請求項11～17のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 19】

第2のポリマー層が、クロメン、スピロキサジン、スピロピラン、フルギド、フルギミド、アニル、ペリミジンスピロシクロヘキサジエノン、スチルベン、チオインジゴイド、アゾ染料、もしくはジアリールエテン、またはその任意の組み合わせより選択される第2の光互変性化合物を含む、請求項11～17のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 20】

第2のポリマー層が非光互変性染料、不可逆的光互変性化合物、または顔料を含む、請求項11～17のいずれか一項または請求項19記載の光互変性材料。

【請求項 21】

下地が非ポリマー層である、請求項12記載の光互変性材料。

【請求項 22】

非ポリマー層が、ガラス、金属、木材、またはセラミック材料である、請求項21記載の光互変性材料。

【請求項 23】

下地が製造物品である、請求項12記載の光互変性材料。

【請求項 24】

ヘーズ値が10未満である、請求項1～23のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 25】

(i) 第1の刺激に反応して活性化することができる第1の光互変性化合物を含み、第1の刺激に曝露された時に色1から色2に変わり、かつ第1の刺激が取り除かれた時に色1に戻るよう構成されている第1のポリマー層であって、色1および色2が異なる、第1のポリマー層；ならびに

(ii) 1種類または複数種のさらなる化合物を含む第2のポリマー層であって、さらなる化合物の少なくとも1つが、第2の光互変性化合物、サーモクロミック化合物、エレクトロクロミック化合物、恒久的な染料、顔料、不可逆的光互変性化合物、またはその任意の組み合わせである、第2のポリマー層

を含み、第1のポリマー層が第2のポリマー層とつながっている、光互変性材料。

【請求項 26】

第1のポリマー層または第2のポリマー層の少なくとも1つが、ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、またはポリウレタンポリマーもしくはそのコポリマー、あるいはそのブレンドを有する、請求項25記載の光互変性材料。

【請求項 27】

ポリオレフィンポリマーまたはそのコポリマーがポリエチレンまたはポリプロピレンである、請求項26記載の光互変性材料。

【請求項 28】

ポリオレフィンポリマーが、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、もしくは超高分子量ポリエチレン、またはその任意

10

20

30

40

50

の組み合わせである、請求項27記載の光互変性材料。

【請求項 29】

ポリオレフィンコポリマーがポリエチレン-ポリプロピレンコポリマーまたはシクロオレフィンコポリマーである、請求項28記載の光互変性材料。

【請求項 30】

色1、色2、色3、および色4がそれぞれ光学的に透明であるか、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、青紫色、白色、黒色、またはその任意の暗度もしくはバリエーションもしくは組み合わせである、請求項25～29のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 31】

色1もしくは色3またはその両方がそれぞれ光学的に透明である、および/または実質的に無色である、請求項30記載の光互変性材料。

10

【請求項 32】

第1のポリマー層または第2のポリマー層の少なくとも1つが、ポリカーボネートポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスルホンポリマーもしくはそのコポリマー、シクロオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、熱可塑性ポリウレタンポリマーもしくはそのコポリマー、熱可塑性ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスチレンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリ(メチル)メタクリレートポリマーもしくはそのコポリマー、またはその任意のブレンドを有する、請求項31記載の光互変性材料。

【請求項 33】

下地と接触しているか、または下地に接着されている、請求項25～32のいずれか一項記載の光互変性材料。

20

【請求項 34】

下地が、ガラス、金属、木材、またはセラミック材料を含む、請求項33記載の光互変性材料。

【請求項 35】

下地が製造物品である、請求項34記載の光互変性材料。

【請求項 36】

ヘーズ値が10未満である、請求項25～35のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 37】

第1の光互変性化合物および第2の光互変性化合物がそれぞれ、クロメン、スピロキサジン、スピロピラン、フルギド、フルギミド、アニル、ペリミジンスピロシクロヘキサジエノン、スチルベン、チオインジゴイド、アゾ染料、もしくはジアリールエテン、またはその任意の組み合わせである、請求項25～36のいずれか一項記載の光互変性材料。

30

【請求項 38】

第1のポリマー層または第2のポリマー層の少なくとも1つが、(i)光互変性化合物が不活性型である時に無色または光学的に透明であり、かつ(ii)光互変性化合物が活性型である時に着色するように構成されている、請求項25～37のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 39】

第1のポリマー層または第2のポリマー層の少なくとも1つが、刺激の非存在下で該層に初期色を付与する非光互変性染料、不可逆的光互変性化合物、または顔料を含む、請求項25～38のいずれか一項記載の光互変性材料。

40

【請求項 40】

第1の刺激が電磁放射線である、請求項25～39のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 41】

電磁放射線が紫外線または可視光線である、請求項40記載の光互変性材料。

【請求項 42】

第2の刺激が、電磁放射線、熱、もしくは電流、またはその任意の組み合わせである、請求項25～41のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項 43】

第1のポリマー層が第2のポリマー層と接触しているか、または第2のポリマー層に接着

50

されている、請求項25～42のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項44】

第2のポリマー層にあるさらなる化合物の少なくとも1つが、第1の刺激に反応して、または第2の刺激に反応して活性化することができ、第2のポリマー層が第1の刺激または第2の刺激に曝露されると色3から色4に変わるように構成されており、色3および色4が異なる、請求項25～43のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項45】

さらなる化合物の少なくとも1つが第2の光互変性化合物、サーモクロミック化合物、エレクトロクロミック化合物、不可逆的光互変性化合物、またはその任意の組み合わせである、請求項44記載の光互変性材料。

10

【請求項46】

さらなる化合物の少なくとも1つが光互変性化合物、サーモクロミック化合物、エレクトロクロミック化合物、またはその任意の組み合わせである、請求項45記載の光互変性材料。

【請求項47】

第1の刺激もしくは第2の刺激が取り除かれると、または両刺激が取り除かれると、第2の層が色4から色3に色を変えることができる、請求項46記載の光互変性材料。

【請求項48】

第1のポリマー層および第2のポリマー層がそれぞれ独立に、刺激に供される前に透光しているか、半透明であるか、または不透明である、請求項25～47記載のいずれか一項記載の光互変性材料。

20

【請求項49】

第2の層が第2の刺激に曝露された時に色3から色4に変わることができる速度とは異なる速度で、第1の層が第1の刺激に曝露された時に色1から色2に変わることができる、請求項44～48のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項50】

第2の刺激が取り除かれた時に第2の層が色3から色4に変わることができる速度とは異なる速度で、第1の刺激が取り除かれた時に第1の層が色2から色1に変わることができる、請求項49記載の光互変性材料。

【請求項51】

色2から色1に変化する速度が10分未満、5分未満、または1分未満である、請求項50記載の光互変性材料。

30

【請求項52】

色4から色3に変化する速度が10分未満、5分未満、または1分未満である、請求項51記載の光互変性材料。

【請求項53】

第1の層および第2の層の色が変化する速度が、各層の厚さを変更することによって、または各層にある光互変性染料の量を変更することによって変更される、請求項49～52のいずれか一項記載の光互変性材料。

【請求項54】

第1の光互変性化合物、もしくはさらなる化合物の少なくとも1つ、またはその両方が第1の層の一部に含まれる、請求項25～53のいずれか一項記載の光互変性材料。

40

【請求項55】

光互変性材料を電磁放射線に供する工程を含む、請求項1～24記載の光互変性材料のいずれか一つを活性化するための方法。

【請求項56】

電磁放射線が紫外線または可視光線である、請求項55記載の方法。

【請求項57】

請求項25～54記載の多層性光互変性材料のいずれか1つの色を変えるための方法であって、光互変性材料を、電磁放射線、熱、もしくは電流、またはその任意の組み合わせを含

50

む刺激に供する工程を含む、方法。

【請求項58】

請求項1～54のいずれか一項記載の光互変性材料を含む、製造物品または表面。

【請求項59】

塗料、壁紙、床もしくは屋根のタイル、器具、テーブル、自動車部品、屋外の表面、スポーツ用具、またはアイウェアである、請求項58記載の製造物品または表面。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、2014年3月25日に出願された米国仮特許出願第61/969,914号および同第61/969,906号、ならびに2014年5月8日に出願された米国仮特許出願第61/990,531号の恩典を主張する。参照される出願の内容は参照により本願に組み入れられる。

【0002】

A. 発明の分野

本発明は、概して、刺激(例えば、紫外線または可視光線などの電磁放射線)に反応して色の変化が起こる光互変性材料に関する。これらの材料は、色の変化が望まれる多様な製品および用途に組み込むことができる。一部の特定の局面において、前記光互変性材料は、ある特定の刺激に反応して活性化されている光互変性染料が、刺激が取り除かれた時に短時間で(例えば、10分未満、5分未満、4分未満、3分未満、2分未満、または1分未満で)ですぐに不活性型に切り替えることができる能力を有する。

【背景技術】

【0003】

B. 関連技術の説明

熱可塑性ポリマー樹脂および熱硬化性ポリマー樹脂に光互変性染料を組み込むことは、結果として生じたフィルムまたは層を作製するのに用いる温度のために大部分不成功に終わっていた。さらに、光互変性染料は、効率的に機能するためには、すなわち、不活性状態と活性化状態との間で構造を切り替えるためには、一定の大きさの空隙空間を必要とする。しかしながら、光互変性材料を作製するのに用いる熱硬化性物質および従来の熱可塑性ポリマー(例えば、ポリカーボネート)は空隙空間の大きさが限られており、その結果、不活性状態/活性状態の切り替え時間が非常に長く、逆の場合も同様である。これらの問題はいずれも、様々なタイムスケールでの望ましい色変化が有用でありうる材料(例えば、特に、建築物、アイウェア、住居、自動車)における染料の使用を大幅に制限してきた。

【0004】

今日の市場において広く行われている解決策はコーティング技術に頼ることである。例として、現行のコーティング技術を用いると、光互変性染料が熱可塑性下地(例えば、アイウェア、着色ガラスなど)の中に組み込まれているのではなく下地の表面にコーティングされているアイウェアなどの製品を製造することが可能になる。しかしながら、このようなコーティング解決策は急速な摩耗および引裂の影響を受けやすく、比較的複雑かつ高価な加工工程を伴う。コーティング技術の欠陥を克服する試みの1つは成形レンズの最上層に光互変性染料を含浸させることである。これは複雑になる場合があり、レンズの強度を犠牲にする場合がある。コーティング技術の欠陥を克服する他の試みは光互変性染料を熱硬化性モノマーに添加し、紫外線または熱硬化技術を用いて熱硬化性モノマー/光互変性染料組成物を硬化させることである。これも染料の実効性に影響を及ぼす場合がある。

【発明の概要】

【0005】

本発明は、変色材料における光互変性染料を含む熱硬化性ポリマーおよび/または熱可塑性ポリマーの使用に関連する上述の問題の解決策を提供する。解決策は、選択された時間で、選択された刺激に反応して色または彩度を変えるように設計することができる変色

10

20

30

40

50

材料の開発に基づいている。すなわち、本発明の材料は、望ましい用途のために望ましい結果を得るように改変または「調整(tune)」することができる。ほんの一例として、色の変化が起こる望ましい期間ならびに生じることができる色および彩度の多様性は、(1)ある特定の刺激が取り除かれた時に、光互変性染料または化合物が不活性状態に迅速に(例えば、10分未満、9分未満、8分未満、7分未満、6分未満、5分未満、4分未満、3分未満、2分未満、もしくは1分未満、または45秒未満もしくは30秒未満で)戻ることができるように十分な量の空隙容量を有するポリマーマトリックスを得ることによって;(2)単層または互いに積み重なっている複数の層(「層」および「フィルム」は本明細書全体を通して同義に使用することができる)において様々な光互変性、サーモクロミック、もしくはエレクトロクロミック材料を組み合わせることによって;(3)前記層において用いられる光互変性、サーモクロミック、もしくはエレクトロクロミック材料の濃度/量/比を変えることによって;(4)光互変性層および非光互変性層の厚さを変えることによって;(5)光互変性、サーモクロミック、もしくはエレクトロクロミック材料の位置または場所(例えば、層内の深さ、もしくは層の片側など)を変えることによって;ならびに/または(6)静止した、または定着した、または恒久的な色を有する非光互変性層を用いることによって、成し遂げることができる。本発明の変色材料の非限定的な用途には、塗料、壁紙、タイル、器具、テーブル、自動車産業(例えば、窓、ドアパネル、ルーフパネル、座席の表面、タイヤ、リム、車輪、塗料など)、屋外の表面(例えば、コンクリート、橋、スポーツコート、床板、建物の表面、屋根、窓、道路標識など)、スポーツイベント(例えば、運動場の表面、ゴールポスト、ヘルメット、ユニホーム、用具などの色)、アイウェア(例えば、眼科レンズ、拡大鏡、サングラス、ゴーグル、マスク、バイザーなど)などに材料を使用することが含まれる。

10

20

30

40

【0006】

ある特定の刺激に反応して、またはある特定の刺激の非存在下で光互変性材料が変化する望ましい期間または目標の期間を得る、本発明によって提供される解決策の1つは、層の中にある活性化された光互変性化合物が、ある特定の刺激の非存在下では、またはある特定の刺激が取り除かれると短期間で(例えば、10分以内もしくは5分以内、または4分以内、3分以内、2分以内、1分以内もしくはそれより短く、または45秒未満もしくは30秒未満)不活化されるように構成されているポリマー層を使用することである。理論に拘束されるつもりはないが、前記光互変性材料は、この材料を作製するのに用いられる条件(例えば、この材料は250℃以下の温度で作製することができる(例えば、「冷間加工(cold-worked)」材料。このため、確実に、光互変性染料は加工中に劣化しない)、および/またはある特定の刺激が取り除かれたら、染料分子が活性化型から不活化型に迅速にかつ効率的に変換するのに十分な空間もしくは空隙容量(例えば、図1を参照されたい)を可能にするポリマーもしくはポリマーマトリックスの使用により高速切り替え(fast switching back)特性を得ると考えられている。このような迅速に切り替わる光互変性材料の非限定的な用途の1つは、従来のアイウェア、または熱硬化性ポリマーもしくは従来の熱可塑性ポリマー(例えば、ポリカーボネート)を利用する他の製造物品での使用である。特に、本発明の迅速に切り替わる光互変性材料が熱硬化性ポリマー層または従来の熱可塑性ポリマー層と接触して置かれた時、または接着された時に、結果として、十分な光学的透明度および衝撃強さを有すると同時に、電磁放射線(例えば、紫外線または可視光線または太陽光)などの刺激に反応して/その非存在下で材料の色が(例えば、着色状態から無色状態もしくは無色状態から着色状態または第1の色から第2の色などに)迅速に移行することもできる製品となったことが発見された。有利なことに、このアプローチは、上述のコーティング工程も、レンズマトリックスの最上層中への染料の含浸も必要としない。そうした行程は必須ではないが、本発明の光互変性材料と組み合わせて使用することができる。

【0007】

本発明によって提供される別の解決策は、光互変性材料の積み重ね、または積層構造を作り出すことである。これにより、ある特定の一連の条件下で、望ましい色または色の組み合わせを得ることができるように、様々な刺激に反応して色を変えることができる材料

50

が得られる。特に、上記および本明細書全体を通して考察される高速切り替え材料を積み重ねにおいて使用することができるが、積み重ねにおいて用いられなくてはならないわけではない。もっと正確に言うと、広範囲のポリマー材料を各層に使用することができ、次いで、結果として生じた積み重ね、または積層物を用いて上述の色効果を生じることができる。理論に拘束されるつもりはないが、各ポリマー層は、(例えば、ある特定の信号の非存在下では)ある特定の静止した色の状態を有するように設計することができる。次いで、ある特定の静止した色の状態を個々に(例えば、電磁放射線、熱エネルギー、または電気エネルギーを介して)刺激して、各層に存在する光互変性、サーモクロミック、またはエレクトロクロミック化合物の活性化を介して色を変えることができる。特定の局面では、様々な光互変性化合物を各層において使用することができる。

10

【0008】

本発明の一面では、光互変性材料が開示される。前記材料は、刺激に反応して活性化することができる光互変性化合物を含む第1のポリマー層を含んでもよい。第1のポリマー層は、活性化された光互変性化合物が、短時間で(例えば、前記刺激の非存在下で、または前記刺激が取り除かれると、10分以内、9分以内、8分以内、7分以内、6分以内、5分以内、4分以内、3分以内、2分以内、もしくは1分以内、または45秒以内もしくは30秒以内に)不活化されるように構成することができる。第1のポリマー材料は、このポリマー材料に添加された光互変性染料または化合物が構造完全性を保持するようなポリマー材料でもよい(例えば、前記材料は250℃以下の温度で作ることができる(例えば、「冷間加工」材料))。これは、光互変性材料を下地とブレンドできる程度までポリマー材料を柔らかくするために、250℃を超える高温まで加熱(例えば、「熱間加工(hot-worked)」)しなければならない他の下地(例えば、ある特定のポリカーボネートポリマー)とは対照的である。このような「熱間」加工ポリマーは任意の添加された光互変性染料または化合物の完全性を損なう場合がある。このような高温で光互変性化合物が添加されると、光互変性化合物は、光互変性化合物に弊害をもたらす構造変化または化学変化を受ける場合がある(例えば、光互変性化合物は分解する場合がある)。光互変性化合物の高速/迅速な切り替えを可能にする第1のポリマー層はポリオレフィンポリマーまたはそのコポリマーもしくはブレンドを含んでもよい。このようなポリマーの非限定的な例(例えば、ポリエチレンポリマーもしくはポリプロピレンポリマーまたはコポリマーもしくはブレンド、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリエチレン-ポリプロピレンコポリマー、もしくは環式オレフィンコポリマー、またはその任意の組み合わせ)が本明細書全体を通して開示され、参照により本セクションに組み入れられる。第1の層は、その特定の用途に合った厚さを有することができる。非限定的な範囲は1μm~4mmでもよく、厚さは、2μm、3μm、4μm、5μm、6μm、7μm、8μm、9μm、10μm、100μm、200μm、300μm、400μm、500μm、600μm、700μm、800μm、900μm厚、または1mm、2mm、もしくは3mm厚、またはその中の任意の範囲でもよい。第1のポリマー層の厚さは、第1の層および他の層の組み合わせが、優れた光学特性(例えば、高い光透過率または低いヘーズ(例えば、ASTM D1003によって求められた時に0.1~10))を有する光互変性材料になるように変更することができる。刺激の非限定的な例には、熱もしくは加熱の刺激または電磁放射線の刺激(例えば、紫外線、可視光線、太陽光など)が含まれる。従って、本発明の光互変性材料は、刺激に反応して、または刺激の非存在下で、もしくは前記刺激が取り除かれると(例えば、無色状態から着色状態、第1の着色状態から第2の着色状態(第1の着色状態および第2の着色状態が異なる色である場合)、または着色状態から無色状態などに))色を迅速に変えることができる。この色状態のシフトまたは変化は、10分未満、9分未満、8分未満、7分未満、6分未満、5分未満、4分未満、3分未満、2分未満、もしくは1分未満、30秒未満、15秒未満、またはそれより速く起こってもよい。好ましい態様において、色の変化は、前記刺激に曝露されたら、または前記刺激が取り除かれたら、もしくは前記刺激の非存在下では、120秒未満、90秒未満、60秒未満、または30秒未満で起こってもよい。10分を超える平均速度で切り替わる現在利用可能な可逆的光互変性材料とは対照的に、刺激が取り除かれると、または刺激の非存

20

30

40

50

在下で、このように高速で切り替わることは予期せぬ驚くべきことである。好ましい局面において、光互変性材料は、熱または電磁放射線などの刺激に供される前、および供された後では透き通っているか、または半透明である。一部の態様において、光互変性材料は、前記刺激に反応して光学的に透明な状態(すなわち、透過率>70%、透明度(Clarity)>70%、およびヘーズ<4)ならびに/もしくは無色状態から着色状態に変化するか、または前記刺激に反応して第1の色から第2の色に変化する。ヘーズ、透過率、および透明度の値は、このような値を測定するための国際的に知られており、承認されている標準物質である標準品ASTM D1003を用いることによって測定される。第1の色および第2の色の非限定的な例には、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、藍色、青紫色、灰色、茶色、およびこのような色の様々な暗度が含まれる。色は、本発明の材料において用いられる光互変性化合物または染料の選択に基づいて設計することができる。刺激(例えば、熱または電磁放射線)が取り除かれたら、または無くなったら、光互変性材料は、10分以内、9分以内、8分以内、7分以内、6分以内、5分以内、4分以内、3分以内、2分以内、もしくは1分以内、または30秒以内もしくは15秒以内に元の着色状態または無色状態に戻ることができる。特定の局面において、光互変性材料は、厚さが $1\mu\text{m}$ ~10mmまたはより好ましくは $1\mu\text{m}$ ~4mmの平面のまたは実質的に平面のフィルムまたはシートである。光互変性化合物または染料の非限定的な例には、参照により、このセクションに組み入れられる、本明細書において特定された光互変性化合物または染料が含まれる。このような例には、クロメン、スピロキサジン(spiroxazine)、スピロピラン、フルギド、フルギミド(fulgimide)、アニル、ペリミジンスピロシクロヘキサジエノン(perimidinespirocyclohexadienone)、スチルベン、チオインジゴイド(thioindigoid)、アゾ染料、もしくはジアリールエテン、またはその任意の組み合わせが含まれる。

10

20

30

40

50

【0009】

さらに、および下記で詳細に説明するように、光互変性材料は、第1の層に取り付けられた、または接着された、さらなるポリマー層または非ポリマー層を含んでもよい。これらのさらなる層は、光互変性材料の中に層の積み重ねが存在するように設計されてもよい。少なくとも2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、またはそれより多い、さらなる層が光互変性材料に組み込まれてもよい。さらなる層は第1の層の自由表面のどちらにも取り付けられてもよく、互いに直接積み重なってもよい。さらなる層は、ポリマー層、例えば、ポリカーボネート層、ポリスルホン層、環式オレフィン層、熱可塑性ポリウレタン層、もしくは熱可塑性ポリオレフィン層、またはその任意のコポリマーもしくはブレンドでもよい。あるいは、または組み合わせて、さらなる層は、非ポリマー層、例えば、ガラス層またはセラミック層または金属層でもよい。本発明の特定の局面において、さらなる下地はポリマー化合物(例えば、第2のポリマー層)である。第2のポリマー層は「熱間加工」層でもよい。第2のポリマー層において用いられるポリマーの非限定的な例は、ポリカーボネートポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスルホンポリマーもしくはそのコポリマー、環式オレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリウレタンポリマーもしくはそのコポリマー、熱可塑性ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスチレンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリ(メチル)メタクリレートポリマーもしくはそのコポリマー、または任意の光学的に透き通ったポリマーもしくはそのコポリマー、またはその任意のポリマーブレンドである。特定の態様において、第1の層およびさらなる層は両方とも、本明細書全体を通して特定される光互変性化合物または染料を含んでもよい。特定の場合では、第2のポリマー層は、ポリカーボネートポリマーまたはそのコポリマーもしくはブレンドを含む。このようなポリマーの非限定的な例は本明細書において示され、参照により本セクションに組み入れられる。好ましい局面において、ポリカーボネートポリマーは、ビスフェノールA-セバシン酸コポリマーなどのコポリマーである。第2のポリマー層は、その特定の用途に合った厚さを有することができる。非限定的な範囲は $1\mu\text{m}$ ~4mmでもよく、厚さは、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $900\mu\text{m}$ 厚、または1mm、2mm、もしくは3mm厚、またはその中の任意の範囲でもよい。この構成により、第1のポ

リマー層の中にある光互変性化合物は、その構造を、刺激に反応して不活化状態から活性化状態に、または刺激の非存在下では、もしくは刺激が取り除かれると活性化状態から不活化状態に、効率的にかつ迅速に切り替えるかまたは変えることが可能になる。例えば、前記第1の層および第2の層を同時押出することによって、または前記第1の層および第2の層を積層することによって、第1のポリマー層は第2のポリマー層と接触されてもよい。ある層の表面の一部は他の層の表面の一部と接触していてもよい。場合によっては、各層のそれぞれの表面の50%、40%、30%、20%、10%、または5%までが他の層と接触している。または、第1の層および第2の層は、接着剤(例えば、ポリ酢酸ビニルまたはポリビニルブチラール)を用いて互いに接着されてもよい。

【0010】

上述の本発明の光互変性材料のいずれか1つを作製するための方法も開示される。光互変性材料は、押出機に入れて、第1のポリマーと光互変性化合物とを含む組成物を押し出すことによって作ることができる。同時押出方法または積層方法のいずれかを用いて、複数の層を有する光互変性材料を作ることができる。特に、これらの方法はいずれも、優れた光学特性を有する光互変性物品を作製するためのプロセスを単純化する。例として、同時押出プロセスは、(a)ポリマーおよび光互変性化合物を含む第1の組成物(第1のポリマー層)を第1の押出機に入れて押し出す工程、(b)ポリカーボネートポリマーもしくはコポリマーまたは前記ポリカーボネートポリマーもしくはコポリマーのポリマーブレンドを含む第2の組成物(第2のポリマー層)を第2の押出機に入れて押し出す工程、ならびに(c)第1の組成物および第2の組成物が互いに接触して本発明の光互変性材料を形成するように、押し出された第1の組成物および第2の組成物を金型に導入する工程を含んでもよい。積層プロセスの場合、(a)ポリマーおよび光互変性化合物を含む第1のポリマーフィルムを得る工程、(b)ポリカーボネートポリマーもしくはコポリマーまたは前記ポリカーボネートポリマーもしくはコポリマーのポリマーブレンドを含む第2のポリマーフィルムを得る工程、ならびに(c)第1のポリマーフィルムおよび第2のポリマーフィルムが互いに接着するように第1のポリマーフィルムおよび第2のポリマーフィルムを一緒に押しつける行程を含んでもよい。好ましい態様において、第2のポリマーフィルムは第1のポリマーフィルムの上に配置される(例えば、ポリカーボネートフィルムがポリエチレンフィルムの表面にある)。押しつける工程(c)は、100~250 の温度で1~5分間、25~250psiの圧力を使用することを含んでもよい。特定の局面において、層の間に十分な接着を確実にするために、積層プロセス中に、接着剤(例えば、ポリ酢酸ビニルまたはポリビニルブチロール(polyvinyl butyrol))が第1のポリマーフィルムと第2のポリマーフィルムとの間に配置されてもよい。特に、同時押出プロセスおよび積層プロセスは両方とも、本発明の光互変性材料の中に存在する光互変性染料の安定性にも構造にも悪影響を及ぼさない温度で行うことができる。例えば、両プロセスとも250 以下または200 以下の温度で行うことができる。

【0011】

本発明の非限定的な一態様において、1種類または複数種の光互変性化合物を含む第1のポリマー層;および第2の層を含んでもよい多層性光互変性材料であって、第1のポリマー層が熱可塑性ポリマーを含み、第1の刺激に曝露されると色1から色2に変化することができ、1種類または複数種の光互変性化合物の少なくとも1つが有機光互変性化合物である、多層性光互変性材料が開示される。2つ、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、9つ、10の層、またはそれより多い層を有する積み重ね、または積層構造を形成することができるように、さらなる層も加えることができる。ここで、層の1つまたは複数は、他の層とは無関係に、恒久的に着色されているように設計されてもよく、ある特定の刺激に反応して色を変えるように設計されてもよく、ある特定の刺激に反応して色を変え、次いで、ある特定の刺激の非存在下では不活性色に迅速に戻るように設計されてもよく、またはその任意の組み合わせでもよい。本発明の文脈において色1とは第1の色を意味し、色2とは第2の色を意味する。本発明の文脈において色の変化には、ある色(例えば、赤色)から別の色(例えば、青色)への変化、彩度(または明度もしくは暗度)の変化(例えば、赤色から薄い赤色または赤色から濃い赤色)、無色または透き通っている状態から色がついた状態(例えば、光学

10

20

30

40

50

的に透明から赤色)への変化、色がついた状態から無色または透き通っている状態(例えば、赤色から光学的に透明)への変化、不透明な色から半透明な色または光学的に透明への変化、半透明な色または光学的に透明から不透明な色への変化)が含まれるが、これに限定されない。なおさらに、色は、半透明および不透明な色を含む。例として、光互変性材料の第1の層は、第1の刺激が取り除かれると、色2から色1に迅速に(例えば、10分未満、9分未満、8分未満、7分未満、6分未満、5分未満、4分未満、3分未満、2分未満、1分未満、もしくはそれより短く、または45秒未満もしくは30秒未満で)変化することができてよい。第1の刺激は、電磁放射線(例えば、自然の太陽光、紫外線、可視光線、UVランプからの光、白熱、蛍光、ハロゲン、ネオン、またはLED光源からの光、赤外線など)でもよい。一部の局面において、色1または2は光学的に透明である。他の局面では、色1もしくは2またはその両方とも、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、青紫色、白色、黒色、またはその任意の暗度、明度、もしくは彩度、またはその任意のバリエーションもしくは組み合わせ(例えば、茶色、マゼンタ、紫色など)でもよい。一部の局面において、多層性光互変性材料の第2の層は、非ポリマー層(例えば、ガラス、金属、木材、もしくはセラミック材料、または光互変性材料を支持するための下地)でもよい。他の場合において、多層性光互変性材料の第2の層は、ポリマー層またはポリマーブレンド層(例えば、ポリカーボネートポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスルホンポリマーもしくはそのコポリマー、環式オレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリウレタンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスチレンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリ(メチル)メタクリレートポリマーもしくはそのコポリマー、または任意の光学的に透き通ったポリマーもしくはそのコポリマー、またはその任意のポリマーブレンドを有する層)でもよい。ポリオレフィンの非限定的な例には、ポリエチレンポリマーもしくはポリプロピレンポリマーまたはコポリマーもしくはブレンド、例えば、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリエチレン-ポリプロピレンコポリマー、もしくは環式オレフィンコポリマー、またはその任意の組み合わせが含まれる。光互変性材料の第2の層は、第2の光互変性化合物もしくは材料、サーモクロミック化合物もしくは材料、またはエレクトロクロミック化合物もしくは材料、あるいはその任意の組み合わせを含んでもよい。この第2の層は、第1の刺激に曝露されると、もしくは第2の刺激に曝露されると、または両刺激に曝露されると色3から色4に変化することができてよい。色3とは第3の色を意味する。色4とは、第3の色と異なる第4の色を意味する。第2の刺激は、電磁放射線、熱、もしくは電流、またはその任意の組み合わせでもよい。第2の層は、第1の刺激が取り除かれると、もしくは第2の刺激が取り除かれると、または両刺激が取り除かれると色4から色3に色を変えることができてよい。色3または色4はそれぞれ光学的に透明でもよく、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、青紫色、白色、黒色、またはその任意の暗度もしくはバリエーションもしくは組み合わせでもよい。特定の場合では、色3または色4の1つは光学的に透明でもよい。多層性光互変性材料は第3の層をさらに含んでもよい。第3の層は、第1の刺激もしくは第2の刺激に曝露されると、または第3の刺激に曝露されると色5から色6に変化することができてよい。色5とは第5の色を意味する。色6とは、第5の色とは異なる第6の色を意味する。多層性光互変性材料は第4の層をさらに含んでもよい。第4の層は、第1の刺激もしくは第2の刺激に曝露されると、または第4の刺激に曝露されると色7から色8に変化することができてよい。色7とは第7の色を意味する。色8とは、第7の色とは異なる第8の色を意味する。ある特定の非限定的な態様において、色1、2、3、4、5、6、7、および8はそれぞれ異なる色でもよい。第3の刺激および/または第4の刺激は、電磁放射線、熱、もしくは電流、またはその任意の組み合わせでもよい。第3の層は、第1の刺激、第2の刺激、および/または第3の刺激が取り除かれると色6から色5に変化することができてよい。第4の層は、第1の刺激、第2の刺激、および/または第4の刺激が取り除かれると色8から色7に色を変えることができてよい。色5、6、7、および8はそれぞれ独立に光学的に透明でもよく、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、青紫色、白色、黒色、またはその任意の暗度もしくはバリエーションもしくは組み合わせでもよい。場合によ

10

20

30

40

50

っては、色5または6は光学的に透明であり、色7または8の1つは光学的に透明である。一部の態様において、第1のポリマー層は、第1の刺激の非存在下では第1の初期色を第1の層に付与する非光互変性の染料または顔料を含んでもよい。第2の層は、第2の刺激の非存在下では第2の初期色を第2の層に付与する非光互変性の染料または顔料を含んでもよい。第3の層は、第3の刺激の非存在下では第3の初期色を第3の層に付与する非光互変性の染料または顔料を含んでもよい。第4の層は、第4の刺激の非存在下では第4の初期色を第4の層に付与する非光互変性の染料または顔料を含んでもよい。場合によっては、層の1つまたは複数は、活性化状態に変化し、刺激が取り除かれても不活化状態に戻らない不可逆的光互変性化合物を含んでもよい。場合によっては、刺激に反応して層の一部だけが色を変え、次いで、刺激が取り除かれると元の色に迅速に戻る(例えば、光互変性化合物が、ある特定の層の特定の部分または位置に置かれ、そして、層のその部分が変色特性を有することができる場合)。第1の層、第2の層、第3の層、および第4の層はそれぞれ独立に、前記刺激に供される前に透き通っていてもよく、半透明でもよく、不透明でもよい。一局面において、第1の層、第2の層、第3の層、および第4の層はそれぞれ独立に、前記刺激に供されると透き通るか、半透明になるか、または不透明になる。多層性光互変性材料は、第5の層、第6の層、第7の層、第8の層、第9の層、または第10の層、またはさらに多くの層をさらに含んでもよい。さらなる層があると、外部刺激に反応して色およびバリエーションのさらなるバリエーションが可能になる。これらのさらなる層(3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、9つ、10つの層、またはそれより多い層)はそれぞれ独立にポリマー層もしくは非ポリマー層(例えば、ガラス、金属、セラミック、木材)でもよく、下地(例えば、製造物品、例えば、自動車、もしくは自動車、建物、窓、床板壁、天井、屋根、水槽、ソーラーパネルなどの表面)でもよい。さらなる層(3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、9つ、10つの層、またはそれより多い層)はそれぞれ独立に、1種類または複数種の光互変性、サーモクロミック、もしくはエレクトロクロミック化合物もしくは材料、またはその組み合わせを含んでもよく、このような光互変性、サーモクロミック、もしくはエレクトロクロミック化合物またはその材料を含まなくてもよい。場合によっては、多層性光互変性材料(例えば、材料の全表面または材料の表面の一部だけ)は刺激の非存在下では光学的に透明でもよく、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、青紫色、白色、黒色、またはその任意の暗度もしくはバリエーションもしくは組み合わせになってもよい。一部の特定の局面において、多層性光互変性材料は、刺激による活性化の前に光学的に透明でもよく、刺激による活性化の後に光学的に透明になってもよい。同様に、多層性光互変性材料は刺激に曝露されると光学的に透明になってもよく、赤色、オレンジ色、黄色、緑色、青色、青紫色、白色、黒色、またはその任意の暗度もしくはバリエーションもしくは組み合わせになってもよい。第2の層が第2の刺激に曝露された時に色3から色4に変化することができてもよい速度とは異なる速度で、変色材料の第1の層は第1の刺激に曝露された時に色1から色2に変化することができてもよい。第1の層が第1の刺激に曝露された時に色1から色2に変化することができる速度、および/または第2の層が第2の刺激に曝露された時に色3から色4に変化することができる速度とは異なる速度で、変色材料の第3の層は第3の刺激に曝露された時に色5から色6に変化することができてもよい。第1の層が第1の刺激に曝露された時に色1から色2に変化することができる速度、第2の層が第2の刺激に曝露された時に色3から色4に変化することができる速度、および/または第3の層が第3の刺激に曝露された時に色5から色6に変化することができる速度とは異なる速度で、光互変性材料の第4の層は、第4の刺激に曝露された時に色7から色8に変化することができてもよい。第1の層、第2の層、第3の層、または第4の層において色が変化する速度は、各層の厚さを変更することによって、または各層にある光互変性染料もしくは顔料の量を変更することによって、またはその両方によって変更することができる。各層の厚さの非限定的な例は $1\mu\text{m}$ ~ 4mm でもよく、または厚さは、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $200\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $700\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $900\mu\text{m}$ 厚、または 1mm 、 2mm 、もしくは 3mm 厚、またはその中の任意の範囲でもよい。多層性光互変性材料の第1の層は第2の層と接触されてもよく、第2の層に接着されてもよい。しかしながら、他の局面では、

10

20

30

40

50

第1の層は第2の層と接触していないか、または第2の層に接着されていない。本発明の光互変性材料の第1の層にある熱可塑性ポリマーは、ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスチレンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリ(メチル)メタクリレートポリマーもしくはそのコポリマー、またはポリカーボネートポリマーもしくはそのコポリマー、またはその任意のブレンドでもよい。第2の層、第3の層、または第4の層はそれぞれ、ポリカーボネートポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスルホンポリマーもしくはそのコポリマー、環式オレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリオレフィンポリマーもしくはそのコポリマー、ポリスチレンポリマーもしくはそのコポリマー、またはポリ(メチル)メタクリレートポリマーもしくはそのコポリマー、またはその任意のブレンドを含んでもよい。特定の局面において、熱可塑性ポリオレフィンポリマーまたはそのコポリマーはポリエチレンもしくはポリプロピレンまたはその組み合わせである。ポリオレフィンポリマーは、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、もしくは超高分子量ポリエチレン、またはその任意の組み合わせでもよい。さらに特定の態様において、ポリオレフィンコポリマーはポリエチレン-ポリプロピレンコポリマーまたは環式オレフィンコポリマーである。変色材料の第1の層の厚さは、第2の層、第3の層、および/または第4の層の厚さと異なる厚さを有してもよい。

10

20

30

40

50

【0012】

なおさらに、単層性光互変性材料または多層性光互変性材料は添加剤をさらに含んでもよい。添加剤の非限定的な例には、可塑剤、紫外線吸収化合物、蛍光増白剤、紫外線安定剤、熱安定剤、拡散剤(diffuser)、離型剤、酸化防止剤、くもり止め剤、清澄剤、核剤、ホスファイトもしくはホスホナイトまたはその両方、光安定剤、一重項酸素クエンチャー、加工助剤、帯電防止剤、あるいは充填剤または強化材料のいずれか1つまたは任意の組み合わせが含まれる。紫外線吸収化合物の非限定的な例には、315～400nmの波長を含む紫外線A光を吸収することができる紫外線吸収化合物(例えば、アボベンゾン(avobenzene)(Parsol(登録商標)1789, AbcamBiochemicals(登録商標), USA)、ビスジスリゾールニナトリウム(bisdisulizole disodium)(Neo Heliopan(登録商標)AP, Symrise, Germany)、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル(Uvinul(登録商標)A Plus, BASF)、エカムスル(ecamsule)(Mexoryl SX, L'Oreal, France)、もしくはアントラニル酸メチル、またはその任意の組み合わせ)、あるいは280～315nmの波長を含む紫外線B光を吸収することができる紫外線吸収化合物(例えば、4-アミノ安息香酸(PABA)、シノキセート、エチルヘキシルトリアゾン(Uvinul(登録商標)T 150, BASF)、ホモサラート、4-メチルベンジリデンカンファー(Parsol(登録商標)5000)、メトキシ桂皮酸オクチル(オクチノキサート)、サリチル酸オクチル(オクチサラート(octisalate))、パディメート0(Escalol(登録商標)507, Ashland Inc., USA)、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(エンズリゾール(ensulizole))、ポリシリコーン-15(Parsol(登録商標)SLX)、トロラミンサリチル酸(trolamine salicylate)、またはその任意の組み合わせ)、あるいは280～400nmの波長を含む紫外線AおよびB光を吸収することができる紫外線吸収化合物(例えば、ベモトリジノール(Tinosorb S, BASF)、ベンゾフェノン1～12、ジオキシベンゾン、ドロメトリゾールトリシロキサン(drometrizole trisiloxane)(Mexoryl XL)、イスコトリジノール(iscotrizinol)(Uvasorb(登録商標)HEB, 3V Sigma, Italy)、オクトクリレン、オキシベンゾン(Eusolex 4360, Merck KGaA, Germany)、もしくはスルイソベンゾン、またはその任意の組み合わせ)が含まれる。

【0013】

本発明の光互変性材料の任意の層において使用することができる顔料の非限定的な例には、金属ベースの顔料(例えば、カドミウム顔料(例えば、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムグリーン、カドミウムオレンジ、カドミウムスルホセレンド)、クロム顔料(例えば、クロムイエローおよびクロムグリーン)、コバルト顔料(例えば、コバルトバイオレット、コバルトブルー、セルリアンブルー、オーレオリン(コバルトイエロー)、銅顔料(例えば、アジュライト、ハンパーブル、ハンプルー、エジブシャンブルー

、マラカイト、パリスグリーン、フタロシアニンブルーBN、フタロシアニングリーンG、ベルディグリス、ピリジアン)、酸化鉄顔料(例えば、サンギーン(sanguine)、カプトウムモルトウム(caput mortuum)、オキシドレッド(oxide red)、レッドオーカー(red ochre)、ベネチアンレッド、プルシアンブルー)、鉛顔料(例えば、リードホワイト(lead white)、鉛白、ネーブルスイエロー、鉛丹)、マンガン顔料(例えば、マンガンバイオレット)、水銀顔料(例えば、朱)、チタン顔料(例えば、チタンイエロー、チタンベージュ(titanium beige)、チタン(titanium white)、チタンブラック(titanium black))、および(亜鉛顔料(例えば、ジンクホワイト、ジンクフェライト))、またはその任意の組み合わせが含まれる。他の顔料の非限定的な例には、炭素顔料(例えば、カーボンブラック、アイボリーブラック)、クレアーース(clay earth)顔料または酸化鉄(例えば、イエローオーカー(yellow ochre)、生シエナ土、バーントシエナ(burnt sienna)、生アンバー、バーントアンバー(burnt umber))、およびウルトラマリン顔料(例えば、ウルトラマリンまたはウルトラマリングリーンシェード)が含まれる。本発明の一部の態様において、光学的に透明とは、このような値を測定するための国際的に知られており、承認されている標準物質である標準品ASTM D1003を用いることによって測定された場合における、>70%の透過率値、>70%の透明度値、および<4のヘーズ値を指すことがある。本発明の光互変性材料の任意の層において使用することができる他の有機染料には、刺激が取り除かれた時に戻らない光互変性染料(「不可逆的光互変性染料」)および非光互変性染料が含まれる。非光互変性染料化合物の非限定的な例には、ピロフタロン(pyrophthalone)、ペリレン、ペリレン誘導体、またはその任意の組み合わせが含まれる。

10

20

【0014】

さらに別の態様において、本発明の光互変性材料のいずれか1つについて、刺激に反応して、選択された色または彩度を得る方法または変える方法が開示される。前記方法は、以下の工程：

(1) 光互変性材料に反応性材料を含める工程であって、有機光互変性化合物が第1の刺激に曝露されると色1から色2に変化し、反応性材料が第2の刺激に反応して色3から色4に変化し、第1の刺激および第2の刺激に反応して色2および色4が組み合わせされると、選択された色もしくは彩度が生じる工程；

(2) 第1のポリマー層の厚さを変更する、もしくは光互変性材料に最外層を加える工程であって、第1の刺激に反応して、選択された色もしくは彩度の変化が得られる工程；

30

(3) 第1のポリマー層の内部に有機光互変性化合物を選択的に配置する工程であって、第1の刺激に反応して、選択された色もしくは彩度が得られる工程；

(4) 第1の刺激の非存在下で色9を有する第1のポリマー層を得る工程であって、有機光互変性化合物が第1の刺激に曝露されると色1から色2に変化し、第1の刺激に反応して色2および色9が組み合わせされると、選択された色もしくは彩度が生じる工程；

(5) 光互変性材料に、第1の刺激の非存在下で色10を有する第2の層を含める工程であって、有機光互変性化合物が第1の刺激に曝露されると色1から色2に変化し、第1の刺激に反応して、色2および色10が組み合わせされると、選択された色もしくは彩度が生じる工程；または

(6) 第1の刺激に反応して、選択された色もしくは彩度を得るように、重量で、光互変性材料に存在する有機光互変性化合物の量を変更する工程

40

のいずれか1つ、または任意の組み合わせ、または全てを含んでもよい。特定の局面において、工程(1)が用いられ、反応性材料が、有機光互変性化合物と共に第1のポリマー層の内部に含められる。または、もしくはさらに、反応性材料は光互変性材料の第2の層にも含めることができる。他の箇所では考察されているように、反応性材料は、第2の有機光互変性化合物、サーモクロミック材料、もしくはエレクトロクロミック材料、またはその任意の組み合わせでもよく、材料および化合物を単一の変色材料において使用してもよい。一態様において、工程(2)が用いられ、第1のポリマー層の厚さを増やすか、または光互変性材料に最外層を加えると、第1の刺激に反応して得られる選択された彩度が低くなる。または、第1のポリマー層の厚さを減らすと、第1の刺激に反応して得られる選択された彩

50

度が高くなる。別の局面において、工程(3)が用いられ、第1の刺激からより遠ざけた位置に有機光互変性化合物を配置すると、第1の刺激に反応して得られる選択された彩度が低くなる。または、第1の刺激に近づけて有機光互変性化合物を配置すると、第1の刺激に反応して得られる選択された彩度が高くなる。別の局面において、工程(4)が用いられ、色9は、色9を有する顔料またはポリマーを用いることによって得ることができる(例えば、第1のポリマー層が、色9の静止した、または刺激されていない初期色を有してもよい)。別の態様において、工程(5)が用いられ、色10は、色10を有する顔料またはポリマーを用いることによって得ることができる(例えば、第2の層が、色10の静止した、または刺激されていない初期色を有してもよい)。別の態様において、工程(6)が用いられ、重量で、光互変性材料に存在する有機光互変性化合物の量を増やすと、第1の刺激に反応して得られる選択された彩度を高くすることができる。または、重量で、光互変性材料に存在する有機光互変性化合物の量を減らすと、第1の刺激に反応して得られる選択された彩度を低くすることができる。

10

20

30

40

50

【0015】

さらに別の態様において、本発明の光互変性材料のいずれか1つが刺激に反応して色または彩度を変える選択された期間を得る方法または変える方法が開示される。前記方法は、以下の工程：

- (1) 第1の刺激に反応して色もしくは彩度の変化が起こる選択された期間を得るように、第1のポリマー層の厚さを変更する、または光互変性材料に最外層を加える工程；
 - (2) 第1の刺激に反応して色もしくは彩度の変化が起こる選択された期間を得るように、第1のポリマー層の内部に有機光互変性化合物を選択的に配置する工程；
 - (3) 第1の刺激に反応して色もしくは彩度の変化が起こる選択された期間を得るように、重量で、光互変性材料に存在する有機光互変性化合物の量を変更する工程；または
 - (4) 第1の刺激に反応して、または色3から色4に反応性材料の色を変える第2の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を得るように、光互変性材料に反応性材料を含め、重量で、光互変性材料に存在する反応性材料の量を変更する工程
- のいずれか1つ、または任意の組み合わせ、または全てを含んでもよい。特定の局面において、工程(1)が用いられ、第1のポリマー層の厚さを増やすか、または光互変性材料に最外層を加えると、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を長くすることができる。または、第1のポリマー層の厚さを減らすと、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を短くすることができる。一態様において、工程(2)が用いられてもよく、第1の刺激からより遠ざけた位置に有機光互変性化合物を配置すると、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を長くすることができる。または、第1の刺激に近づけて有機光互変性化合物を配置すると、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間が短くなる。別の局面において、工程(3)が用いられ、重量で、光互変性材料に存在する有機光互変性化合物の量を増やすと、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を短くすることができる。または、重量で、光互変性材料に存在する有機光互変性化合物の量を減らすと、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を長くすることができる。さらなる局面において、工程(4)が用いられ、重量で、光互変性材料に存在する反応性材料の量を増やすと、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を短くすることができる。または、重量で、光互変性材料に存在する反応性材料の量を減らすと、第1の刺激に反応して色または彩度の変化が起こる選択された期間を長くすることができる。ここでもまた、反応性材料は、第2の有機光互変性化合物、サーモクロミック材料、もしくはエレクトロクロミック材料、またはその任意の組み合わせでもよく、材料および化合物を単一の変色材料において使用してもよい。

【0016】

本発明の多層性光互変性材料のいずれか1つを作製するための方法も開示される。同時押出方法または積層方法のいずれかを使用することができる。特に、これらの方法はいずれも、本発明の材料を作製するためのプロセスを単純化する。例として、同時押出プロセ

スは、(a)第1の熱可塑性ポリマーまたはそのブレンドおよび1種類または複数種の光互変性化合物を含む第1の組成物を押し出して、第1の層を得る工程；ならびに(b)第1の層を第2の層に取り付けて、または接着させて、本発明の多層性光互変性材料を形成する工程を含んでもよい。第2の層は、第2のポリマーまたはポリマーブレンドを含む第2の組成物を押し出して、第2の層を得ることによって得ることができる。前記方法は、第1の組成物および第2の組成物が互いに接触して、本発明の多層性光互変性材料を形成するように、第1の組成物および第2の組成物を金型の中に押し出す工程をさらに含んでもよい。積層プロセスの場合、前記方法は、(a)熱可塑性ポリマーおよび光互変性化合物を含む第1のポリマーフィルムまたは層を得る工程、(b)第2のフィルムまたは層(ポリマーまたは非ポリマーのいずれか)を得る工程、ならびに(c)第1の層および第2の層が互いに接着するように、第1および第2のフィルムまたは層を一緒に押しつける工程を含んでもよい。押しつける工程(c)は、100～250 の温度で1～5分間、25～250psiの圧力を使用する工程を含んでもよい。特定の局面において、層の間で十分な接着を確実にするために、積層プロセス中に、接着剤(例えば、ポリ酢酸ビニルまたはポリビニルブチロール)が第1のフィルムまたは層と第2のフィルムまたは層との間に配置されてもよい。特に、同時押出プロセスおよび積層プロセスは両方とも、本発明の光互変性材料の内部に存在する光互変性染料の安定性にも構造にも悪影響を及ぼさない温度で行うことができる。例えば、両プロセスとも250 以下または200 以下の温度で行うことができる。前記方法は、光互変性材料が、本発明の光互変性材料の層において用いられた層または材料の組み合わせに基づいて望ましい色または目標の色に変わるように、光互変性材料を、電磁放射線、熱、もしくは電流、またはその任意の組み合わせを含む刺激に供する工程をさらに含んでもよい。

【0017】

前記および本明細書全体を通して説明される光互変性材料は製造物品とつながることができてもよい。製造物品の非限定的な例には、窓、ガラス、アイウェア、乗用車もしくは乗用車の任意の表面(例えば、シート、ルーフドアパネル、フード、リムもしくは車輪、ダッシュボード)、家の内壁もしくは外壁、オフィスビル、店舗など、屋根、器具、テーブルの上面、床もしくは床板(例えば、タイル、木材、リノリウムなど)、タイル、手持式装置、汎用製品用および汎用器具用のハウジング/骨組、生地および衣服、パッケージ、容器、回路基板および電気/電子パッケージ、玩具、大量輸送の内装および外装、美術品およびロゴ、看板、ディスプレイ、または偽造対策が含まれる。

【0018】

「活性化された光互変性化合物」とは、光に反応して構造または形を変え、それによって、化合物の色を元の状態または「不活化」状態から「活性化」状態にシフトする光互変性化合物または染料を指す。構造または形状の変化の非限定的な例には、cis-trans異性化、分子内水素転移、分子内基転移、解離プロセス、および電子移動が含まれる。

【0019】

「不可逆的光互変性化合物または染料」とは、活性になった後に、不活化状態に切り替えることができないか、または不活化状態に切り替わるのがかなり遅い(例えば、10分を超える)化合物または染料を指す。

【0020】

ヘーズ、透過率、および光学的透明度の値は、このような値を測定するための国際的に知られており、承認されている標準物質である標準品ASTM D1003を用いることによって測定される。

【0021】

「ポリマー」という用語は、ホモポリマー、コポリマー、ホモポリマーのブレンド、コポリマーのブレンド、ならびにホモポリマーおよびコポリマーのブレンドを指す。

【0022】

「つながっている(coupled)」という用語は、必ずしも直接的であるとは限らず、必ずしも機械的であるとは限らないが、接続していること(connected)と定義される。「つながっている」2つのものは互いに一体となってもよい。

【0023】

「約(about)」または「約(approximately)」という用語は、当業者が理解しているものに近いものであると定義される。非限定的な一態様では、これらの用語は、10%以内、好ましくは5%以内、より好ましくは1%以内、最も好ましくは0.5%以内であると定義される。

【0024】

「1つの(a)」または「1つの(an)」という単語の使用は、特許請求の範囲または本明細書において「含む(comprising)」という用語と一緒に用いられた時に、「1つの(one)」を意味することがあるが、「1つまたは複数の(one or more)」、「少なくとも1つの」、および「1つまたは複数の(one or more than one)」の意味とも一致する。

10

【0025】

「含む(comprising)」(ならびに「含む(comprise)」および「含む(comprises)」などの含む(comprising)の任意の形)、「有する(having)」(ならびに「有する(have)」および「有する(has)」などの有する(having)の任意の形)、「含む(including)」(ならびに「含む(contains)」および「含む(include)」などの含む(including)の任意の形)、または「含有する(containing)」(ならびに「含有する(contains)」および「含有する(contain)」などの含有する(containing)の任意の形)という単語は包括的(inclusive)またはオープンエンドであり、列挙されていない追加の要素も方法工程も排除しない。

【0026】

前記光互変性材料ならびに本発明の材料を作製および使用する関連プロセスは、本明細書全体を通して開示された特定の成分(ingredient)、成分(component)、化合物、組成物、加工工程などを「含む(comprise)」、「から本質的になる(consist essentially of)」、または「からなる(consist of)」ことができる。非限定的な一局面における移行句「から本質的になる」について、前述の光互変性材料の基本的かつ新規の特徴は、光互変性材料が、外部刺激に反応して変色能力を有する1種類または複数種の染料を、ある層に含むことができるということである。なおさらに、層の少なくとも1つは高速切り替え特性を有するように構築することができる(例えば、ある特定の刺激に反応して活性化された染料は、前記刺激の非存在下では、10分以内、9分以内、8分以内、7分以内、6分以内、5分以内、4分以内、3分以内、2分以内、もしくは1分以内、または45秒未満もしくは30秒未満で不活化状態に切り替わることができる)。なおさらに、複数種の染料が用いられる場合、染料の1つは不可逆的光互変性染料でもよい。

20

30

【0027】

本発明の他の目的、特徴、および利点は、以下の図面、詳細な説明、および実施例から明らかになるだろう。しかしながら、図面、詳細な説明、および実施例は本発明の特定の態様を示すが、例示のためだけに示され、限定すると意図されないことが理解されるはずである。さらに、この詳細な説明から本発明の精神および範囲の中で修正および変更が当業者に明らかになることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】光互変性化合物または染料が紫外線などの光に反応して形を不活化型から活性化型に変えるための自由体積または空間を含むポリマーマトリックスの図である。

40

【図2】本発明の多層性光互変性材料の様々な用途の図である。

【図3】本発明の多層性光互変性材料と共に使用することができるサーモクロミックポリマーである。

【図4】光学的に透明な融合PC-PEフィルムをもたらす、PC-PE積層構造を作製するためのプロセスの図である。

【図5】色相環の図である。

【図6A】本発明の二層光互変性材料の断面図である。

【図6B】下地を有する二層光互変性材料の断面図である。

【図6C】接着剤を有する本発明の二層光互変性材料の断面図である。

50

【図 6 D】接着剤および下地を有する本発明の二層光互変性材料の断面図である。

【図 6 E】保護層も含んでもよい本発明の多層光互変性材料の断面図である。

【図 7】さらなる特性を得るために、異なるポリマーのさらに多くの層を含むポリカーボネート-ポリエチレン(PC-PE)積層物の設計の模式図である。

【図 8】本発明の三層性光互変性材料の図である。

【図 9】本発明の二層性光互変性材料の図である。

【図 10】エレクトロクロミック層を含む本発明の二層性光互変性材料の図である。

【図 11】本発明の単層性光互変性材料の図である。

【図 12 A】高流動性延性(high flow ductile)(HFD)ポリカーボネートポリマーおよび500ppmのダイ-2197を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 12 B】HFDポリカーボネートポリマーおよび500ppmのストームパーブルを含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 12 C】HFDポリカーボネートポリマーおよび500ppmのシーグリーンを含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 12 D】HFDポリカーボネートポリマーおよび500ppmのダイ2039を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 13】図13Aは、UV露光後の、スピロキサジン染料および市販のポリウレタンコーティングを含むHFDフィルムの画像である。図13Bは、10～20秒後の、スピロキサジン染料および市販のポリウレタンコーティングを含むHFDフィルムである。

【図 14】図14Aは、室内灯に露光された後の、押し出された、シーグリーン染料を含む高密度ポリエチレンポリマー(HDPE)の画像である。図14Bは、室内灯に露光される前の、押し出された、シーグリーン染料を含む高密度ポリエチレンポリマー(HDPE)の画像である。

【図 15 A】HDPEポリマーおよび1500ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 15 B】HDPEポリマーおよび500ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 15 C】HDPEポリマーおよび250ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 15 D】HDPEポリマーおよび125ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 16 A】市販のレンズのナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 16 B】市販のポリウレタンコーティングのナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 16 C】HDPEポリマーおよび1500ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【図 16 D】ポリカーボネート/ポリエチレン(HFD/HDPE)積層物および1500ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0029】

発明の詳細な説明

外部刺激に反応する光互変性材料を作製しようという試みがこれまでなされてきたが、この材料は、(1)ある特定の刺激に反応して、またはある特定の刺激の非存在下で色を変えるのに十分な反応時間もしくは切り替え時間を欠いていたか、または(2)ある特定の条件下で生じることができる色および刺激のタイプが限られていた。

【0030】

前述のように、本発明の光互変性材料は、これらの問題に対する解決策を提供する。解決策の1つは、刺激に反応して第1の色から第2の色に色を迅速に変え、刺激が取り除かれ

10

20

30

40

50

たら第1の色に戻るように構成することができる光互変性材料である。特定の局面において、前記材料は高速切り替え特性を有してもよい(例えば、ある特定の刺激に反応して活性化された染料は、前記刺激の非存在下では、10分以内、好ましくは、5分以内、より好ましくは、4分以内、3分以内、2分以内、1分以内に、またはそれより短い時間で、不活化状態に切り替わることができる)。例として、少なくとも1種類の光互変性化合物がマトリックス全体に分散もしくは可溶化されたか、またはマトリックスの標的領域に配置された熱可塑性ポリマーベース層を含むように、光互変性材料を構築することができる。これにより、前記層は、ある特定の刺激(例えば、電磁放射線)に反応して色1から色2に色を変え、前記刺激の非存在下では、良好な応答性で、または短い期間で戻ることが可能になる。この切り替わりは10分以内、9分以内、8分以内、7分以内、6分以内、5分以内、4分以内、3分以内、2分以内、1分以内に、またはそれより短い時間で起こる。本発明の別の利点は、ポリマーマトリックス、例えば、ポリカーボネートレンズへの染料の含浸に関連する費用および非効率性なしに、高速切り替え層(例えば、スキン層)を多層材料(例えば、レンズ)に組み込むことによって、刺激に反応して色を変え、刺激が取り除かれた時に迅速に切り替わる望ましい効果が成し遂げられることである。

10

【0031】

別の解決策は、ある特定の刺激に反応して色を変え、刺激が取り除かれた時に迅速に切り替えることができる個々の光互変性層を有する多層性材料を作り出すことである。一部の態様において、層の少なくとも1つは、ある特定の刺激に反応して色を変えない。どちらの場合でも、両解決策とも、色の変化が望まれる多様な製品、製造物品、および用途に組み込むことができる。別の例として、本発明の層の1つが、少なくとも1種類の光互変性化合物がマトリックス全体に分散または可溶化された熱可塑性ポリマーベース層を含むように、二層性材料(または3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、8つ、9つ、10つの層、またはそれより多い層)を構築することができる。これにより、第1の層は、ある特定の刺激(例えば、電磁放射線)に反応して色1から色2に色を変えることが可能になる。本発明の第2の層は、別の刺激(例えば、熱または電気の刺激)に反応して色を(例えば、色3から色4に)変えるように設計することができる。このような構成を用いると、太陽光に反応して色を色1(例えば、光学的に透明)から色2(例えば、緑色)に変えることができる。第2の層は、ある特定の熱レベル(例えば、30 超)に反応して色4(例えば、赤色)にシフトする、刺激されていない初期色(すなわち、色3、例えば、光学的に透明)を有してもよい。従って、この非限定的な多層性材料は、太陽光に反応して光学的に透明から緑色に色を変えることができる。次いで、材料が少なくとも30 の温度に供されれば、第2の層は光学的に透明から赤色に色を変え、それによって、多層性材料の色は緑色から黄色(赤色+緑色=黄色)にシフトする。太陽光が取り除かれているが、熱刺激がそのままであれば、材料は色を黄色から赤色にシフトすることができる。材料の温度を30 未満に下げると、材料は光学的に透明に戻ることができる。このタイプの多層性材料を、例えば、白色表面(例えば、白色に塗装された壁)に適用することができる。そうすると、壁は、太陽光の非存在下で、30 未満の室温では白色の外観を有するだろう。太陽光が壁に当たれば、壁の色は白色から緑色にシフトするように見えるだろう。部屋の温度が少なくとも30 に上昇すれば、壁は緑色から黄色にシフトするように見えるだろう。(例えば、夜に)太陽光が壁から取り除かれているが、部屋の温度が少なくとも30 であれば、壁は赤色に見えるだろう。部屋の温度が30 未満になれば、壁は再び白色に見えるだろう。図2は、本発明の多層性変色材料を使用するための様々な構成および用途の非限定的な図を示す。

20

30

40

【0032】

本発明のこれらの局面および他の非限定的な局面を以下のセクションにおいて詳細に考察する。

【0033】

A. 高速切り替え変色層

本発明のある場合では、光互変性染料の構造完全性の保持を可能にする温度で加工可能であり、かつ大きな自由体積をもつポリマーマトリックスまたは層をもたらずポリマーま

50

たはポリマーブレンド(例えば、第1のポリマー層、フィルム、および/または積層物)を含んでもよい変色材料が開示される。光互変性染料が活性状態(例えば、着色状態)に迅速に切り替わることは予想されていたが、結果として生じたフィルムまたは層に、活性化された染料がそれぞれの不活化形態に迅速に切り替わるのを可能にする能力があることは予想されておらず、驚きをもって発見された(すなわち、このフィルムまたは層には、ある特定の刺激に反応して活性化された染料が前記刺激の非存在下では、10分以内、好ましくは5分以内、より好ましくは4分以内、3分以内、2分以内、1分以内に、またはそれより短い時間で、不活化状態に戻るような高速切り替え特性があった)。比較して、このような染料を有する従来の材料(例えば、染料が上面に含浸されているポリカーボネートレンズ)は、ある特定の刺激の非存在下で、上記より長い時間で(すなわち、刺激が取り除かれた後、10分を超えて)不活性型に切り替わる。

10

【0034】

このようなポリマー層またはフィルムを作り出すのに用いられるポリマーには、ポリオレフィン(例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテンコポリマー、エチレン-プロピレン-ブチレンターポリマー、またはそのブレンド)が含まれる。非限定的な例には、結晶性ポリプロピレン、結晶性プロピレン-エチレンブロックまたはランダムコポリマー、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、エチレン-プロピレンランダムコポリマー、エチレン-プロピレン-ジエンコポリマーなどが含まれる。特定の局面において、ポリオレフィンは、カルボキシル、酸無水物、エポキシ基より選択される少なくとも1つの官能基、または前述の官能基の少なくとも1つを含有する混合物を用いて改変することができる。ポリオレフィンは広範囲の供給元から市販されており、その1つが、様々なグレードの様々なHDPE、LDPE、LLDPE、PPポリマー、コポリマー、およびそのブレンドを供給するSABICである。これらは全て参照により本願に組み入れられる。ポリオレフィンは、チーグラ-ナッタ触媒、メタロセン触媒、または当業者に公知の他の任意の適切な手段によって生成することができる。

20

【0035】

しかしながら、前記ポリオレフィンに加えて、使用することができる他のポリマーには、ポリスチレン、ポリ(メチル)メタクリレート、ポリカーボネートコポリマー(例えば、ビスフェノールAおよびセバシン酸ベースのコポリマーなど)、ポリカーボネートブレンド(例えば、ポリカーボネート/ポリエステルブレンドなど)、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロンなどが含まれる。さらに、アルキルカーボネート、多官能アクリレート、多官能メタクリレート、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、ニトロセルロース、酢酸バリネテ(balyn ete)セルロース、ビニルアルコール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジアシリデンペンタエリスリトール(diacylidene pentaerythritol)などより選択される1種類または複数種のモノマーからポリマーが得られる。

30

【0036】

結果として生じた本発明の高速で切り替わる光互変性層または光互変性フィルムは、他のポリマー(例えば、熱硬化性ポリマーまたは一部のポリカーボネートポリマー)と比較して大きな自由体積をもつ(例えば、図1を参照されたい)。十分な空隙空間を欠く、このような熱硬化性ポリマーマトリックスまたはポリカーボネートポリマーマトリックスを有する製品の例には、自動車ヘッドランプレンズ、照明レンズ、サングラスレンズ、眼鏡レンズ、スイミングゴーグルおよびスキューバマスク、安全ガラス/ゴーグル/スポーツ用ヘルメット/マスクのバイザーを含むバイザー、発動機付き車両(例えば、オートバイ、ATV、ゴルフカート)にある風よけ、電子ディスプレイスクリーン(例えば、e-インク、LCD、CRT、プラズマスクリーン)などが含まれる。従って、大きな自由体積をもつ、このようなポリマーおよびマトリックスのフィルムまたは層は、典型的には、このような製品において用いられたことがなかった。しかしながら、本発明の文脈において、空隙空間が大きい(図1を参照されたい)がゆえに、このようなフィルムまたは層には、光互変性化合物または

40

50

染料が、電磁放射線に反応して活性化状態(ある特定の刺激によって活性化された)から不活化状態(前記刺激の非存在下)に迅速に(例えば、10分未満、5分以下、および1分以下で)切り替わるのを可能にする能力を有することが驚きをもって発見された。従って、ある特定の刺激の非存在下で最初の、または不活化された色状態に迅速に戻るることができる変色能力を前記製品に提供する本発明のフィルムは上述の製品にとって有益な可能性がある。なおさらに、これらの本発明のフィルムは、もっと堅い下地(例えば、木材、ガラス、布地、塗料、ポリマー、およびマトリックス(例えば、ポリカーボネート))と使用することもできる。

【0037】

特に、このような製品または堅い下地と共に、本発明の高速切り替え変色層が用いられた時、ある特定の製品または下地の衝撃強さおよび/または光学的透明度が損なわれることなく製品または下地は変色能力をもつ。

【0038】

B.さらなる変色層

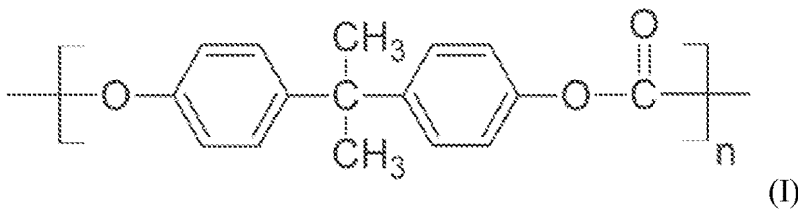
上記のセクションAにおいて考察された高速切り替え変色層に加えて、さらなる変色層を本発明の文脈において使用することができる。これらのさらなる層をセクションAの高速切り替え変色層と共に用いて、ある特定の刺激に反応して様々な色を変えることができる材料を生じるように変色層の積み重ね、または積層物を得ることができる。または、セクションAの高速切り替え変色層なしで、これらのさらなる層を用いて、ある特定の刺激に反応して様々な色を変えることができる材料を生じるように変色層の積み重ね、または積層物を得ることができる。

【0039】

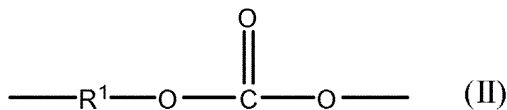
ある場合では、さらなる変色層は、特定の温度を超える温度で柔軟になる、または成形可能になり、冷却されると固形状態に戻ることができる熱可塑性ポリマーを含んでもよい。本発明の変色層または変色材料を作るのに使用することができる広範囲の様々な熱可塑性ポリマーおよびそのブレンドがある。非限定的な一部の例には、ポリオレフィン(例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、プロピレン-ブテンコポリマー、エチレン-プロピレン-ブチレンターポリマー、またはそのブレンド)、ポリスチレン、ポリ(メチル)メタクリレート、ポリカーボネートコポリマー(例えば、ビスフェノールAおよびセバシン酸ベースのコポリマーなど)、ポリカーボネートブレンド(例えば、ポリカーボネート/ポリエステルブレンドなど)、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリウレタン、ナイロン、ならびにそのブレンドおよびコポリマーが含まれる。さらに、アルキルカーボネート、多官能アクリレート、多官能メタクリレート、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、ニトロセルロース、酢酸バリネテセルロース、ビニルアルコール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ジアシリデンペンタエリスリトール、ならびにそのブレンドおよびコポリマーより選択される1種類または複数種のモノマーからポリマーが得られる。

【0040】

本発明の好ましい態様において、ポリカーボネート(PC)が、セクションAの高速切り替え変色層と組み合わせて用いられる。PCには、多種多様な供給元から市販されている特定のクラスの熱可塑性ポリマー(例えば、Sabic Innovative Plastics(Lexan(登録商標)))が含まれる。特に好ましい態様において、Lexan(登録商標)を本発明の文脈において使用することができる。PCは、典型的には、高い耐衝撃性を有し、多くのタイプのガラス製品を超える光透過性で可視光線をよく通す。PCの好ましい例には、ジメチルシクロヘキシルビスフェノールまたは高流動性延性(HFD)ポリカーボネート(例えば、ビスフェノール-Aポリカーボネート、セバシン酸コポリマー)が含まれる。一般的に、ポリカーボネートは、反復カーボネート基(-O-(C=O)-O-)を含むポリマーである。周知のPCは、以下の式(1)：



を有するビスフェノール-Aポリマーである。しかしながら、全タイプのポリカーボネート、コポリマー、およびそのブレンドが本発明の文脈において意図される。例として、上述されたジメチルシクロヘキシルビスフェノールおよび高流動性延性(HFD)ポリカーボネート(例えば、ビスフェノール-Aポリカーボネート、セバシン酸コポリマー)に加えて、WO2013/152292(この内容は参照により本明細書に組み入れられる)には、使用することができる広範囲のPCが記載されている。特に、「ポリカーボネート」は、式(II):



の反復構造カーボネート単位を有するポリマーを含んでもよい。ここで、R¹基の総数の少なくとも60%は芳香族部分を含有し、残りは脂肪族、脂環式、または芳香族である。一態様では、それぞれのR¹は、少なくとも1つの芳香族部分を含有するC₆₋₃₀芳香族基である。

【0041】

C. 光互変性化合物/サーモクロミック化合物/エレクトロクロミック化合物

光互変性化合物、サーモクロミック化合物、およびエレクトロクロミック化合物は、セクションAの高速切り替え変色層またはセクションBのさらなる変色層において使用することができる。特に、このような材料を、これらの層に組み込んで、選択された刺激(例えば、電磁放射線、熱、電気、またはその組み合わせ)に反応して望ましい変色効果を得るように変色能力を前記層に提供することができる。これらの材料の非限定的な例を以下に示す。

【0042】

1. 光互変性化合物

フォトクロミズムとは、典型的には、電磁気スペクトルの可視光部分にある吸収帯の強度または波長が変化する光化学反応を受ける化合物を指す。この変化によって、(例えば、「無色透明」から着色に)色が変わる化合物が得られる。多くの場合、吸収帯(absorbance band)は1つの形でしか存在しない。光化学反応を「光互変性」と呼ぶのに必要な変化の程度は、目視検査で明らかに著しく見える変化である。従って、アゾベンゼンのtrans-cis異性化は光互変性反応とみなされるのに対して、スチルベンの類似する反応は光互変性反応とみなされない。フォトクロミズムが光化学反応の一種であると考えると、ほぼ全ての光化学反応タイプを用いて、適切な分子設計をもつフォトクロミズムを生じることができる。フォトクロミズムに關与する最も一般的なプロセスの一部は、ペリ環状反応、cis-trans異性化、分子内水素転移、分子内基転移、解離プロセス、および電子移動(酸化-還元)である。

【0043】

フォトクロミズムの別の特徴は、分子の2つの状態が、周囲条件下で、適当な期間にわたって熱的に安定でなければならないことである。例えば、ニトロスピロピラン(暗所で室温で約10分にわたって逆異性化する(back-isomerize))は光互変性とみなされる。全ての光互変性分子は、ある速度で安定型に逆異性化し、この逆異性化は加熱によって促進される。従って、光互変性化合物とサーモクロミック化合物との間には密接な関係がある。熱逆異性化の時間スケールは応用にとって重要であり、分子的に操作され得る。「熱的に安定」とみなされた光互変性化合物には、80℃で3ヶ月間加熱した後でも逆異性化しない、いくつかのジアリールエテンが含まれる。

【0044】

光互変性発色団は染料であり、周知の反応に従って働く。光互変性発色団の特性を微調

整するための分子操作は、既知の設計モデル、量子力学計算、および実験を用いて比較的簡単に成し遂げることができる。特に、吸収帯をスペクトルの特定の部分に調整することと、熱安定性を操作することは大いに注目を集めてきた。

【0045】

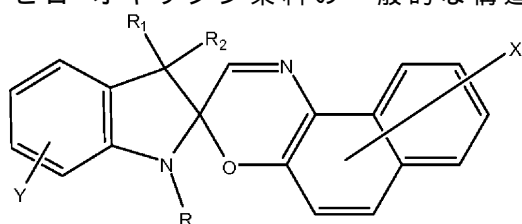
本発明の文脈において、光互変性化合物または光互変性染料とは、ある特定の周波数の光の影響下で色の変化を示すことができる分子を指す。例として、光互変性化合物または染料は、光を吸収し、それによって、この化合物の色のシフト(すなわち、色の変化)をもたらすことで、光の影響下で形状を変えることができる。シフトは、無色または透明な状態から着色状態でもよく、第1の色から第2の色でもよく、着色状態から無色または透明な状態でもよい。このような化合物または染料はまた、光の照射を取り除くことによって、および温度の影響下で活性化状態から不活化状態に切り替えることができる。本発明の文脈において使用することができる(すなわち、活性化状態と不活化状態を行ったり来たり切り替わる)光互変性化合物または染料の非限定的な例には、クロメン、スピロキサジン、スピロピラン、フルギド、フルギミド、アニル、ペリミジンスピロシクロヘキサジエノン、スチルベン、チオインジゴイド、アゾ染料、ジアリールエテン、ナフトピランなど、またはその任意の組み合わせが含まれる。特定の局面において、このような染料または分子は、Vivimed Labs Europe Ltd. から Reversacol (商標) Photochromic Dyes の商品名で入手することができる。Vivimed Labs Europe Ltd. は、紫外線スペクトルに反応して活性化することができる様々な染料を販売している。一部の化合物または染料は不活化状態に切り替えることができないか、または不活化状態に切り替わるのがかなり遅く、従って、不可逆的光互変性化合物とみなされている。

10

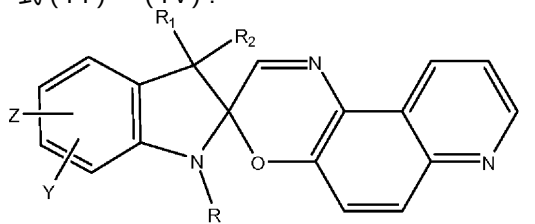
20

【0046】

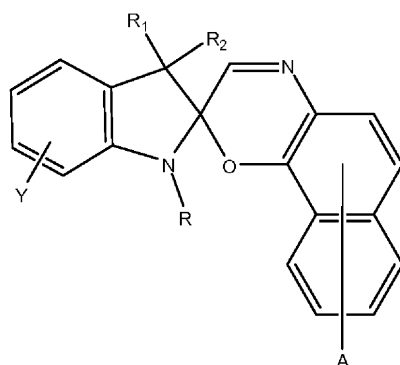
光互変性染料は、ストームパープル、アクアグリーン、シーグリーン、ブラムレッド、ベリーレッド、コーンイエロー、オックスフォードブルーなどの慣用名を有してもよい。コーンイエローおよびベリーレッドはベンゾピラン化合物であるのに対して、ストームパープル、アクアグリーン、シーグリーン、ブラムレッドはスピロ-オキサジンである。スピロ-オキサジン染料の一般的な構造は、式(II)~(IV)：



(II)



(III)



(IV)

スピロ-オキサジン染料。R=R₁、R₂=アルキル、X=H、アミノ、ヘテロアリールなど。Y=H、ハロゲンなど。A=アリール。

で表される。

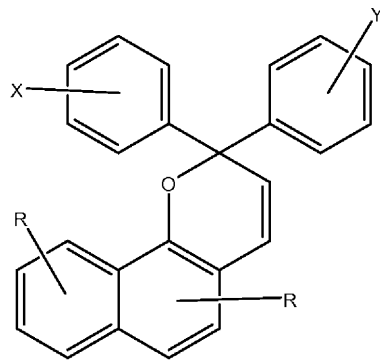
【0047】

ナフトピラン染料は、一般式(V)：

30

40

50



10

ナフトピラン染料。X、Y=H、アルコキシ、アミノなど。R=H、アミノなど。(V)

で表すことができる。

【0048】

2.サーモクロミック化合物

本発明の文脈において、サーモクロミック化合物には、特定の温度閾値を超えた時に可逆的な色の変化をもたらす有機化合物または有機顔料が含まれる。サーモクロミック顔料は、3つの主成分：(i)電子供与性の着色有機化合物、(ii)電子求引性の化合物、および(iii)発色反応が起こるための温度を決める溶媒反応媒体を含んでもよい。市販の可逆的サーモクロミック顔料の一例は、Thermographic Measurements Co. Ltdから入手可能なChroma Zone(登録商標)Thermobatch Concentratesである。サーモクロミック顔料と、温度により誘発される色の変化を引き起こす機構は当技術分野において周知であり、例えば、米国特許第4,826,550号および同第5,197,958号に記載されている。サーモクロミック顔料の他の例が米国特許出願公開第2008/0234644A1号に記載されている。または、この温度感受性顔料は、当技術分野において公知の、温度感受性顔料のマイクロカプセル型でもよい。

20

【0049】

3.エレクトロクロミック化合物

エレクトロクロミズムは、電圧が加えられた時に可逆的に変化することができる色をもつ一部の化学物質によって示される現象である。エレクトロクロミック材料は電場の非存在下では色がなくてもよく、そして、例えば、外部供給源によって電圧が加えられた時に、ある特定の色を示してもよい。または、エレクトロクロミック材料は電場の非存在下では色があってもよく、そして、電圧が加えられた時に色を示さなくてもよい。エレクトロクロミック材料の例には、共役ポリマー、有機化合物、例えば、ピリジン、アミノキノン、およびアジン化合物、ならびに無機化合物、例えば、酸化タングステン、酸化モリブデンなどが含まれる。典型的に、これらの電気光学的変化はスペクトルの可視光領域において起こり、この材料は印可電位が変化すると色を切り替える。共役ポリマーは、色を調整でき、光コントラストが強く、切り替え速度が速く、かつ加工できるため、本発明の文脈において特に有用である。図3は、本発明の文脈において使用することができる様々なポリマーの図、および電気刺激に反応した、それぞれの色の変化を示す。

30

【0050】

D.恒久的な着色剤および染料

顔料などの着色剤を用いて、本発明の多層性変色材料のある特定の層に恒久的な色を付与することができる。例として、層が、光、熱、または電気などのある特定の刺激に反応して色が可逆的にシフトする特徴を示さないように、恒久的な顔料を用いることによって、透き通ったポリマー層または非ポリマー層を恒久的な色にすることができる。または、前記の層が着色剤により特定の色合いを有するが、光、熱、または電気などのある特定の刺激に反応して色をシフトするか、または色合いの強さを高めるように、このような着色剤を、上述の光互変性、サーモクロミック、およびエレクトロクロミック材料と組み合わせて使用することができる。本発明の変色材料の任意の層において使用することができる顔料の非限定的な例には、金属ベースの顔料(例えば、カドミウム顔料(例えば、カドミウ

40

50

ムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムグリーン、カドミウムオレンジ、カドミウムスルホセレンド)、クロム顔料(例えば、クロムイエローおよびクロムグリーン)、コバルト顔料(例えば、コバルトバイオレット、コバルトブルー、セルリアンブルー、オーレオリン(コバルトイエロー))、銅顔料(例えば、アジュライト、ハンパーブル、ハンプブルー、エジプシャンブルー、マラカイト、パリスグリーン、フタロシアニンブルーBN、フタロシアニングリーンG、ベルディグリス、ビリジアン)、酸化鉄顔料(例えば、サンギーヌ、カプトウムモルトウム、オキシドレッド、レッドオーカー、ベネチアンレッド、ブルシアンブルー)、鉛顔料(例えば、リードホワイト、鉛白、ネーブルスイエロー、鉛丹)、マンガ顔料(例えば、マンガバイオレット)、水銀顔料(例えば、朱)、チタン顔料(例えば、チタンイエロー、チタンベージュ、チタンホワイト、チタンブラック)、ならびに(亜鉛顔料(例えば、ジンクホワイト、ジンクフェライト))、またはその任意の組み合わせが含まれる。他の顔料の非限定的な例には、炭素顔料(例えば、カーボンブラック、アイボリーブラック)、クレアース顔料、または酸化鉄(例えば、イエローオーカー、生シエナ土、パーントシエナ、生アンバー、パーントアンバー)、およびウルトラマリン顔料(例えば、ウルトラマリンもしくはウルトラマリングリーンシェード)が含まれる。

10

20

30

40

50

【0051】

恒久的な色を1つまたは複数の層に付与する有機化合物(例えば、合成染料または天然染料)および不可逆的光互変性化合物を、光互変性、サーモクロミック、および/またはエレクトロクロミック材料と組み合わせて使用することができる。非限定的な例または恒久的な有機染料には、フタロン(phthalone)、ピロフタロン染料、ペリレン染料など、またはその任意の組み合わせが含まれる。ペリレン染料の非限定的な例は、アントラ[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']ジイソキノロン-1,3,8,10(2H,9H)-テトロン,2,9-bis(2-エチルヘキシル)-5,6,12,13-テトラキス(4-ノニルフェノキシ)(Chemical Abstract No. 1210881-03-0)である。これらの染料およびBhaumikらへの米国特許第8,304,647号に記載の他の染料を非光互変性染料として使用することができる。ピロフタロン染料の非限定的な例は、1H-インデン-1,3(2H)-ジオン,4,5,6,7-テトラクロロ-2-(2-ビリジニル)(CAS No.343232-69-9)である。この染料およびSharmaらへの米国特許出願公開第2014-0357768号に記載の他の染料を非光互変性染料として使用することができる。不可逆的光互変性化合物の非限定的な例は、Olikrom Smart Pigments(France)およびSky-Rad Ltd.(Israel)から市販されている。

【0052】

E. 光互変性材料を作製する方法

本発明の単層性変色材料または多層性変色材料は、光互変性材料、エレクトロクロミック材料、またはサーモクロミック材料への損傷を小さくするか、または阻止する条件下で行われる簡単かつ費用対効果が大きい工程によって作ることができる。

【0053】

1. 単層性光互変性材料の作製

光互変性材料は、光互変性化合物または光互変性染料材料をポリマー溶液もしくはオリゴマー溶液または混合物と組み合わせ、これからフィルムを流延し、または押し出し、必要であれば、フィルムを少なくとも部分的に固める非限定的な手順によって作ることができる。ポリマー粉末を(例えば、Kgスケールで)使用することができ、光互変性染料をppmレベルで使用することができる(例えば、以下の表6および7を参照されたい)。加工温度は150~250 °Cでもよい。結果として生じたポリマーフィルムは、他の層と比較した時に大きな空隙空間をもつポリマーを含む。必要に応じて、このフィルムの厚さを変更することができる。好ましい局面において、このフィルムの厚さは10 μm~4mmである。一部の態様において、光互変性染料、エレクトロクロミック材料もしくはサーモクロミック材料、および/またはさらなる化合物は、結果として生じたポリマーフィルムの特定の部分に(例えば、フィルムの中央に、フィルムの外側部分の周囲に、またはフィルム全体に分散して)送達される。

【0054】

2. 多層性光互変性材料の作製

本発明の多層性変色材料は、光互変性材料、エレクトロクロミック材料、またはサーモクロミック材料への損傷を小さくするか、または阻止する条件下で行われる簡単かつ費用対効果が高い工程によって作ることができる。特に、図4に図示した2つの選択肢である積層プロセスと同時押出プロセスがある。一部の態様において、光互変性染料、エレクトロクロミック材料、もしくはサーモクロミック材料、および/またはさらなる化合物は、結果として生じたポリマー層の特定の部分に(例えば、層の中央に、フィルムの外側部分の周囲に、または層全体に分散して)送達される。

【0055】

積層プロセス40は以下の工程を含んでもよい：

- (a) 熱可塑性ポリマーもしくはコポリマーまたは前記ポリマーもしくはコポリマーのポリマーブレンドを含む第1のポリマーフィルム42を得る工程。このようなフィルムは市販されている(例えば、SABIC)、または本明細書に開示されるプロセスおよび当技術分野において公知のプロセスによって容易に調製することができる。好ましい局面において、このフィルムの厚さは $10\mu\text{m}$ ~4mmである。このフィルムは、フィルムが電磁放射線に反応して色1から色2に可逆的に変わることができるような光互変性化合物を含んでもよい。このようなフィルムは、以下の非限定的な手順：光互変性化合物または光互変性染料材料をポリマー溶液もしくはオリゴマー溶液または混合物と組み合わせる工程、これからフィルムを流延する工程または押し出す工程、必要であれば、フィルムを少なくとも部分的に固める工程を用いることによって調製することができる。ポリマー粉末を(例えば、Kgスケールで)使用することができ、光互変性染料をppmレベルで使用することができる(例えば、以下の表6および7を参照されたい)。加工温度は150~250 度でもよい。
- (b) 第2のポリマーまたは非ポリマーのフィルムまたは層44を得る工程。このフィルムまたは層も光互変性化合物を含んでもよく、この層が刺激(例えば、電磁放射線、熱、または電気)に反応して色3から色4に可逆的に変わるのを可能にするサーモクロミック材料もしくはエレクトロクロミック材料またはその組み合わせを含んでもよい。このフィルムの厚さは、必要に応じて、第1のフィルムの光学的透明度またはある特定の用途に望ましい光学パラメータに合うように変更することができる。好ましい局面において、このフィルムの厚さは $10\mu\text{m}$ ~4mmである。このようなフィルムは、以下の非限定的な手順：光互変性化合物または光互変性染料材料をポリマー溶液もしくはオリゴマー溶液または混合物と組み合わせる工程、これからフィルムを流延する工程または押し出す工程、必要であれば、フィルムを少なくとも部分的に固める工程を用いることによって調製することができる。ポリマー粉末を(例えば、Kgスケールで)使用することができ、光互変性染料をppmレベルで使用することができる(例えば、以下の表6および7を参照されたい)。加工温度は150~250 度でもよい。
- (c) 第1のフィルムおよび第2のフィルムが互いに接着し、変色材料46を形成するように第1のフィルム42および第2のフィルム44と一緒に押しつける行程。以下の条件を用いて、これらのフィルムの十分な接着を得ることができる。すなわち、積層のための温度範囲は100~250 度でもよく、積層のための圧力範囲は50~200psiでもよい。

【0056】

同時押出プロセスの場合、以下の工程を使用することができる：

- (a) 熱可塑性ポリマーもしくはそのコポリマーまたはポリマーブレンドと光互変性化合物とを含む第1の組成物を第1の押出機に入れて押し出す工程。
- (b) 熱可塑性ポリマーまたは非熱可塑性ポリマーと、任意で、光互変性材料、サーモクロミック材料、もしくはエレクトロクロミック材料、またはその組み合わせとを含む第2の組成物を第2の押出機に入れて同時にまたは実質的に同時に押し出す工程。
- (c) 第1の組成物および第2の組成物が互いに接触して本発明の多層性材料を形成するように、押し出された第1の組成物42および第2の組成物44を金型に導入する工程。第1の層および第2の層のそれぞれの結果として生じた厚みは、好ましくは、 $10\mu\text{m}$ ~4mmである。
- (d) (例えば、冷却することによって)第1の層および第2の層を固化し、それによって、本発明の自立(self-supporting)多層性フィルム46を形成する工程。

(e)任意で、100～200 の温度範囲で光互変性材料を熱処理する工程。

【0057】

光互変性材料、サーモクロミック材料、およびエレクトロクロミック材料と共に第1のおよび第2の層またはフィルムにおいて用いられるポリマーは、結果として生じたフィルムもしくは層(または多層性材料全体)が、ある特定の刺激なしで、およびある特定の刺激の存在下で望ましい光学特性を示すような量(または比)で 사용할 ことができる。例えば、結果として生じた個々のフィルムまたは材料全体が、ある特定の刺激(例えば、電磁放射線)の非存在下では透明または無色になることができ、刺激の存在下では結果として生じた望ましい色を示すことができるように、光互変性/サーモクロミック/エレクトロクロミック材料の量およびタイプを選択することができる。望ましい効果を生じるのに十分な量が用いられるのであれば、使用され得る光互変性/サーモクロミック/エレクトロクロミック材料の正確な量は重大な意味をもたない。特定の量は、クロミック(chromic)材料の吸収特徴、活性化された時に望ましい色および彩度、ならびにクロミック材料を本発明のポリマー層に組み込むのに用いられる方法などであるがこれに限定されない当技術分野において認められている様々な要因によって決まる場合がある。本明細書において限定されないが、本明細書において開示された様々な非限定的な態様によれば、本発明のポリマー層に組み込まれる光互変性/エレクトロクロミック/サーモクロミック材料の量は、クロミック材料が組み込まれた各層の総重量に基づいて0.01～20重量パーセント(例えば、0.05～15重量パーセントまたは0.1～5重量パーセント)でもよい。

【0058】

同様に、不透明な層または恒久的に着色されている半透明な層を作り出すために、各層は顔料でさらに着色されてもよい。同様に、本発明の多層性変色材料に添加剤が添加されてもよい。例えば、望ましい効果を実現するために、本発明の材料の任意の層に添加剤が添加されてもよい。このような添加剤の量は0.001～40wt.%でもよい。顔料に加えて、このような添加剤の非限定的な例には、可塑剤、紫外線吸収化合物、蛍光増白剤、紫外線安定剤、熱安定剤、拡散剤、離型剤、酸化防止剤、くもり止め剤、清澄剤、核剤、ホスファイトもしくはホスホナイトまたはその両方、光安定剤、一重項酸素クエンチャー、加工助剤、帯電防止剤、充填剤もしくは強化材料、またはその任意の組み合わせが含まれる。紫外線吸収化合物の非限定的な例には、315～400nmの波長を含む紫外線A光を吸収することができる紫外線吸収化合物(例えば、アボベンゾン(Parsol(登録商標)1789, AbcamBiochemicals(登録商標), USA)、ビスジスリゾールニナトリウム(Neo Heliopan(登録商標)AP, Symrise, Germany)、ジエチルアミノヒドロキシベンゾイル安息香酸ヘキシル(Uvinul(登録商標)A Plus, BASF)、エカムスル(Mexoryl SX, L'Oreal, France)、もしくはアントラニル酸メチル、またはその任意の組み合わせ)、あるいは280～315nmの波長を含む紫外線B光を吸収することができる紫外線吸収化合物(例えば、4-アミノ安息香酸(PABA)、シノキセート、エチルヘキシルトリアゾン(Uvinul(登録商標)T 150, BASF)、ホモサラート、4-メチルベンジリデンカンファー(Parsol(登録商標)5000)、メトキシ桂皮酸オクチル(オクチノキサート)、サリチル酸オクチル(オクチサラート)、パディメート0(Escalol(登録商標)507, Ashland Inc., USA)、フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(エンスリゾール)、ポリシリコーン-15(Parsol(登録商標)SLX)、トロラミンサリチル酸、またはその任意の組み合わせ)、あるいは280～400nmの波長を含む紫外線AおよびB光を吸収することができる紫外線吸収化合物(例えば、ベモトリジノール(Tinosorb S, BASF)、ベンゾフェノン1～12、ジオキシベンゾン、ドロメトリゾールトリシロキサン(Mexoryl XL)、イスコトリジノール(Uvasorb(登録商標)HEB, 3V Sigma, Italy)、オクトクリレン、オキシベンゾン(Eusolex 4360, Merck KGaA, Germany)、もしくはスルイソベンゾン、またはその任意の組み合わせ)が含まれる。このような添加剤を望ましいポリマー樹脂と共に配合してマスターバッチにすることができる。

【0059】

F. 調整

本発明の変色材料の各層は、その静止状態または刺激されていない状態が光学的に透明

であるか、または着色されている(透き通って、半透明に、もしくは不透明に着色されている)ように設計することができる。光学的に透明な静止状態を得るためには、本明細書全体を通して説明されるポリマー(例えば、ポリオレフィン、ポリカーボネートなど)を含む光学的に透明なポリマーを使用することができる。着色静止状態を得るためには、顔料および他の染料を層に組み込んで、望ましい色を生じることができる。同様に、不透明なポリマーを用いて、望ましい着色静止状態を生じることができる。

【0060】

さらに、変色材料の各層は、様々な光互変性材料、サーモクロミック材料、もしくはエレクトロクロミック材料、またはその組み合わせを含んでもよい。これらの組み合わせによって、異なる色および彩度を生じることができる(ある特定の発明の変色材料について生じる様々な色を設計するのに使用することができる標準的な色相環である図5を参照されたい)。例えば、可視光線に反応して青色になる光互変性材料(青色光互変性材料)と可視光線に反応して黄色になる光互変性材料(黄色光互変性材料)が組み合わせられると、可視光線の存在下では、全体的に見て緑色を生じることができる。なおさらに、ある材料と別の材料との量または比を変えると、色の様々な暗度または明度を生じることができる(例えば、青色光互変性材料と黄色光互変性材料の比が2:1になると青色-緑色になり、比較して、青色光互変性材料と黄色光互変性材料の比が1:2になると黄色-緑色になるだろう)。

10

【0061】

同様に、本発明の変色材料の各層の厚さを変えて、色の変化が起こる望ましい期間を得ることができる。厚さを変えて、色の望ましい彩度または暗度も得ることができる。例えば、ある特定の層の厚さを厚くすれば、ある特定の刺激が反応性材料(例えば、光互変性材料、サーモクロミック材料、またはエレクトロクロミック材料)に到達する時間が長くなり、それによって、色の変化が起こる期間を長くすることができる。さらに、移動時間(travel time)が長くなればなるほど、反応性材料に到達する刺激を弱めるか、または遮り、それによって、彩度または暗度に影響を及ぼすことができる。比較して、層の厚さを薄くすれば、彩度または暗度を高め、色の変化の期間を短くすることができる。すなわち、反応性材料(例えば、光互変性材料、サーモクロミック材料、またはエレクトロクロミック材料)に到達するある特定の刺激を阻害または制限するためには、少ない量のポリマー材料または非ポリマー材料が層の中にある。特に、最上層または最外層の厚さは、下位の層への全刺激に対するフィルターとして働くことで、この最外層の下にある全ての層に影響を及ぼすことができる。

20

30

【0062】

さらに、ある特定の層の中にある光互変性反応性材料、サーモクロミック反応性材料、またはエレクトロクロミック反応性材料の配置を用いて、望ましい彩度または色の変化の期間を得ることができる。層の厚さと同様に、層の内部に反応性材料を配置すると、ある特定の刺激が反応性材料に到達するのにかかる移動時間を長くしたり、または短くすることができる。さらに、刺激は、層の中の反応性材料の配置に応じて強くなるか、または弱くなるか、または弱くなる(例えば、層を作るのに用いられる材料、すなわち、ポリマー材料、非ポリマー材料、添加剤などが、刺激を分散させる、または吸収することで刺激のフィルターとして働くことができる)。層の望ましい部分の内部に反応性材料を配置すると、望ましい部分に色が付与され得るが、これに対して、他の部分または層または光互変性材料は刺激に曝露されても色が変わらない。非限定的な例は、光互変性材料が刺激に曝露された時に光互変性材料の中央しか色を変えないように層の中央に反応性材料を含めることを含む。刺激が取り除かれたら、光互変性材料の中央は元の色に迅速に戻る。

40

【0063】

従って、色の変化に望ましい期間ならびに望ましい色および彩度は、本発明の文脈では、(1)単層の中に、または互いに積み重なっている複数の層の中で様々な光互変性材料材料、サーモクロミック材料材料、またはエレクトロクロミック材料を組み合わせることによって;(2)前記層において用いられる光互変性材料、サーモクロミック材料、またはエ

50

クトロクロミック材料の濃度/量/比を変えることによって;(3)光互変性層および非光互変性層の厚さを変えることによって;(4)光互変性材料、サーモクロミック材料、もしくはエレクトロクロミック材料の位置または場所(例えば、層内での深さ、もしくは層の片側など)を変えることによって;および(5)静止した、または定着した、または恒久的な色を有する非光互変性層を用いることによって、生じることができる。これらの特徴を変えることによって、本発明の変色材料は、望ましい期間で望ましい色または彩度を有するように調整することができる。

【0064】

生じることができる色は広範にわたる。図5の色相環は、非限定的な例、例えば、原色(例えば、赤色、青色、黄色)、第二色(例えば、オレンジ色、緑色、紫色)、ならびに様々な第三色(黄色-オレンジ色、赤色-オレンジ色、赤色-紫色、青色-紫色、青色-緑色、および黄色-緑色)を示す。第二色は、2種類の原色を混ぜることで形成することができる。第三色は、原色と第二色を混ぜることで形成することができる。色相環から様々な色を組み合わせることによって様々な色の暗度を生じることができる。さらに、ある特定の色に白色を加えることによって、各色の様々な明度を生じることができる。ある特定の色に黒色を加えることによって、様々な暗度を生じることができる。ある特定の色に灰色を加えることによって、各色の色調(tone)を変更することができる。

【0065】

G. 多層性光互変性材料

図6Aを見ると、本発明の多層性光互変性材料60は様々な形をとることができる。多層性光互変性材料は1種類または複数種の光互変性染料を含んでもよく、光互変性染料の少なくとも1つは、刺激が取り除かれると迅速に(例えば、10分未満、5分未満、または1分未満で)切り替わることができる。さらに、電磁気/熱/電気刺激に供される前には、透き通っているか、光学的に透明であるか、半透明であるか、または不透明になるように設計することができる。好ましい局面において、前記材料60は、刺激に供される前には光学的に透明であるか、または透き通っているか、または半透明である。図6Aは、第2の熱可塑性ポリマー層またはフィルム62と接触している第1の層またはフィルム61を含む二重層材料60の断面図を図示する。接触とは、第1のフィルム61の表面の少なくとも一部が第2のフィルム62の表面の少なくとも一部と接触していることを指す。好ましい局面において、第1のフィルムおよび第2のフィルムの表面の少なくとも10%、20%、30%、40%、または50%までが互いに接触されていてもよい。第1の層61はポリマー層でもよく非ポリマー層でもよい。この層61は熱可塑性層62を支持することができる。第2の層62は、ポリマーマトリックスの内部に自由体積または空間63を含んでもよい。自由体積または空間63は、特定のポリマーを選択することによって、またはポリマーブレンドが用いられる場合にはポリマー量を変更することによって変更することができる。この自由体積または空間63があると、光互変性化合物64は電磁放射線に反応して不活化状態から活性化状態に効率的に形状を変え、刺激が取り除かれると元の色に迅速に戻る(例えば、刺激が取り除かれたら10分以内、9分以内、8分以内、7分以内、6分以内、5分以内、4分以内、3分以内、2分以内、1分以内に、またはそれより短い時間で、元の色に迅速に切り替わる)ことが可能になる。さらに、示されていないが、第1の層61も光互変性化合物64またはサーモクロミック材料もしくはエレクトロクロミック材料を含んでもよい。同様に、第2の層62もサーモクロミック材料またはエレクトロクロミック材料を含んでもよい。

【0066】

図6Bを見ると、下地65を用いて二重層材料60を支持することができる。下地は第2の層62と直接接触してもよく、第1の層61と直接接触してもよく、前記第1の層61と第2の層62の間にある、さらなる層で分けられてもよい。下地65は、さらなるポリマー層、非ポリマー層、製造物品(例えば、ガラス、モニター、家具、建物、壁など)でもよい。多層性の急速に色が変わる材料60は、接着剤または取り付け具(例えば、釘、ねじ、クリップなど)を用いて下地に付けられてもよい。

【0067】

10

20

30

40

50

図6Cおよび6Dを見ると、第1の層61は接着剤66を用いて第2の層62に接着されてもよい。このような接着剤の非限定的な例には、ポリ酢酸ビニル(PVA)、ポリビニルブチラル(PVB)、および当技術分野において公知の他の接着剤が含まれる。

【0068】

図6Eを見ると、光互変性材料60は、第1の層61および第2の層62が第3の層67および第4の層68に取り付けられてもよい多層性材料でもよい。示されていないが、さらなる層(例えば、5つ、6つ、7つ、8つ、またはそれより多い)が用いられてもよく、さらなる層67および68が第1の層61もしくは第2の層62、または第1の層61と第2の層62の両方に取り付けられてもよい。これらのさらなる層は、ポリカーボネート層、これより柔らかいポリマー層、非ポリマー層(例えば、ガラス、金属、セラミックのなど)でもよい。層67および68の非限定的なさらなる例には、耐摩耗フィルムおよびコーティング(例えば、有機シラン、有機シロキサン、シリカ、チタニア、ジルコニア)、UVを遮蔽するコーティングまたはフィルム、反射防止コーティングまたはフィルム、酸素障壁コーティングまたはフィルム、従来の光互変性コーティング、偏光コーティングまたはフィルム、帯電防止コーティングまたはフィルム、疎油性/疎水性または防汚または汚損防止のコーティングまたはフィルム、くもり止めフィルムなどが含まれる。一部の態様において、光互変性材料は屋外用途に用いられ、光により安定化される外層は、光互変性染料の光脱色または退色を減らすことができる本明細書に記載の添加剤を含んでもよい。場合によっては、1つまたは複数の最上層(例えば、酸素障壁層)を用いて、気体が層に移動するのを阻害することができる。

【0069】

例として、図7を見ると、多層性光互変性材料70が図示される。図7では、第1の層72は、優れた障壁特性および耐引っ掻き性を有するポリマー層(例えば、メタクリロイルオキシシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド(DMBC)から作られたポリマー)を含んでもよい。この層は、光互変性機構の機械特性および疲労特性が損なわれないように他の層に酸素が入るのを阻害することができる。第2の層74はポリマーおよび染料(例えば、ポリカーボネート(PC)レジンおよび染料)を含んでもよい。市販のポリカーボネートレジンには、XYLEX(商標)(SABIC Innovative Plastics)である。層74は、急速に退色する層であるが、酸(例えば、ボディローション)に対して耐性の特性を有してもよい。第3の層76はポリマーブレンドおよび染料を含んでもよい。層76はポリプロピレン(PP)およびポリエチレン(PE)ブレンドでもよい。第4の層である層78はポリカーボネート層および染料でもよい。層78も、露光が取り除かれた時に急速に退色する特性を有し、層76より良好な接着性を有してもよい。層72、74、76および78の組み合わせによって色の退色が制御される。この構成は、染料の組み合わせを用いて、電磁放射線に反応した色の変化の速度を制御することができ、光学的透明度ならびに十分な障壁特性および耐引っ掻き特性を有する材料を提供することができる。

【0070】

図8を見ると、本発明の非限定的な三層性変色(光互変性)材料80が、白色に塗装された内壁82(例えば、家またはアパートまたはオフィス空間などの壁)に付けられる。サーモクロミック層84は、(例えば、透き通った接着剤を用いて)内壁の表面に直接取り付けられる。サーモクロミック層84は、サーモクロミック材料が組み込まれているポリマー層であり、30℃または30℃未満の温度で緑色となり、30℃を超える温度で無色になるように設計されている。エレクトロクロミック層86が(例えば、同時押出または積層によって)サーモクロミック層84の上に配置される。エレクトロクロミック層86は、エレクトロクロミック材料が組み込まれているポリマー層であり、電気刺激(例えば、材料80は壁面スイッチに接続されてもよい)の非存在下では無色状態、電気刺激の存在下では赤色になるように設計されている。光互変性層88が(例えば、同時押出または積層によって)エレクトロクロミック層86の上に配置される。光互変性層88は、光互変性材料が組み込まれている熱可塑性ポリマー層であり、可視光線(例えば、太陽光または人工可視光線)の非存在下では無色状態、可視光線の存在下では青色になるように設計されている。従って、三層性色材料80を以下のように使用することができる。壁の色は、電気刺激がなく、かつ光レベルが低い条件

で、温度が30℃または30℃未満の時には緑色に見える。部屋の光が明るくなると(例えば、明りをつけると、または太陽からより多くの光、例えば、午前から午後の光を取り入れると)、光互変性層88が青色になるように刺激され、従って、壁が青色-緑色になるだろう。(光の存在下で)部屋の温度が30℃以上に上昇すれば、壁の色は青色になる。次いで、電気刺激が加えられれば(例えば、壁面スイッチをオンにすれば)、エレクトロクロミック層86は無色から赤色になり、従って、壁は紫色になる。次いで、部屋の光レベルを下げると、壁の色は赤色になる。次いで、部屋を30℃以下に冷却すると壁の色はオレンジ色になる。次いで、壁面スイッチをオフにすると壁の色は緑色になる。

【0071】

図9は、本発明の別の非限定的な態様を示す。特に、本発明の二層性光互変性材料90は、白色に塗装された内壁82(例えば、家またはアパートまたはオフィス空間などの壁)に付けられる。材料90は、(例えば、透き通った接着剤を用いて)内壁の表面に直接取り付けられた第1の光互変性層92を含む。この第1の層92は、可視光線によって活性化される光互変性化合物を含み、これにより、第1の層92は、可視光線(例えば、家の明り、太陽光など)の存在下では、無色の透き通った状態から黄色にシフトすることが可能になる。第2の光互変性層94が(例えば、同時押出または積層によって)第1の光互変性層92の表面に配置される。第2の層94は、紫外線の非存在下では透き通った無色状態、紫外線の存在下では青色となるように設計される。特に、層92および94は両方とも、それぞれ独立に、熱可塑性または熱硬化性のポリマー層でもよい。従って、二層性色材料90は以下のように使用することができる。壁の色は、太陽光の非存在下、および人工可視光線源(例えば、夜間)の非存在下では白色に見える。(例えば、窓によって)紫外線が遮られていない太陽光の存在下では、層94にある光互変性化合物を活性化する太陽からの紫外線、および層92にある光互変性化合物を活性化する太陽からの可視光線により、壁の色は白色から緑色にシフトし始める(青色+黄色=緑色)。次いで、(例えば、明りから)人工可視光線源(例えば、白熱、蛍光、LED光源など)がオンになれば、壁の色は、さらなる可視光線刺激により黄色-緑色にシフトする。次いで、太陽光が取り除かれたら(例えば、部屋のブラインドもしくはカーテンを閉めた時、または夜になった時)、壁の色は、層94にある光互変性化合物の非活性化を介して黄色にシフトする。次いで、人工可視光線源が取り除かれたら(例えば、明りがオフになったら)壁の色は、層92にある光互変性化合物の非活性化を介して黄色から白色にシフトする。異なる光互変性化合物を混合して単層にすることでも、同じタイプの効果を成し遂げることができる(図10を参照されたい)。

【0072】

図10は、本発明の非限定的な二層光互変性材料100である。材料100は、白色に塗装された内壁82の表面に(例えば、透き通った接着剤を用いて)直接取り付けられた第1のエレクトロクロミック層102を含む。この第1の層102は、電気によって活性化されるエレクトロクロミック化合物を含む。このため、層102は、電気の存在下では無色の透き通った状態から赤色にシフトすることが可能になる(例えば、家の壁面スイッチとつながっていてもよい)。第2の光互変性層104は、(例えば、同時押出または積層によって)第1の光互変性層102の表面に配置される。第2の層104は、紫外線によって活性化される第1の光互変性化合物106(例えば、活性化されると無色から青色への色が変化する)と、可視光線によって活性化される第2の光互変性化合物108(例えば、活性化されると無色から黄色への色が変化する)とを含む。化合物106および108は第2の層104の全体に分散されている。第2の層104は、UVおよび可視光線の非存在下では透き通った無色の状態、紫外線の存在下および可視光線の非存在下では青色、可視光線の存在下および紫外線の非存在下では黄色、紫外線および可視光線(例えば、太陽からの光)が両方とも存在すると緑色になるように設計されている。彩度のシフトは、ある特定の層の中の光互変性化合物(ならびにエレクトロクロミック化合物およびサーモクロミック化合物)の量を変えることによって変更することができる。この光互変性材料100は、上記で考察された態様と同じように材料100の層の色を変えるのに必要な様々な刺激を含めることによって、または除外することによって色を変えることができる。

【 0 0 7 3 】

図11は、本発明の単層性光互変性材料110である。これは、エレクトロクロミック層102をもはや含んでいないことを除けば図10の態様と同様である。

【 0 0 7 4 】

H. 光互変性材料の用途

本発明の光互変性材料は多種多様な用途において使用することができる。例えば、実施例において示されるように、前記材料は、光学用途において使用できるような十分な光学特性および強度を有する。例えば、本発明の光互変性材料の例には、光学要素、ディスプレイ、窓(またはトランスペアレンシー)、鏡、および液晶セルが含まれるが、これに限定されない。本明細書で使用する「光学」という用語は光および/もしくは視力に属するか、またはこれに関係することを意味する。本発明による光学要素には、眼科要素、ディスプレイ要素、窓、鏡、および液晶セル要素が含まれ得るが、これに限定されない。本明細書で使用する「眼科」という用語は眼および視力に属するか、またはこれに関連することを意味する。眼科要素の非限定的な例には、単焦点レンズ、または区分された多焦点レンズでもよく、区分されていない多焦点レンズでもよい多焦点レンズ(二焦点レンズ、三焦点レンズ、およびプログレッシブレンズなどがあるが、これに限定されない)を含む矯正レンズおよび非矯正レンズ、ならびに拡大レンズ、保護レンズ、バイザー、ゴーグル、ならびに光学機器(例えば、カメラおよび望遠鏡)用のレンズを含むが、これに限定されるわけではない、視力を矯正する、保護する、または(美容的に、もしくはその他の方法で)強化するのに用いられる他の要素が含まれる。本明細書で使用する「ディスプレイ」という用語は、言葉、数字、記号、デザイン、または図での、目に見える情報表示または機械読み取り可能な情報表示を意味する。ディスプレイ要素の非限定的な例には、スクリーン、モニター、およびセキュリティ要素、例えば、セキュリティマークが含まれる。本明細書で使用する「窓」という用語は、照射を透過させるように適合された開口部を意味する。窓の非限定的な例には、自動車および航空機のトランスペアレンシー、フロントガラス、フィルター、シャッター、ならびに光スイッチが含まれる。本明細書で使用する「鏡」という用語は、入射光の大部分を鏡面反射する面を意味する。本明細書で使用する「液晶セル」という用語は、順序よく並べることができる液晶材料を含む構造を指す。液晶セル要素の非限定的な一例は液晶ディスプレイである。

【 0 0 7 5 】

しかしながら、なおさらに、本発明の多層性材料は、光学的に透明な材料が必要とされない、または望ましくない状況において使用することができる。例えば、光互変性材料は、塗料、壁紙、タイル、器具、テーブル、自動車産業(例えば、ドアパネル、ルーフパネル、座席の表面、タイヤ、リム、車輪、塗料など)、屋外の表面(例えば、コンクリート、橋、スポーツコート、床板、建物の表面、屋根、窓、道路標識など)、スポーツイベント(例えば、運動場の表面、ゴールポスト、ヘルメット、ユニホーム、用具などの色)などとして使用することができる。

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

本発明は具体的な実施例により、さらに詳しく説明される。以下の実施例は例示のためだけに示され、いかなるやり方でも、本発明を限定することを目的としない。当業者であれば、本質的に同じ結果を得るために修正または変更することができる様々な重要なパラメータを容易に認識するだろう。

【 0 0 7 7 】

実施例1

(材料および方法)

光互変性染料:

Vivimed Labs Europe Ltd.から商標名Reversacol(商標)で入手した光互変性染料。具体的な染料は以下の表8および表9において特定されている。

【 0 0 7 8 】

押出条件：

以下の表8に示したように、ポリエチレンを、選択された添加剤および光互変性染料と前もってブレンドした。この前もってブレンドしたポリエチレン粉末を、表1で特定した条件下でシフトスクリー(shift screw)押出機を用いることによって押し出した。

【 0 0 7 9 】

(表1) ポリエチレンおよび光互変性染料(添加剤)の配合条件

押し出し機のタイプ		Coperion Twin
バレルサイズ	mm	
スクリーデザイン	なし	シフトスクリー
金型	mm	2.3
ゾーン1温度	°C	30
ゾーン2温度	°C	50
ゾーン3温度	°C	70
ゾーン4温度	°C	100
ゾーン5温度	°C	170
ゾーン6温度	°C	170
ゾーン7温度	°C	170
ゾーン8温度	°C	170
ゾーン9温度	°C	170
ゾーン10温度	°C	170
ゾーン11温度	°C	170
ゾーン12温度	°C	170
スクリー速度	rpm	300
処理量	kg/時間	18
トルク	%	40
バキューム1	MPa	-0.08
サイドフィーダー1速度	rpm	0

【 0 0 8 0 】

同様に、ポリカーボネート(およびそのコポリマー/ブレンド)を他の添加剤および光互変性染料と前もってブレンドした。次いで、この前もってブレンドしたポリカーボネート粉末を、シフトスクリー押出機を用いることによって押し出した。配合条件を表2に示した。

【 0 0 8 1 】

(表2) ポリカーボネートおよび光互変性染料(添加剤)の配合条件

押し出し機のタイプ		TEM-37BS
バレルサイズ	mm	1000
スクリュージェザイン	なし	S-1
金型	mm	3
ゾーン1温度	°C	50
ゾーン2温度	°C	100
ゾーン3温度	°C	120
ゾーン4温度	°C	200
ゾーン5温度	°C	230
ゾーン6温度	°C	230
ゾーン7温度	°C	230
ゾーン8温度	°C	230
ゾーン9温度	°C	230
ゾーン10温度	°C	230
金型温度	°C	170
スクリュースピード	rpm	300
処理量	kg/時間	40
トルク	%	65
バキューム1	MPa	-0.08
サイドフィーダー1速度	rpm	250

10

20

30

【 0 0 8 2 】

PC-PEフィルム：

ポリカーボネート(またはコポリマー/ブレンド)フィルムをポリエチレン(またはPP/PEなど)フィルムと融合または積層するために、Oasys Technologies Ltd.(Model-OLA6H; 240Vac, 30Hz, 2.5KVA)のフィルムラミネーターを利用した。ポリカーボネート(またはコポリマー/ブレンド)フィルムを、表3の条件を用いて作った。ポリエチレンフィルムを作る条件を表4に列挙した。2枚のフィルムと一緒に融合/積層するための積層条件を表5に列挙した。ポリマーフィルム、すなわち、HDPE&ポリカーボネートベースの配合/組成を表8および表9に列挙した。

40

【 0 0 8 3 】

(表3) ポリカーボネート(コポリマー/ブレンド)フィルムの条件

工程	温度(°C)	圧力(psi)	時間(秒)
1	205	50	1
2	185	100	240
3	185	100	1
4	185	100	1
5	185	100-200	-

50

【 0 0 8 4 】

(表 4) ポリエチレンフィルムの条件

工程	温度(°C)	圧力(psi)	時間(秒)
1	150	50	1
2	150	100	120
3	150	100	1
4	150	100	1
5	150	100-200	-

10

【 0 0 8 5 】

(表 5) ポリカーボネート(コポリマー/ブレンド)およびポリエチレン融合フィルムの積層条件

工程	温度(°C)	圧力(psi)	時間(秒)
1	205	50	1
2	185	200	240
3	185	100	1
4	185	200	1
5	185	200	-

20

【 0 0 8 6 】

溶媒キャスト(solvent cast)フィルム:

透明なポリマー/トルエン溶液が得られるまでポリマーをトルエンに溶解することによって、溶媒キャストフィルムを調製した。この溶液を平らな面に注ぎ、周囲条件下でゆっくりと一晚(約10時間)蒸発させて、透明なフィルムを得た。同じように、染料をポリマー/トルエン溶液に添加して、染料を含む溶媒キャストフィルムを調製した。ポリマーフィルムの配合/組成を表10に列挙した。

30

【 0 0 8 7 】

PEフィルム:

染料と共にポリエチレンを冷却粉碎して粉末にするために、Fritsch, Pulverisetter 14(Germany)を利用した。次いで、Oasys Technologies, OLA6Hラミネーターを用いて150の恒温条件下、50~150psiの圧力勾配下で2分間にわたって粉末をフィルムにした。ポリエチレンおよび染料の配合/組成を表11に列挙した。

【 0 0 8 8 】

二層フィルムの積層

表3に列挙した条件を用いて、染料を含まないPCフィルム(HFD8089)を作った。前記の溶媒キャスト法を用いて、染料を含むCOCフィルムおよび染料を含まないCOCフィルム(それぞれ、表10の配合物#11および#16)を作った。Oasys Technologies OLA6Hラミネーターを用いて、光互変性染料配合物を含むLDPEフィルム(表11の#17)をフィルムにした。Oasys Technologies, OLA6Hラミネーターを利用して、150の恒温条件下、50~150psiの圧力勾配下、3分間にわたって、フィルムを一緒に融合または積層した。フィルム、フィルムの組成、および積層物の特性を表6に列挙した。

40

【 0 0 8 9 】

(表 6)

#	フィルム*	積層物層の組成	積層物の特性
20	PC/COC	HFD 8089およびCOC-16(ストームパープル)	透明、無色
21	COC/LDPE	COC-11; LDPE-17 (ストームパープル)	透明、無色

*PCおよびHFDはポリカーボネートであり、COCは環式オレフィンコポリマーであり、LDPEは低密度ポリエチレンである。

【 0 0 9 0 】

三層フィルムの積層

Oasys Technologies、OLA6Hラミネーターを利用して、165 の恒温条件下、50～150psiの圧力勾配下、4分間にわたって、染料を含むCOCフィルム(#12(光互変性)、#13(非光互変性)、および#14(非光互変性)、表10)、光互変性染料を含むPE(LDPE)フィルム(#17、表11)、光互変性シーグリーン染料を含むPE(HDPE)フィルム(#18、表11)、ならびに非光互変性染料を含むポリカーボネート(HFD)フィルム(#15～16、表10)フィルムから三層性積層物を作った。フィルムの組成および積層物の特性を表7に列挙した。積層物の元の色は赤色であった。

【 0 0 9 1 】

(表7) 三層性積層物

#	PCフィルムの組成 (表10)	PEフィルムの組成 (表11)	COCフィルムの組成 (表10)	フィルムの順番*	積層物の特性
22	#15; #16	----	#12	PC-15/COC-12/PC-16	透明、赤色
23	-----	#17	#13; #14	COC-13/LDPE-17/COC-14	やや不透明、赤色
24	#15; #16	#18	-----	PC-15/HDPE-18/PC-16	やや不透明、赤色

*PCはポリカーボネートであり、COCは環式オレフィンコポリマーであり、LDPEは低密度ポリエチレンであり、HDPEは高密度ポリエチレンである。

【 0 0 9 2 】

試験材料およびプロトコール:

1x1500W空冷キセノンランプ、560cm²露光面積を備えたAtlas Suntest CPSと、300～800nm/Luxまたは300～400nm/340nmの波長範囲での照射の直接設定および制御を使用した。タイムスケールにわたってL、a、bを測定するために、Gregtage Macbeth Color-eye 7000A X-rite Spectrometerを使用した。

【 0 0 9 3 】

試料をSuntesterに30～60秒間、露光した。すぐにスペクトルデータを記録した。光吸収値と光透過パーセント%Tを測定した。データを2～3分の期間にわたって10秒間隔で記録した。参照値は非露光試料の光透過率である。

【 0 0 9 4 】

(表8) ポリエチレン(HDPE-B5823^{*})とシーグリーン(Vivimed染料)の配合/組成

10

20

30

40

#	ポリマー	量(Kg)	光互変性染料	量(ppm)	量(g)
1	HDPE	1	シーグリーン	1500	1.5
2	HDPE	1	シーグリーン	500	0.5
3	HDPE	1	シーグリーン	250	0.25
4	HDPE	1	シーグリーン	125	0.125
5	HDPE	1	シーグリーン	75	0.075
6	HDPE	1	2039 (ゆっくりと退色する)	75	0.075

10

* 高密度ポリエチレン (HDPE)

【 0 0 9 5 】

(表 9) ポリカーボネート (HFD-8089^{*})、LDPE^{**} と Vivimed 染料の配合 / 組成

#	ポリマー	量(Kg)	光互変性染料	量(ppm)	量(g)
1	HFD 8089	1	シーグリーン	500	0.5
2	HFD 8089	1	シーグリーン	250	0.25
3	HFD 8089	1	シーグリーン	75	0.075
4	HFD 8089	1	ストームパープル	500	0.5
5	HFD 8089	1	ストームパープル	75	0.075
6	HFD 8089	1	2039 (ゆっくりと退色する)	500	0.5
7	HFD 8089	1	2197 (ゆっくりと退色する)	500	0.5
8	HFD 8089	1	シーグリーン + Irganox1098	500 + 10g	0.5
9	LDPE	1	ストームパープル	800	0.8
10	LDPE	0.8	アクアグリーン	500	0.5

20

30

40

* HFDは、ビスフェノール-Aポリカーボネート/セバシン酸コポリマーであり、光互変性染料が光または熱に反応して、それぞれの化学構造を切り替える、または変えるための比較的大きな空隙空間をマトリックスの中に提供する。加工温度はビスフェノール-Aポリカーボネートより低く、従って、この光互変性染料は熱分解を全く受けない。

** 低密度ポリエチレン (LDPE)

【 0 0 9 6 】

(表 10) ポリカーボネートフィルムおよびCOCフィルムと染料の配合 / 組成

#	ポリマー	量 (mg)	染料	量(mg)	溶媒 (10 mL)
11	COC*	500			トルエン
12	COC	500	ストームパープル	0.2	トルエン
13	COC	500	**CAS 343232-69-9	20	トルエン
14	COC	500	**CAS 1210881-03-0	2	トルエン
15	HFD 8089	500	**CAS 343232-69-9	20	ジクロロメタン
16	HFD 8089	500	**CAS 1210881-03-0	2	ジクロロメタン

10

*環式オレフィンコポリマー、TOPAS 5013(Topas Advanced Polymers, Germany)

**非光互変性染料

【0097】

(表11) LDPEフィルムおよびHDPEフィルムと光互変性染料の配合/組成

#	ポリマー	量(Kg)	染料	量(ppm)	溶媒(g)
17	LDPE	1	ストームパープル	800	0.8
18	HDPE	1	シーグリーン	75	0.075

20

【0098】

実施例2

(結果)

Vivimed光互変性染料を含むポリカーボネート

HFD部分の光互変性性能を研究するために、様々なVivimed光互変性染料を含むポリカーボネート(HFD)(表7)の加工試料にUVを照射した(図12A~D)。図12Aは、高流動性延性(HFD)ポリカーボネートポリマーおよび500ppmのダイ-2197を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。図12Bは、HFDポリカーボネートポリマーおよび500ppmのストームパープルを含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。図12Cは、HFDポリカーボネートポリマーおよび500ppmのシーグリーンを含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。図12Dは、HFDポリカーボネートポリマーおよび500ppmのダイ2039を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。各図において、データライン120は非露光試料(100%透過)であり、参照として使用した。データライン122は、Suntesterに露光された後に記録したデータである。どの試料でも、光互変性染料を含むHFDマトリックスにおいて優れた彩度が生じた。

30

40

【0099】

優れた彩度に加えて、光互変性染料を含むHFDマトリックスは、染料の色が15~60秒で急速に退色することを示した。図13Aは、露光された本発明のHFDマトリックス(右試料)および市販のポリウレタンコーティング(左試料)の画像である。図13Bは、10~20秒後の同じ試料である。図13Bに示したように、両試料とも約10~20秒後に無色になった。まだ残っている色は約60秒後にかなり薄くなった。従って、HFD(溶媒キャストフィルム)の中にある光互変性染料の退色速度は市販のポリウレタンコーティングに匹敵するものであることが見い出された。

【0100】

染料を含むポリエチレン

50

シーグリーンを用いてHDPE試料を作った(表8)。室内灯に露光されると、試料の一部は青色になった。これらの種類の観察は、使用した光互変性染料の吸収パターンによるものである。図14AおよびBは、シーグリーン染料を含むHDPEマトリックスのペレットの画像を図示する。図14Aは、蛍光に露光される前のバッグの画像である。図14Bは、蛍光に露光された後のバッグの画像である。図14Bに示したように、室内灯に露光されると、バッグのうち3つの中にあるペレットが青色になった。従って、染料の選択は、それぞれの用途に必要な条件に基づくことが分かった。

【0101】

UV露光時の彩度に及ぼす染料濃度の影響について、シーグリーンを含むHDPEの様々な組成物(表8)を研究した。図15Aは、HDPEポリマーおよび1500ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。図15Bは、HDP Eポリマーおよび500ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。図15Cは、HDPEポリマーおよび250ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。図15Dは、HDPEポリマーおよび125ppmのシーグリーン染料を含む本発明の材料のナノメートル単位の波長対透過パーセントのグラフである。染料の濃度が高くなると、色が濃くなることが分かった。各図において、データライン150は非露光試料(100%透過)であり、参照として使用した。データライン152は、Suntesterに露光された後に記録したデータである。どの試料でも、光互変性染料を含むHDPEマトリックスにおいて優れた彩度が生じた。図15A~15Dに示したように、ポリマーマトリックスに存在する染料の量に基づいて、透過する量を変えることができる。

【0102】

比較材料および本発明の材料

市販品(図16A)、実験グレードのコーティング(図16B)、ならびに本発明のフィルム試料(図16Cおよび16D)について、無色状態および着色状態での可視光線の透過を測定した。図16Cは、HDPEおよびシーグリーン染料(表8、#1)積層物の試料である。図16Dは、HFD-HDPE(シーグリーン、1500ppm)積層物の試料である。各図において、データライン160は非露光試料(100%透過)であり、参照として使用した。データライン162は、Suntesterに露光された後に記録したデータである。比較して、シーグリーン染料を含むHDPE(図16C)およびシーグリーン染料を含むHFD-HDPE積層物(図16D)の試料は、比較試料(図16Aおよび16B)に匹敵する染料退色速度を示した。これにより、既存の光互変性レンズ作製法(例えば、コーティング、表面含浸など)の複雑さを減らした一段階押出法を介して、光学的に透明なポリカーボネートベースのレンズ(熱可塑性)を調製できることが裏付けられた。

【0103】

変色積層物

光互変性染料、非光互変性染料、およびその両方を含む試料に室内灯および紫外線を照射し、色の変化を確かめた。赤色の非光互変性染料に起因して、最初、三積層物(trilaminate)(表7に列挙した)は全て色が赤色である。ピーク波長が375nmのUV懐中電灯モデルLAB INO UV-375を用いて紫外線を発生させた。

【0104】

赤色積層物#22(HFD-15/COC-12/HFD-16)は、恒久的に着色されているHFDフィルム層(フィルム#15~16)の間に、光互変性ストームパープル染料を含むCOCフィルム(COC-12)を有する。フィルムHFD-16(ペリレン染料)に光が当たるように積層物#22を配置し、室内灯を照射した。色の変化は観察されなかった。赤色積層物#22に紫外線を照射すると、積層物の色は赤色から灰色がかった青色になった。色の変化は、2枚のポリカーボネートフィルム間にあるCOC-光互変性染料フィルムによるものであった。

【0105】

赤色積層物#23(COC-13/LDPE-17/COC-14)は、非光互変性染料を含むCOCフィルム(COC-13およびCOC-14)の間に、光互変性ストームパープル染料を含むLDPEフィルム(LDPE-17)を有する。ペリレンベースのCOCフィルム層(COC-14)に光が当たるように積層物を配置した。

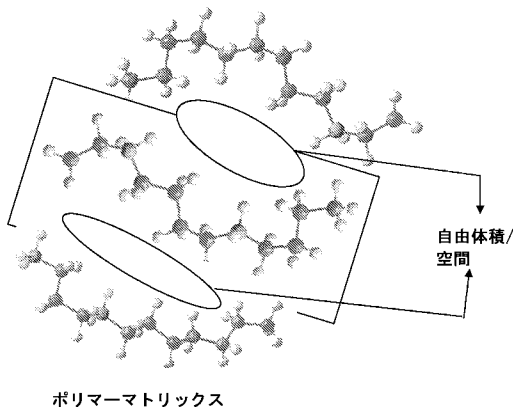
室内灯を照射しても色は変化しなかった(すなわち、積層物は赤色のままであった)。紫外線を照射すると、積層物の色は赤色から灰色がかった青色になった。色の変化は、2枚の環式オレフィンフィルム間にあるLDPE-17-光互変性染料フィルムによるものであった。

【0106】

積層物#24(HFD-15/HDPE-18/HFD-16)は、非光互変性染料を含む2枚のポリカーボネートフィルム(HFD-15およびHFD-16)の間に、シーグリーン光互変性染料を含むHDPEフィルム(HDPE-18)を有する。ペリレンベースのPCフィルム層(HFD-16)に光が当たるように積層物を配置した。室内蛍光灯を照射しても、色の変化は観察されなかった(すなわち、積層物は赤色のままであった)。紫外線を照射すると、積層物の色は赤色からオーシャンブルーになった。色の変化は、2枚のポリカーボネートフィルム(HFD-15およびHFD-16)間にあるHDFE-18光互変性染料フィルムによるものであった。

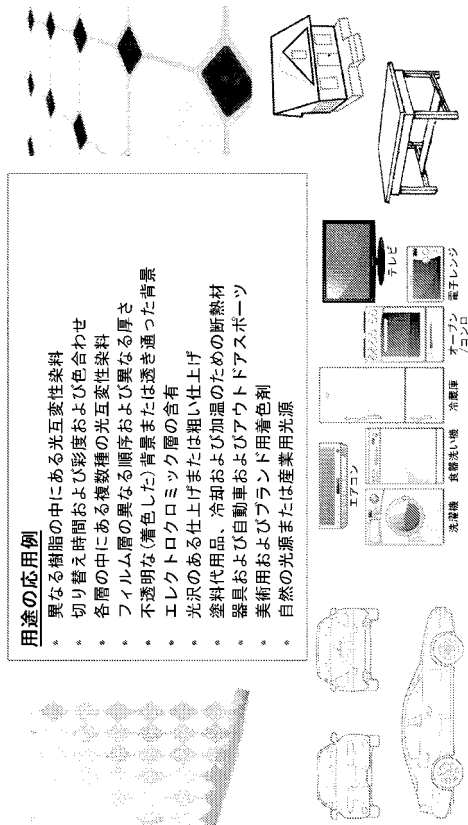
10

【図1】

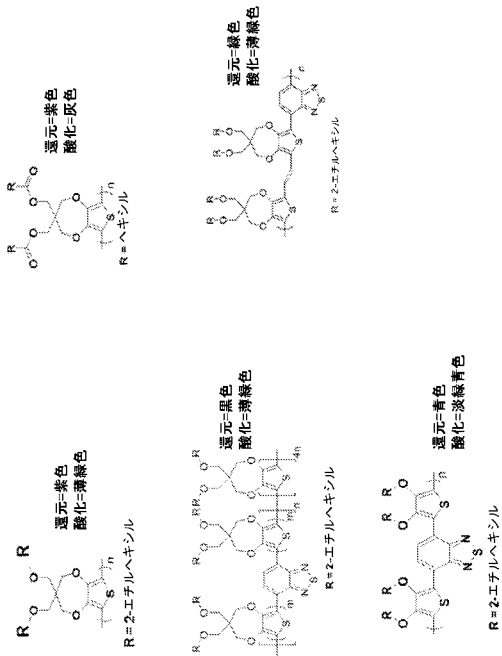


【図2】

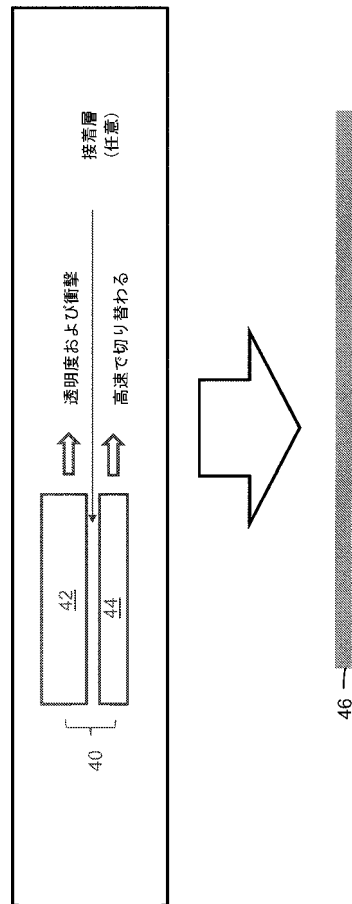
多層設計をもつ光互変性製品



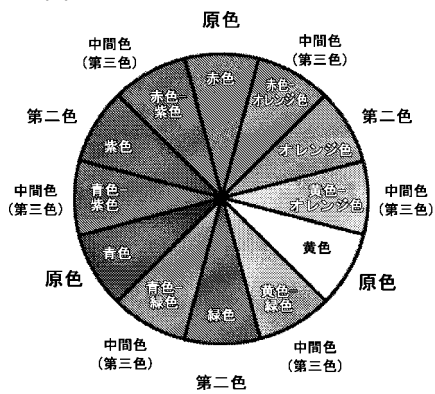
【 図 3 】



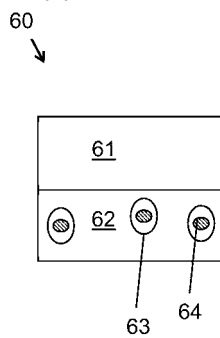
【 図 4 】



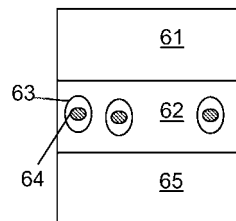
【 図 5 】



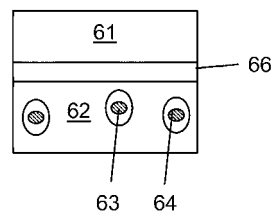
【 図 6 A 】



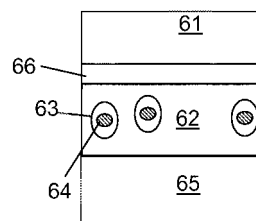
【 図 6 B 】



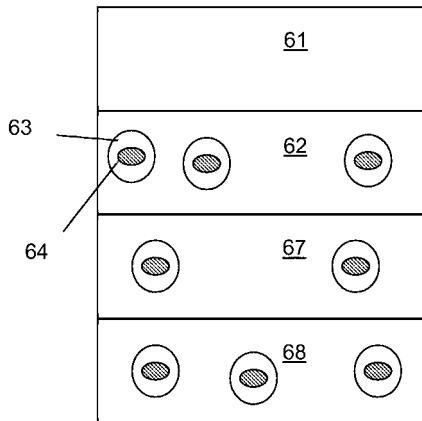
【 ㊦ 6 C 】



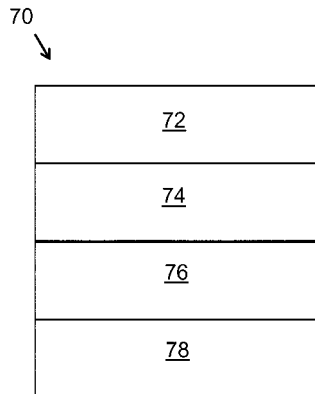
【 ㊦ 6 D 】



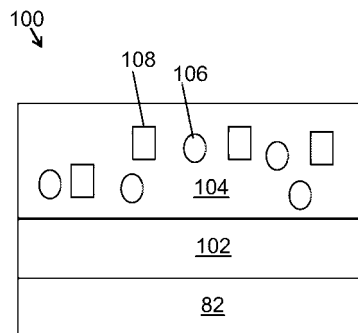
【図 6 E】



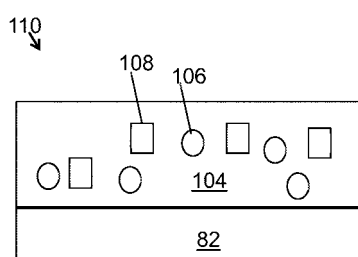
【図 7】



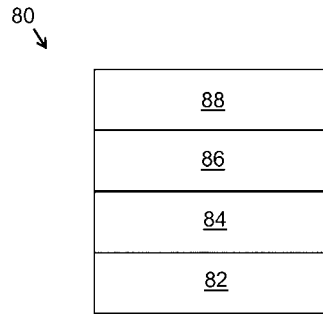
【図 10】



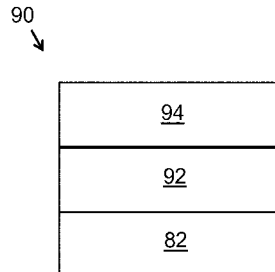
【図 11】



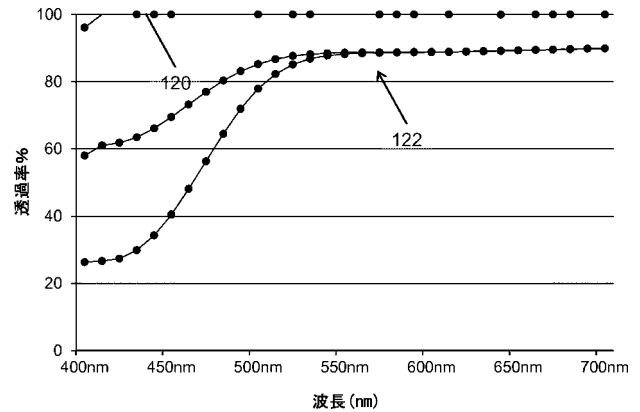
【図 8】



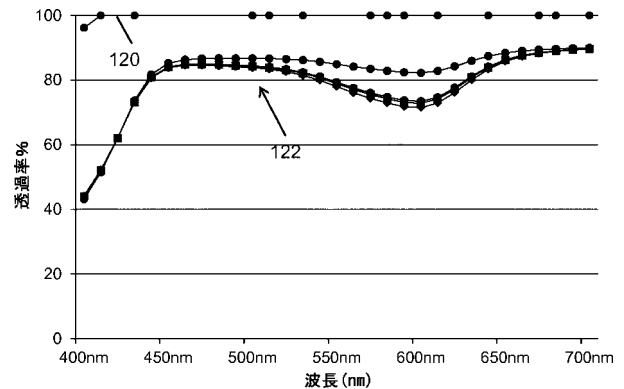
【図 9】



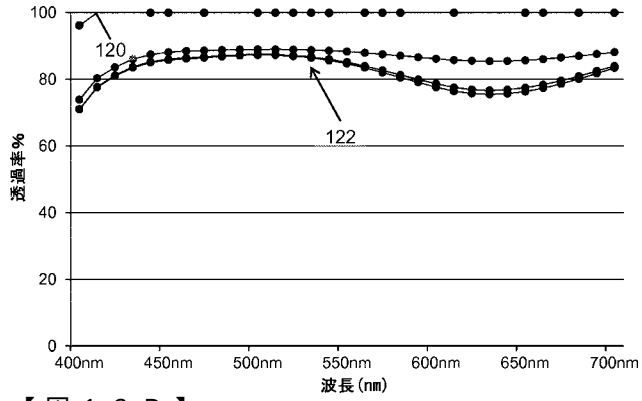
【図 12 A】



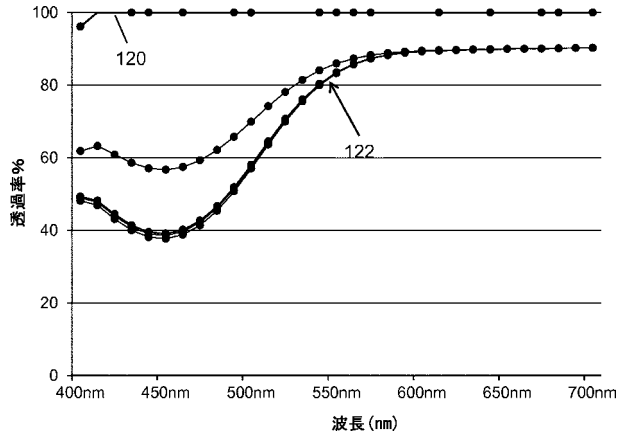
【図 12 B】



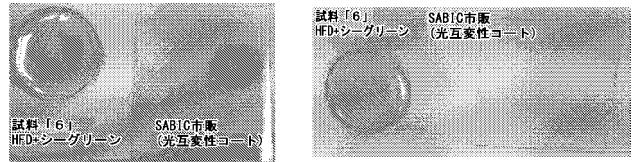
【図 1 2 C】



【図 1 2 D】

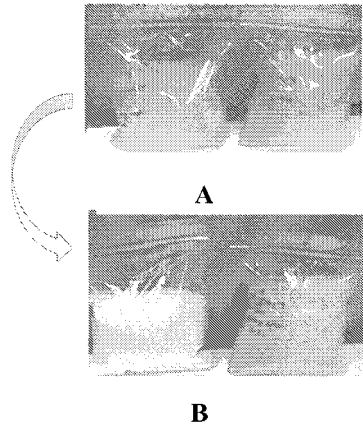


【図 1 3】

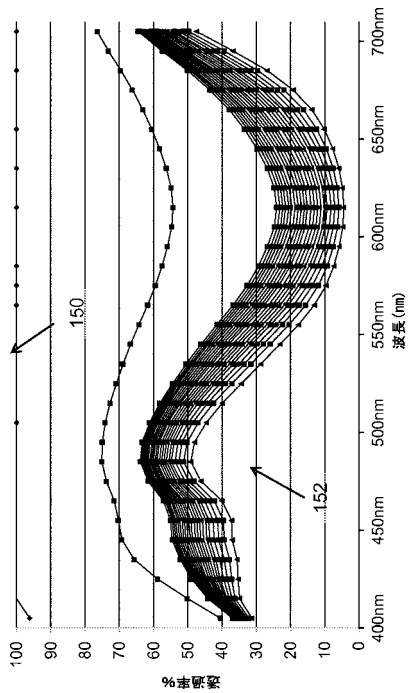


10~20秒後に両フィルムとも無色になる

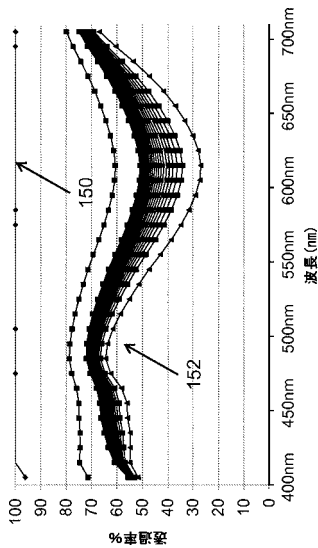
【図 1 4】



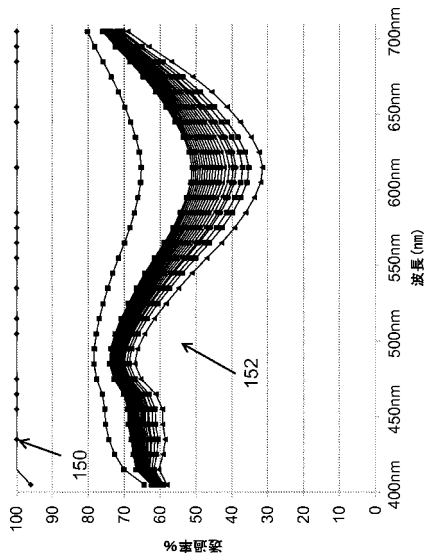
【図 1 5 A】



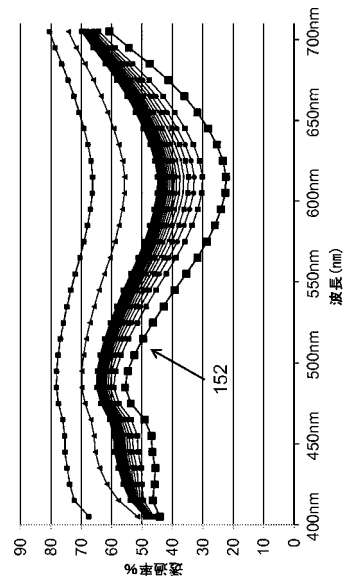
【図 1 5 B】



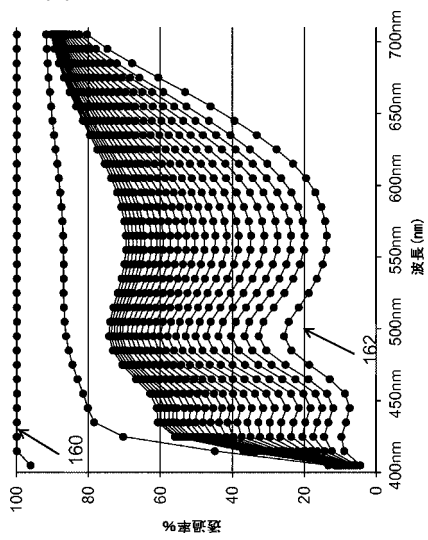
【図 15 C】



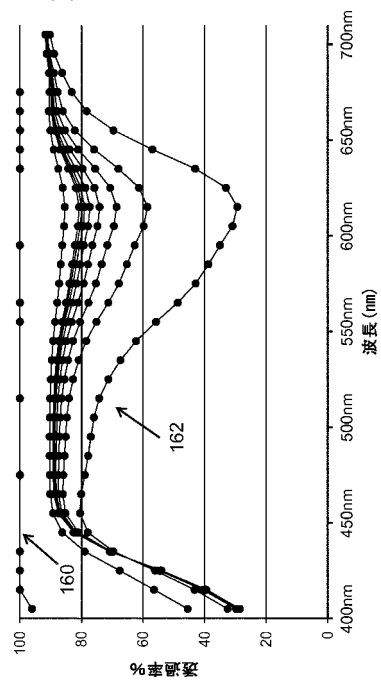
【図 15 D】



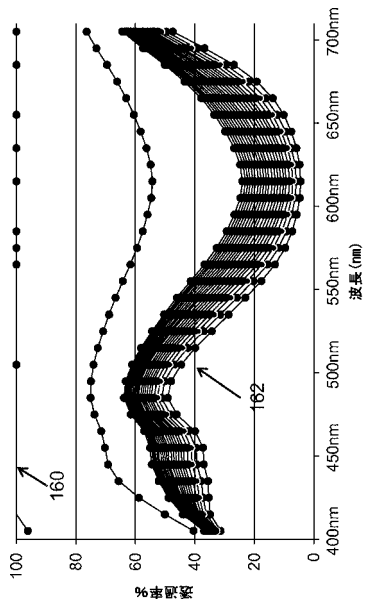
【図 16 A】



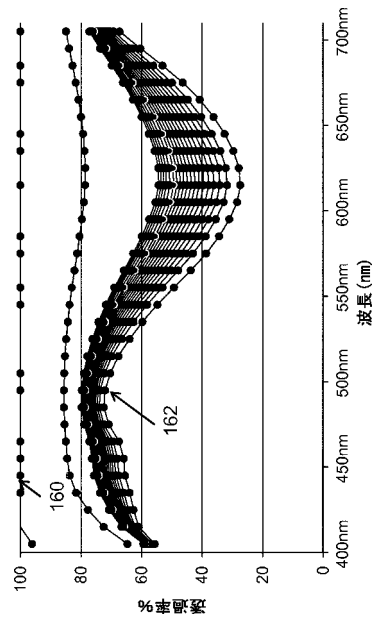
【図 16 B】



【図 16 C】



【図 16 D】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/022416
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09K 9/00(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K 9/00; C08J 3/22; C08L 101/00; G02B 5/23; G02B ; C08L 23/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: photochromic compound, fast change back, void space, polyethylene, polypropylene, polyolefin, bi-layer, laminate, pigment, polymer matrix		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0041412 A (LEE, JANG HEE) 02 May 2012 See abstract; paragraphs [0020], [0023], [0027]-[0032] and [0037]; and claim 1.	1-6
Y		25-32
Y	WO 2004-113956 A2 (VISION-EASE LENS, INC.) 29 December 2004 See abstract; paragraph [0045]; and claims 7 and 9.	25-32
A	US 2005-0269556 A1 (EVANS, RICHARD ALEXANDER et al.) 08 December 2005 See abstract; and claims 1, 6, 9, 16 and 18-19.	1-6, 25-32
A	PUCCI, ANDREA et al., "Polymer composites with smart optical properties", Soft Matter, 2011, Vol. 7, No. 8, pages 3689-3700. See pages 3689, 3691 and 3699.	1-6, 25-32
A	MALIC, NINO et al., "The use of poly(alkylene oxide)s to achieve fast and controlled photochromic switching in rigid matrices", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012, Vol. 50, No. 7, pages 1434-1444. See abstract; pages 1441-1444; and scheme 1.	1-6, 25-32
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 June 2015 (29.06.2015)		Date of mailing of the international search report 29 June 2015 (29.06.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer HEO, Joo Hyung Telephone No. +82-42-481-8150 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2015/022416

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 8-9, 11, 13, 15-17, 21-23, 34-35, 41, 45-47, 50-52, 56, 59
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 8-9, 11, 13, 15-17, 21-23, 34-35, 41, 45-47, 50-52, 56 and 59 refer to claims which are not drafted in accordance with the third sentence of Rule 6.4(a). Thus, no meaningful search could be carried out.

3. ☒ Claims Nos.: 7, 10, 12, 14, 18-20, 24, 33, 36-40, 42-44, 48-49, 53-55, 57-58
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/022416

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-2012-0041412 A	02/05/2012	KR 10-1278581 B1	26/06/2013
WO 2004-113956 A2	29/12/2004	US 2005-009964 A1	13/01/2005
		WO 2004-113956 A3	25/08/2005
US 2005-0269556 A1	08/12/2005	AU 2003-277977 A1	07/06/2004
		AU 2003-277977 B2	05/08/2010
		BR 0315984 A	20/09/2005
		CN 1729266 A	01/02/2006
		EP 1560893 A1	10/08/2005
		EP 1560893 B1	06/06/2012
		JP 04476930 B2	09/06/2010
		JP 2006-505684 A	16/02/2006
		US 2008-0006798 A1	10/01/2008
		US 7247262 B2	24/07/2007
		US 7807075 B2	05/10/2010
		WO 2004-041961 A1	21/05/2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100142929
弁理士 井上 隆一

(74)代理人 100148699
弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048
弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506
弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100205707
弁理士 小寺 秀紀

(74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100114889
弁理士 五十嵐 義弘

(74)代理人 100121072
弁理士 川本 和弥

(72)発明者 オデー イハブ エヌ .
アメリカ合衆国 77478 テキサス州 シュガー ランド インダストリアル プールバード
1600 サビック テクノロジー センター内

(72)発明者 マーカンダイ メグナ
サウジアラビア王国 23955-6900 ツワル ピー . オー . ボックス 4545-470
0 サビック コーポレート リサーチ アンド イノベーション センター内

(72)発明者 ファン ペーア ユルゲン
サウジアラビア王国 23955-6900 ツワル ピー . オー . ボックス 4545-470
0 サビック コーポレート リサーチ アンド イノベーション センター内

(72)発明者 ファン ダー ワル ヨン
サウジアラビア王国 23955-6900 ツワル ピー . オー . ボックス 4545-470
0 サビック コーポレート リサーチ アンド イノベーション センター内

(72)発明者 ナドカルニ プラディーブ
サウジアラビア王国 23955-6900 ツワル ピー . オー . ボックス 4545-470
0 サビック コーポレート リサーチ アンド イノベーション センター内

(72)発明者 フークス テオ
サウジアラビア王国 23955-6900 ツワル ピー . オー . ボックス 4545-470
0 サビック コーポレート リサーチ アンド イノベーション センター内

(72)発明者 モイディーン モハメド アシュラフ
サウジアラビア王国 23955-6900 ツワル ピー . オー . ボックス 4545-470
0 サビック コーポレート リサーチ アンド イノベーション センター内

(72)発明者 コリペリー ギリッシュ
サウジアラビア王国 23955-6900 ツワル ピー . オー . ボックス 4545-470
0 サビック コーポレート リサーチ アンド イノベーション センター内

F ターム(参考) 2K101 AA22 AA33 AA34 AA36 AA53 DA01 DB42 DC42 EB01 EE11
EE21 EE31
4F100 AB01B AD00B AG00B AK01A AK01B AK02A AK02B AK03A AK03B AK04A
AK05A AK06A AK07A AK12B AK25B AK41B AK45B AK51A AK51B AK55B
AK63A AK64A AL01B AL02A AP00B BA01 BA02 BA10A BA10B CA13A
GB07 GB32 GB71 JA08A JB16B JL10A JN01A JN28A JN28B YY00A
4J002 AA011 BB001 BB031 BB151 CK021 EA046 EL016 EL066 EQ016 ER006
EU026 EV306 FD096 FD206 GC00 GH01 GL00 GN00