

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年3月23日(23.03.2017)



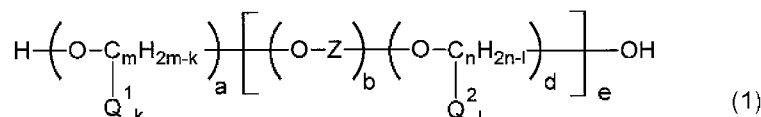
(10) 国際公開番号

WO 2017/047744 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/66 (2006.01) C09K 9/02 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) G02B 5/23 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) G02B 7/12 (2006.01)
C08K 5/1545 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077422
- (22) 国際出願日: 2016年9月16日(16.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-183494 2015年9月16日(16.09.2015) JP
特願 2015-240357 2015年12月9日(09.12.2015) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 門脇 慎一郎(KADOWAKI Shinichiro); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 加曾利 祐基(KASORI Yuuki); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 河戸伸雄(KAWATO Nobuo); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 五反田TGビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MOLDED BODY AND POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIALS

(54) 発明の名称: 成形体および光学材料用重合性組成物



(57) Abstract: This molded body is obtained by polymerizing and curing a polymerizable composition that contains (A) a polyisocyanate compound, (B) a polyol compound represented by general formula (1) and having a number average molecular weight of 100 or more, (C) a bi- or higher functional active hydrogen compound (excluding the compound (B)), and (D) a photochromic compound. This molded body has an SH group concentration as determined by IR analysis of less than 1.0 wt%.

(57) 要約: 本発明の成形体は、(A) ポリイソシアネート化合物と、(B) 下記一般式(1)で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、(D) フォトクロミック化合物と、を含む重合性組成物を重合硬化した成形体であって、IR分析法によるSH基濃度が1.0wt%未満である。



WO 2017/047744 A1

明 細 書

発明の名称：成形体および光学材料用重合性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フォトクロミック化合物を含む成形体および光学材料用重合性組成物に関する。

背景技術

[0002] プラスチックレンズは、無機レンズに比べ、軽量で割れ難いことから、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。近年では、フォトクロミック性能を有するプラスチックレンズの開発が進められている。

またその中でもポリ（チオ）ウレタンから得られるレンズは、高屈折率であり、また強度などの物性に優れている点から、注目されている。

[0003] 特許文献1には、所定のフォトクロミック化合物と、ジ（メタ）アクリレート化合物とを含む組成物からなる、レンズが記載されている。0009段落には、屈折率の高いウレタン樹脂やチオウレタン樹脂を用いた場合、モノマーの段階で樹脂原料であるイソシアネートがフォトクロミック化合物と反応し、全くフォトクロミック性能を呈しなくなると記載されている。

[0004] 特許文献2には、クロメン骨格を有するフォトクロミック化合物とフェノール化合物を含む組成物からなるコーティング層を、チオウレタン系プラスチックレンズの表面に設けたレンズが開示されている。

[0005] 特許文献3には、チオウレタン樹脂からなるレンズ基材と、該基材上に、フォトクロミック化合物とラジカル重合性単量体とを含む溶液を塗布することで形成されたフォトクロミック膜とを有するフォトクロミックレンズが開示されている。特許文献4には、フォトクロミック特性を有する化合物が開示されている。

[0006] 特許文献5には、脂肪族イソシアネート化合物および脂環族イソシアネート化合物から選択される1種以上のイソシアネート化合物と、二官能以上の

活性水素化合物と、フォトクロミック化合物と、を含む、光学材料用重合性組成物が開示されている。

特許文献6には、ポリイソシアネート化合物と、所定のポリオール化合物と、二官能以上の活性水素化合物と、フォトクロミック化合物とを含む、光学材料用重合性組成物が開示されている。当該文献には、活性水素化合物およびポリオール化合物に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物に含まれるNCO基のモル比（NCO基／（OH基＋SH基））は、0.8～1.2の範囲内であり、最も好ましい範囲は0.9～1.1の範囲であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平8－272036号公報

特許文献2：特開2005－23238号公報

特許文献3：特開2008－30439号公報

特許文献4：特開2011－144181号公報

特許文献5：国際公開第2014／002844号パンフレット

特許文献6：国際公開第2015／115648号パンフレット

特許文献7：米国特許6506538号

特許文献8：特開2005－305306号公報

特許文献9：国際公開第2005／087829号パンフレット

特許文献10：国際公開第2006／109765号パンフレット

特許文献11：国際公開第2007／020817号パンフレット

特許文献12：国際公開第2007／020818号パンフレット

特許文献13：国際公開第2014／002844号パンフレット

特許文献14：国際公開第2015／115648号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らは、特許文献6の実施例において得られた樹脂成形体のフォトクロミック性能を調査した。その結果、樹脂組成物中における、「活性水素化合物およびポリオール化合物に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物に含まれるNCO基のモル比（NCO基／（OH基＋SH基））」が1.0の場合よりも、よりNCO基を多く含む方が、フォトクロミック性能の劣化が抑制されることを見出した。

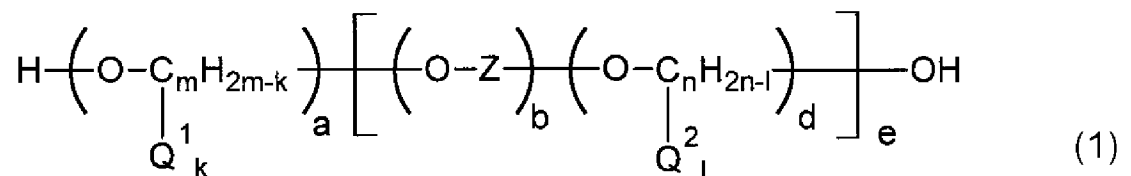
そこで、本発明者らは、樹脂成形体中のNCO基とSH基の残基濃度をIR分析法によって確認したところ、樹脂成形体のフォトクロミック性能の安定性と、樹脂成形体中の残存SH基濃度との間に相関性があることを見出した。なお、フォトクロミック性能の安定性と残存NCO基濃度との間には相関性は確認されなかった。さらに、樹脂組成物中の上記モル比が1.0を超える特定の範囲であれば、樹脂成形体中の残存SH基濃度が抑えられることを見出した。すなわち、樹脂組成物中において上記モル比を、NCO基を多く含む所定の範囲とし、樹脂成形体中の残存SH基濃度を低減して所定の数値未満とすることによりフォトクロミック性能の経時的な劣化が抑制されることを見出した。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下に示すことができる。

- [1] (A) ポリイソシアネート化合物と、
(B) 下記一般式(1)

[化1]



(式(1)中、mは1～20の数値を示し、kは0～2mを示し、nは1～20の数値を示し、lは0～2nを示し、aは0以上の数値を示し、bは0以上の数値を示し、dは0以上の数値を示し、eは1以上の数値を示す。Q¹

は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q¹は同一でも異なってもよい。Q²は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q²は同一でも異なってもよい。Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の 2 価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が 100 以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物 (ただし、前記化合物 (B) を除く) と

、

(D) フォトクロミック化合物と、

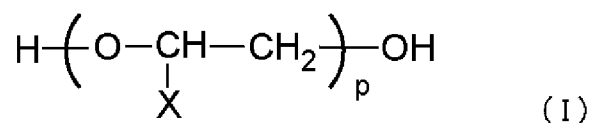
を含む重合性組成物を重合硬化した成形体であって、

I R 分析法による S H 基濃度が 1.0 wt % 未満である成形体。

[2] ポリイソシアネート化合物 (A) が、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,5-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2,6-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、およびジフェニルメタンジイソシアネートよりなる群から選択される 1 種以上である、[1] に記載の成形体。

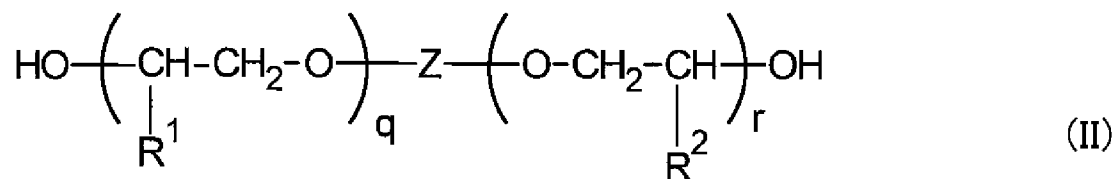
[3] ポリオール化合物 (B) は、下記一般式 (I) ～ 下記一般式 (IV) で表される化合物から選択される 1 種以上の化合物である、[1] または [2] に記載の成形体；

[化2]



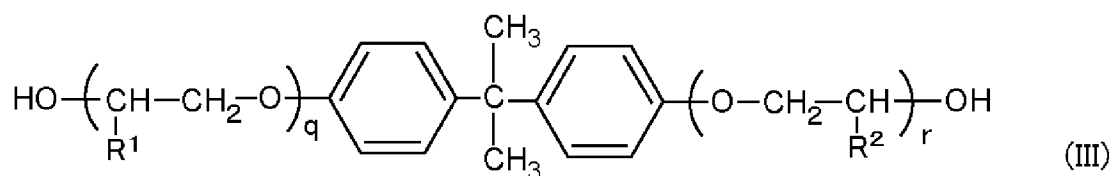
(式 (I) 中、p は 4 ～ 100 の数値を示し、X は水素原子またはメチル基を示し、複数存在する X は同一でも異なってもよい。)

[化3]



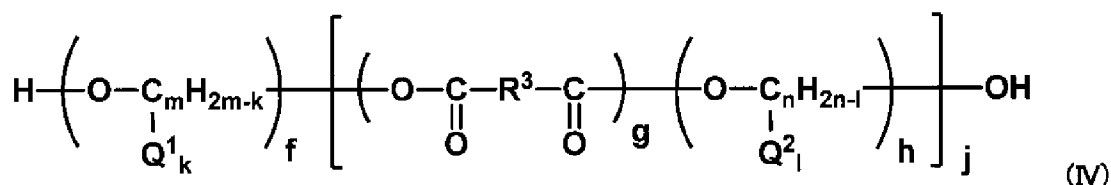
(式 (II) 中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ1以上の数値を示し、かつ q と r の合計は2～100の数値を示す。 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。 Z は、置換または無置換の2価の芳香族基、置換または無置換の炭素数1～20の芳香族基を含んでもよい2価の脂肪族基を示す。)

[化4]



(式 (III) 中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ1以上の数値を示し、かつ q と r の合計は2～100の数値を示す。 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[化5]



(式 (IV) 中、 m は1～20の数値を示し、 k は0～ $2m$ を示し、 n は1～20の数値を示し、 l は0～ $2n$ を示し、 f は0以上の数値を示し、 g は1以上の数値を示し、 h は1以上の数値を示し、 j は1以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示

し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 R^3 は炭素数1～20の直鎖または分岐アルキレン基、または、炭素数1～10の直鎖または分岐アルキル基を置換基として有していても良いフェニレン基を示し、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。)

[4] ポリオール化合物(B)が一般式(I)、一般式(III)または一般式(IV)で表される化合物である、[3]に記載の成形体。

[5] 前記一般式(I)で表される化合物がポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、[3]または[4]に記載の成形体。

[6] 前記一般式(I)で表される化合物の数平均分子量が200～4000である、[3]～[5]のいずれかに記載の成形体。

[7] 前記一般式(I)で表される化合物の数平均分子量が300～3000である、[3]～[5]のいずれかに記載の成形体。

[8] 前記一般式(II)で表される化合物の数平均分子量が400～2000である、[3]に記載の成形体。

[9] 前記一般式(III)で表される化合物の数平均分子量が400～2000である、[3]または[4]に記載の成形体。

[10] 前記一般式(IV)で表される化合物の数平均分子量が600～3000である、[3]または[4]に記載の成形体。

[11] 活性水素化合物(C)が、ポリオール化合物、ポリチオール化合物およびヒドロキシ基を有するチオール化合物よりなる群から選択される1種以上である、[1]～[10]のいずれかに記載の成形体。

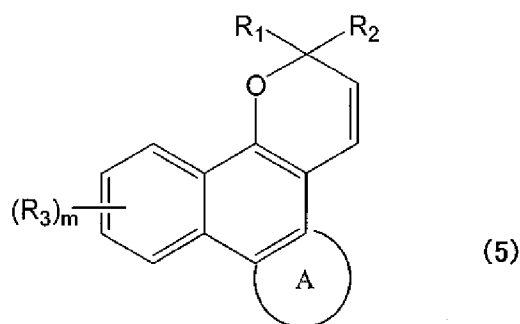
[12] 活性水素化合物(C)が三官能以上の活性水素化合物である、[1]～[11]のいずれかに記載の成形体。

[13] 活性水素化合物(C)が、グリセリン、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプ

トメチルー 1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチルー 1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、およびトリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）よりなる群から選択される 1 種以上である、[1] ~ [12] のいずれかに記載の成形体。

[14] フォトクロミック化合物（D）は、下記一般式（5）で表される、[1] ~ [13] のいずれかに記載の成形体；

[化6]



（式中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、独立して、水素；炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐アルキル基；炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基；置換または無置換である、炭素数 6 ~ 24 のアリール基または炭素数 4 ~ 24 のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2 ~ 12 の直鎖または分岐のアルケニル基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N(R)_2$ 基（ R が炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分岐のアルキル基である。 R が 2 つ存在する場合、

2つのRは同一でも異なってもよい。）、およびメタクリロイル基またはアクリロイル基から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；
アルキルまたはヘテロアルキル基（炭素数1～4の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）
を表し、

R₃は同一でも異なってもよく、独立して、ハロゲン原子；
炭素数1～12の直鎖または分岐アルキル基；
炭素数3～12のシクロアルキル基；
炭素数1～12の直鎖または分岐アルコキシ基；
少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数3～12のハロシクロアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐ハロアルコキシ基；
置換または無置換である、炭素数6～24のアリール基または炭素数4～24のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数2～12の直鎖または分岐のアルケニル基、およびアミノ基、から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；
アルキルまたはヘテロアルキル基（炭素数1～4の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）；
置換または無置換のフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、炭素数1～6の直鎖または分岐アルキル基またはアルコキシ基から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；

$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、または $-\text{CONHR}$

(R が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。)；

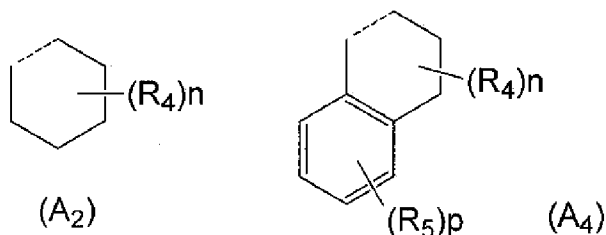
$-\text{OCOR}_8$ または $-\text{COOR}_8$ (ここで、 R_8 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または R_1 、 R_2 において、置換アリールまたは置換ヘテロアリール基の置換基の少なくとも1つにより置換されているフェニル基または無置換のフェニル基である。)；

を表し、

m が0から4までの整数であり；

A が、下記式 (A_2) または式 (A_4)

[化7]



のアネル化環を表し、これらのアネル化環において、

点線が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素 C_5 炭素 C_6 結合を表し；

アネル化環 (A_4) の α 結合が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素 C_5 または炭素 C_6 に結合されることができ；

R_4 が、同じかまたは異なり、独立して、 OH 、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を表し、もしくは2つの R_4 がカルボニル (CO) を形成し；

R_5 が、ハロゲン；

炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基；

少なくとも1つのハロゲン原子により置換された、炭素数1～6の直鎖または分枝のハロアルキル基；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数1～6の直鎖または分枝のアルコキシ基；

置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式（5）の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。）；

$-NH_2$ 、 $-NHR$

（ここで、 R が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。）；
置換または無置換であるフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、少なくとも炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を有する。）；

$-COR_9$ 、 $-COOR_9$ または $-CONHR_9$ 基（ここで、 R_9 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式（5）の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。））；

A が（ A_4 ）を示す場合、 n が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 A が（ A_2 ）を示す場合、 n が0から2までの整数である。）

。

[15] ポリイソシアネート化合物（ A ）に対するポリオール化合物（ B ）の官能基当量比（ B/A ）が0.02～0.6、ポリイソシアネート化合物（ A ）に対する活性水素化合物（ C ）の官能基当量比（ C/A ）が0.4～0.98である、[1]～[14]のいずれかに記載の成形体。

[16] [1]～[15]のいずれかに記載の成形体からなる光学材料。

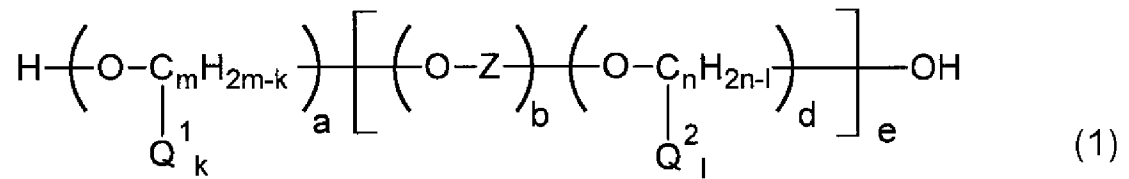
[17] [1]～[15]のいずれかに記載の成形体からなるプラスチックレンズ。

[18] 偏光フィルムと、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面に形成された、[1]～[15]のいずれかに記載の成形体からなる基材層と、を備えるプラスチック偏光レンズ。

[19] （ A ）ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式 (1)

[化8]



(式 (1) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 a は 0 以上の数値を示し、 b は 0 以上の数値を示し、 d は 0 以上の数値を示し、 e は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の 2 価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が 100 以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物 (ただし、前記化合物 (B) を除く) と

、

(D) フォトクロミック化合物と、

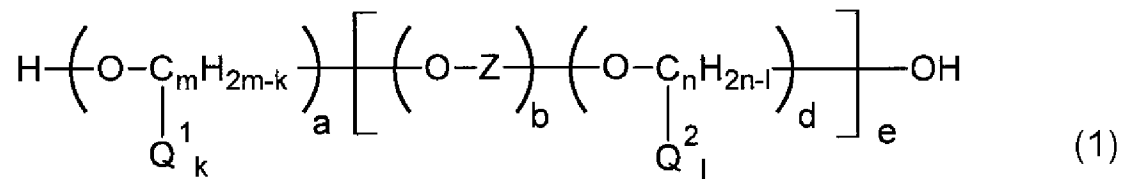
を含む、重合性組成物であり、

活性水素化合物 (C) およびポリオール化合物 (B) に含まれる OH 基および SH 基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物 (A) に含まれる NCO 基のモル比 (NCO 基 / (OH 基 + SH 基)) が、1.1 ～ 1.6 の範囲内である、光学材料用重合性組成物。

[20] (A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式 (1)

[化9]



(式(1)中、 m は1～20の数値を示し、 k は0～ $2m$ を示し、 n は1～20の数値を示し、 l は0～ $2n$ を示し、 a は0以上の数値を示し、 b は0以上の数値を示し、 d は0以上の数値を示し、 e は1以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、

(D) フォトクロミック化合物と、を、活性水素化合物(C)およびポリオール化合物(B)に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物(A)に含まれるNCO基のモル比(NCO基/(OH基+SH基))が、1.1～1.6の範囲内となるように混合して、光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

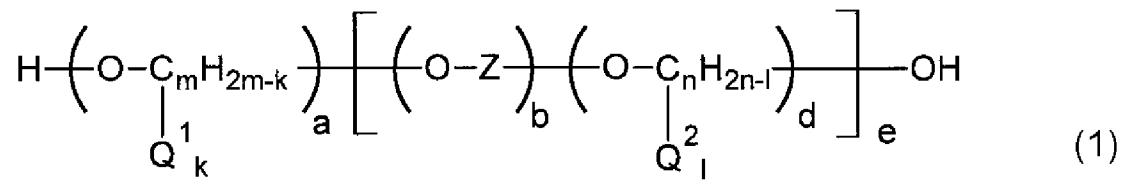
前記光学材料用重合性組成物を鋳型内に注型重合することによりレンズ基材を形成する工程と、

を含む、プラスチックレンズの製造方法。

[21] (A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式(1)

[化10]



(式(1)中、 m は1～20の数値を示し、 k は0～ $2m$ を示し、 n は1～20の数値を示し、 l は0～ $2n$ を示し、 a は0以上の数値を示し、 b は0以上の数値を示し、 d は0以上の数値を示し、 e は1以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、

(D) フォトクロミック化合物と、を、活性水素化合物(C)およびポリオール化合物(B)に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物(A)に含まれるNCO基のモル比(NCO基/(OH基+SH基))が、1.1～1.6の範囲内となるように混合して、光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

偏光フィルムを、モールドから離隔した状態でレンズ注型用鋳型内に固定する工程と、

前記偏光フィルムと、前記モールドとの間に形成される空隙の少なくとも一方に前記光学材料用重合性組成物を注入する工程と、

前記光学材料用重合性組成物を重合硬化して、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面に基材層を積層する工程と、

を含む、プラスチック偏光レンズの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の成形体によれば、フォトクロミック性能の経時的劣化が抑制され、フォトクロミック性能を安定して発揮することができ、当該成形体からフォトクロミック化合物を含むポリウレタン系光学材料またはポリチオウレタン系光学材料を提供することができる。

本発明の光学材料用重合性組成物によれば、当該成形体を好適に得ることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の成形体は、下記（Ａ）～（Ｄ）の化合物を含む重合性組成物を重合硬化して得られ、ＩＲ分析法によるＳＨ基濃度が１．０ｗｔ％未満である。

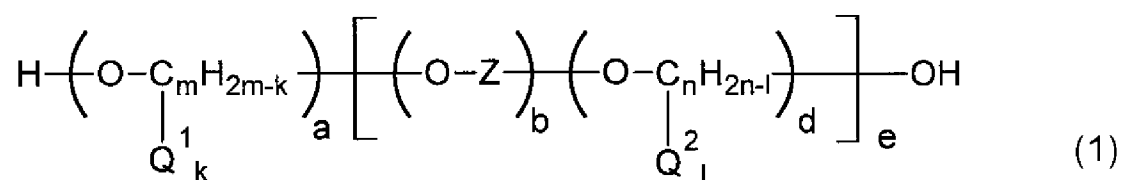
（Ａ）ポリイソシアネート化合物

（Ｂ）下記一般式（１）で表され、数平均分子量が１００以上であるポリオール化合物

（Ｃ）二官能以上の活性水素化合物（ただし、前記化合物（Ｂ）を除く）

（Ｄ）フォトクロミック化合物

[0012] [化11]



[0013] 式（１）中、 m は１～２０の数値を示し、 k は０～ $2m$ を示し、 n は１～２０の数値を示し、 l は０～ $2n$ を示し、 a は０以上の数値を示し、 b は０以上の数値を示し、 d は０以上の数値を示し、 e は１以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数１～６のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数１～６のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数１～３０の２価の有機基を示し、複数存在する Z は同

一でも異なっていてよい。

本発明の成形体によれば、フォトクロミック性能の経時的劣化が抑制され、フォトクロミック性能を安定して発揮することができる。

[0014] 本発明の成形体は、本実施形態の光学材料用重合性組成物を用いて得ることができる。まず、以下の実施の形態に基づいて光学材料用重合性組成物を説明する。

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、

(A) ポリイソシアネート化合物と、

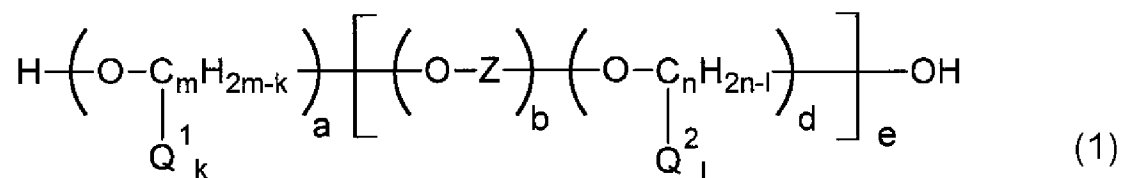
(B) 下記一般式(1)で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、

(D) フォトクロミック化合物と、を含む。

活性水素化合物(C)およびポリオール化合物(B)に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物(A)に含まれるNCO基のモル比(NCO基/(OH基+SH基))が、1.1~1.6の範囲内である。

[0015] [化12]



[0016] 式(1)中、mは1~20の数値を示し、kは0~2mを示し、nは1~20の数値を示し、lは0~2nを示し、aは0以上の数値を示し、bは0以上を示し、dは0以上の数値を示し、eは1以上の数値を示す。Q¹は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示し、複数存在するQ¹は同一でも異なっていてよい。Q²は水素原子または炭素数1~6のアルキル基を示し、複数存在するQ²は同一でも異なっていてよい。Zは、芳香族基を含んでいてもよい炭素数1~30の2価の有機基を示し、複数存在するZは同一でも

異なってもよい。

[0017] 本実施形態の光学材料用重合性組成物は、前記（A）～（C）の化合物を構成に含むことで、当該組成物の重合体マトリックス内でのフォトクロミック化合物（D）の異性化反応の障害を効果的に抑えていると推察される。すなわち、（A）および（C）の化合物からなる眼鏡用レンズ等に利用されている従来樹脂に、本発明の必須成分である（B）の化合物を加えることにより、マトリックス分子鎖の中にフォトクロミック化合物の異性化反応が起きやすくなるような適度な空間が形成され、その結果、良好なフォトクロミック性能を実現していると考えられる。また、この構成により、高いフォトクロミック性能を発揮するとともに、ポリ（チオ）ウレタン系樹脂の特徴である優れた機械的物性を有するという、バランスに優れた光学材料を提供することができる。

さらに、本発明の光学材料用重合性組成物によれば、フォトクロミック化合物の経時的劣化が抑制され、フォトクロミック性能を安定して発揮することができる成形体を提供することができる。

以下、各成分について説明する。

[0018] [（A）ポリイソシアネート化合物]

ポリイソシアネート化合物（A）としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、o-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）ナフタリン、1, 3, 5-トリス（イソシアナトメチル）ベンゼン、ビス（イソシアナトメチル）スルフィド、ビス（イソシアナトエチル）スルフィド、ビス（イソシアナトメチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトエチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトメチルチオ）メタン、ビス（イソシア

ナトエチルチオ)メタン、ビス(イソシアナトエチルチオ)エタン、ビス(イソシアナトメチルチオ)エタン等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；

イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 2-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2. 2. 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2. 2. 1]-ヘプタン、3, 8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、3, 9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアネート化合物；

ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物；

2, 5-ジイソシアナトチオフエン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)チオフエン、2, 5-ジイソシアナトテトラヒドロチオフエン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフエン、3, 4-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフエン、2, 5-ジイソシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス(イソシアナトメチル)-1, 3-ジチオラン等の複素環ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。ポリイソシアネート化合物(A)としては、これらから選択される少なくとも1種を用いることができる。

[0019] ポリイソシアネート化合物（A）としては、単量体以外に、変性体および／または変性体との混合物の場合も含み、イソシアネートの変性体としては、例えば、多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体、ポリオール変性体などが挙げられる。多量体としては、例えば、ウレットジオン、ウレトイミン、カルボジイミド等の二量体、イソシアヌレート、イミノオキサジアンジオン等の三量体以上の多量体が挙げられる。

[0020] ポリイソシアネート化合物（A）としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2，5-ビス（イソシアナトメチル）ビスシクロ-[2，2，1]-ヘプタン、2，6-ビス（イソシアナトメチル）ビスシクロ-[2，2，1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく、

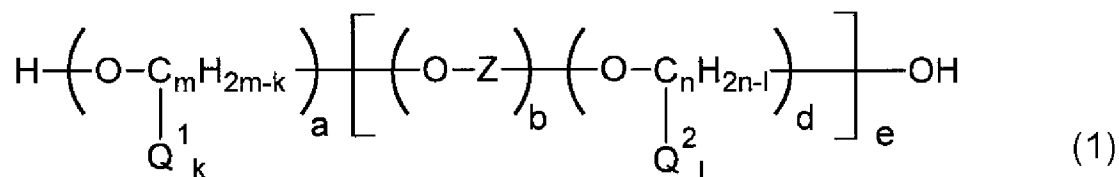
m-キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2，5-ビス（イソシアナトメチル）ビスシクロ-[2，2，1]-ヘプタン、2，6-ビス（イソシアナトメチル）ビスシクロ-[2，2，1]-ヘプタンがより好ましい。これらのポリイソシアネート化合物は単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

[0021] [(B) ポリオール化合物]

本実施形態において、ポリオール化合物（B）としては、下記一般式（1）で表され、数平均分子量が100以上である化合物から選択される1種以上の化合物を用いることができる。

[0022]

[化13]



[0023] ポリオール化合物（B）の数平均分子量は、下限が、100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、さらに好ましくは400以上であり、上限が4000以下、より好ましくは3000以下、さらに好ましくは2000以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

[0024] 式（1）中、mは1～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは2～5の数値を示す。

nは1～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは2～5の数値を示す。

aは0以上、好ましくは0～100、さらに好ましくは0～25の数値を示す。

bは0以上、好ましくは0～200、さらに好ましくは0～100の数値を示す。

dは0以上、好ましくは1～200、さらに好ましくは1～100の数値を示す。

eは1以上、好ましくは1～200、さらに好ましくは1～100の数値を示す。

kは0～2mを示し、lは0～2nを示す。

[0025] Q¹は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。複数存在するQ¹は同一でも異なってもよい。

Q²は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。複数存在するQ²は同一でも異なってもよい。

[0026] Zは、芳香族基を含んでもよい炭素数1～30の2価の有機基、好ま

しくは芳香族基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基である。
複数存在する Z は同一でも異なってもよい。

「芳香族基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の 2 価の有機基」としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基等の炭素数 1 ～ 30 の置換または無置換の鎖状または環状脂肪族基；

フェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基、ジフェニルメタン基、1, 1-ジフェニルエタン基、1, 1, 1-メチルジフェニルエタン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホキシド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基、フェニルベンゾエート基、ビフェニル基、スチルベン基、ジアゾベンゼン基、アニリンベンジリデン基等の置換または無置換の炭素数 6 以上 30 以下の芳香族基；

$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基等の置換または無置換の炭素数 6 以上 30 以下の芳香族-脂肪族基；または

$-\text{C}(\text{O})-\text{R}^7-\text{C}(\text{O})-$ (R^7 は、置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖または分岐アルキレン基、置換または無置換の炭素数 6 ～ 20 の芳香族基を示す。)、 $-\text{C}(\text{O})-\text{R}^8-$ (R^8 は、置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖または分岐アルキレン基を示す。)等の炭素数 1 以上 30 以下のカルボニル基含有化合物；

等が挙げられる。

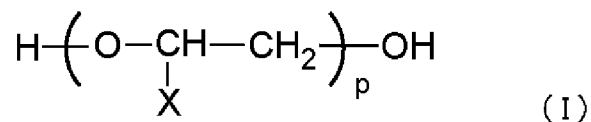
これらの有機基は、炭素数 1 ～ 10 直鎖または分岐アルキル基、炭素数 1 ～ 10 直鎖または分岐アルコキシ基等で置換されていてもよい。

[0027] 本実施形態の重合性組成物から得られる重合体（成形体）に良好な発色性能を付与するには、添加するポリオール化合物（B）の分子量を適切な範囲に設定することが必要である。

[0028] 本実施形態において、ポリオール化合物（B）としては、一般式（I）～一般式（IV）で表される化合物から選択される１種以上の化合物を用いることができる。

[0029] （一般式（I）で表される化合物）

[化14]



[0030] 式（I）中、pは4～100の数値を示し、好ましくは15～50の数値を示す。Xは水素原子またはメチル基を示し、複数存在するXは同一でも異なってもよい。Xは好ましくはメチル基である。

[0031] 一般式（I）で表される化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが挙げられ、これらはエチレングリコールやジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの低分子オリゴマーを含んでいてもよく、また、単独で用いても、２種以上の混合物として用いてもよい。

[0032] 一般式（I）で表される化合物の数平均分子量は、下限が100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、さらに好ましくは400以上であり、上限が4000以下、より好ましくは3000以下、さらに好ましくは2000以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

[0033] 一般式（I）で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあることにより、ポリ（チオ）ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうことなくフォトクロミック性能を効果的に発現することができる。

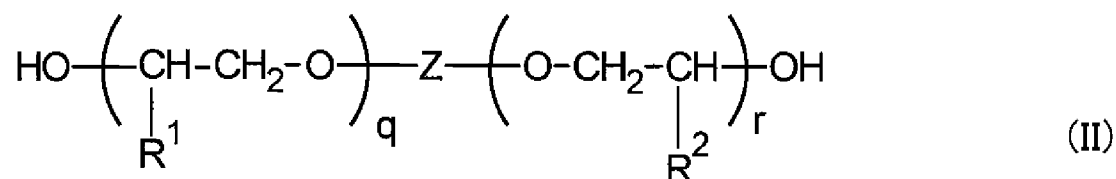
例えば、一般式（I）で表される化合物がポリエチレングリコールの場合、数平均分子量が400～2000であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

また、一般式（I）で表される化合物がポリプロピレングリコールの場合、数平均分子量が400～1000であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

また、ポリプロピレングリコールの場合はポリエチレングリコールよりも得られる重合体により高い耐熱性、剛性を与える。従って、眼鏡用レンズのようなさまざまな環境、条件で使用される用途にはポリエチレングリコールよりもポリプロピレングリコールの方がより好ましい場合がある。

[0034] （一般式（II）で表される化合物）

[化15]



[0035] 式（II）中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ1以上の数値を示し、好ましくは6～25の数値を示す。 q および r は、 q と r の合計が2～100の数値、好ましくは12～50の数値を満たすように数値を取り得るものである。

R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0036] Z は、置換または無置換の2価の芳香族基、置換または無置換の炭素数1～20の芳香族基を含んでも良い2価の脂肪族基、を示す。なお、 Z は、 $-\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-$ （ Ph ：フェニレン基）を含まない。

[0037] 置換または無置換の2価の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基、ジフェニルメタン基、1，1-ジフェニルエタン基、1，1，1-メチルジフェニルエタン基、1，3-ジフェニルプロパン基、1，2-ジフェニルプロパン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホキシド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケ

トン基、フェニルベンゾエート基、ビフェニル基、スチルベン基、ジアゾベンゼン基、アニリンベンジリデン基及びこれらの誘導体等が挙げられる。

置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 の芳香族基を含んでも良い 2 価の脂肪族基としては、置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 1 ～ 20 のビスアルコキシ芳香族化合物から誘導される 2 価の基等を挙げることができる。

置換または無置換の炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基としては、ブチレン基、ペンチレン基、ノニレン基等を挙げることができる。

炭素数 1 ～ 20 のビスアルコキシ芳香族化合物としては、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、(1, 3-ビス(m-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2-[(1, 1-ビフェニル) -4, 4-ジイルビス(オキシ)]ビスエタノール、等を挙げることができる。

2 価の芳香族基および 2 価の脂肪族基の置換基としては、炭素数 1 ～ 10 アルキル基、炭素数 1 ～ 10 アルコキシ基等を挙げることができる。

本実施形態において、Z が、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基であることが好ましい。

[0038] 一般式 (II) で表される化合物としては、1, 4-ブタンジオール、3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(m-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2-[(1, 1-ビフェニル) -4, 4-ジイルビス(オキシ)]ビスエタノール等のポリエチレングリコール付加体あるいはポリプロピレングリコール付加体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2 種以上の混合物として用いてもよい。

なお、一般式 (II) で表される化合物は、一般式 (III) で表される化合物を含まない。

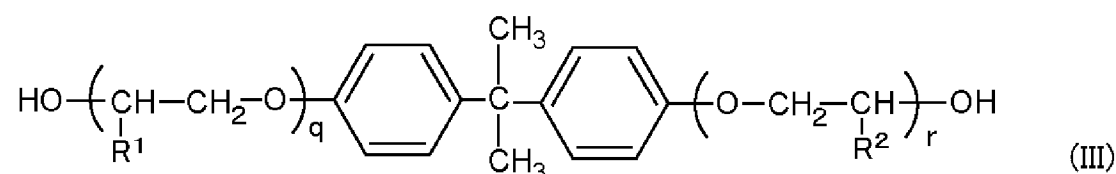
[0039] 一般式 (II) で表される化合物の数平均分子量は、下限が 200 以上、好ましくは 300 以上、より好ましくは 400 以上、さらに好ましくは 500 以上であり、上限が 4000 以下、好ましくは 3000 以下、より好ましく

は2000以下、さらに好ましくは1000以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

一般式(II)で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあることにより、ポリ(チオ)ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうことなくフォトリソミック性能を効果的に発現することができる。

[0040] (一般式(III)で表される化合物)

[化16]



[0041] 式(III)中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ1以上の数値を示し、好ましくは6～25の数値を示す。 q および r は、 q と r の合計が2～100の数値、好ましくは12～50の数値を満たすように数値を取り得るものである。

R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0042] 一般式(III)で表される化合物としては、ビスフェノールAのポリエチレングリコール付加体やビスフェノールAのポリプロピレングリコール付加体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

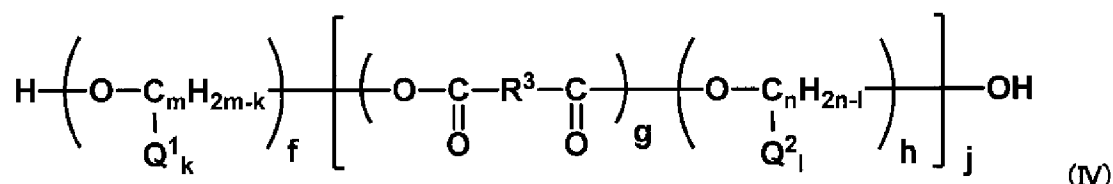
[0043] 一般式(III)で表される化合物の数平均分子量は、下限が316以上、好ましくは400以上、より好ましくは500以上であり、上限が4000以下、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、さらに好ましくは1500以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

一般式(III)で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあることにより、ポリ(チオ)ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうことなくフォトリソミック性能を効果的に発現することができる。

例えば、一般式 (III) で表される化合物がビスフェノール A のポリエチレングリコール付加体やビスフェノール A のポリプロピレングリコール付加体の場合、数平均分子量が 400 ~ 1000 であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

[0044] (一般式 (IV) で表される化合物)

[化17]



[0045] 式 (IV) 中、m は 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 2 ~ 5 の数値を示す。

n は 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 2 ~ 5 の数値を示す。

f は 0 以上、好ましくは 0 ~ 100、さらに好ましくは 0 ~ 25 の数値を示す。

g は 1 以上、好ましくは 1 ~ 200、さらに好ましくは 1 ~ 100 の数値を示す。

h は 1 以上、好ましくは 1 ~ 200、さらに好ましくは 1 ~ 100 の数値を示す。

j は 1 以上、好ましくは 1 ~ 200、さらに好ましくは 1 ~ 100 の数値を示す。

k は 0 ~ 2m を示し、l は 0 ~ 2n を示す。

[0046] Q¹ は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。複数存在する Q¹ は同一でも異なってもよい。

Q² は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。複数存在する Q² は同一でも異なってもよい。

てもよい。

R^3 は炭素数1～20の直鎖または分岐アルキレン基、または、炭素数1～10の直鎖または分岐アルキル基を置換基として有していても良いフェニレン基を示す。複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。

[0047] 一般式(IV)で表される化合物としては、ジオール化合物とジカルボン酸からなるポリエステル化合物を挙げることができる。

ポリエステル化合物を構成するジオール化合物としては特に限定はないが、主鎖の炭素数2～12の脂肪族ジオールが好適に用いられ、これらの例としてエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール等があげられる。

また、ポリエステル化合物を構成するジカルボン酸としても特に限定はないが、主鎖の炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸が好適に用いられ、これらの例としてコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸等があげられる。

ポリエステル化合物はこれらのジオール化合物の1種または2種以上と、ジカルボン酸の1種または2種以上とを適宜組み合わせて使用することができる。

また、ラク톤を開環重合して得られるポリエステル化合物も本発明に使用することができる。ラクトン化合物の例としては、 α -アセトラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等があげられる。

[0048] 一般式(IV)で表される化合物の数平均分子量は、下限が600以上、好ましくは800以上、さらに好ましくは1000以上であり、上限は4000以下、より好ましくは3000以下、さらに好ましくは2000以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

[0049] 一般式(IV)で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあることにより、ポリ(チオ)ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうこ

となくフォトクロミック性能を効果的に発現することができる。

例えば、一般式 (IV) で表される化合物が、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールにアジピン酸とイソフタル酸の等モル混合物を等モルで反応させたポリエステル化合物の場合、数平均分子量が1000~2000であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

[0050] 上記のような化合物からなるポリオール化合物 (B) を用いることにより、フォトクロミック性能を効果的に発現することができる。

[0051] 本実施形態においては、ポリオール化合物 (B) として、一般式 (I) で表される化合物~一般式 (IV) で表される化合物から選択される1種以上の化合物を用いることができ、上記効果の観点から、一般式 (I)、一般式 (II) または一般式 (IV) で表される化合物を好ましく用いることができる。

[0052] 本実施形態において、ポリオール化合物 (B) は、二官能以上の活性水素化合物 (C) の重量に対して、0.3重量倍~6重量倍の範囲で用いることができる。本実施形態においては、高いフォトクロミック性能を維持したまま用途によって求められる樹脂性能が得られるように当該範囲内で用いられる。好ましくは0.7重量倍~5重量倍の範囲である。

[0053] 活性水素化合物 (C) に対するポリオール化合物 (B) の重量倍が、上記の範囲にあることにより、高い調光性能、すなわち、濃い発色濃度と早い濃度変化を好適に発揮することができる。さらに、架橋密度が最適な範囲となるため、剛性、表面硬度、耐熱性等により優れた光学材料を得ることができる。

[0054] [(C) 二官能以上の活性水素化合物]

二官能以上の活性水素化合物 (C) (以下、単に「活性水素化合物 (C)」) としては、特に限定されるものではないが、ポリオール化合物、ポリチオール化合物、ヒドロキシ基を有するチオール化合物等を挙げることができる。これらは適宜組み合わせて用いることができる。ポリオール化合物のみを選択することはできない。活性水素化合物 (C) は、SH基とOH基との総和に対するSH基のモル比 ($SH / (SH + OH)$) は、0.01~1.

0、好ましくは0.1～1.0、さらに好ましくは0.3～1.0である。

なお、活性水素化合物（C）は、前記ポリオール化合物（B）を含まない。

[0055] ポリオール化合物としては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリペロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-ジメタノール、ビシクロ〔4.3.0〕-ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ〔5.3.1.1〕ドデカンジオール、ビシクロ〔4.3.0〕ノナンジメタノール、トリシクロ〔5.3.1.1〕ドデカン-ジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ〔5.3.1.1〕ドデカノール、スピロ〔3.4〕オクタンジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1,1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクトース等の脂肪族ポリオール；

ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、（ヒドロキシナフチル）ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ビスフェノールA-ビ

スー（２－ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロムビスフェノールＡ、テトラブロムビスフェノールＡ－ビスー（２－ヒドロキシエチルエーテル）等の芳香族ポリオール；

ジブロモネオペンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール；

エポキシ樹脂等の高分子ポリオールが挙げられる。本実施形態においては、これらから選択される少なくとも１種を組み合わせ用いることができる。

[0056] また、ポリオール化合物として他に、シュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサンカルボン酸、 β -オキシシクロヘキサンプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、３－ブロモプロピオン酸、２－ブロモグリコール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、ブロモフタル酸などの有機酸と上記ポリオールとの縮合反応生成物；

上記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物；

アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドや、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物；さらには、

ビスー〔４－（ヒドロキシエトキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔４－（２－ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔４－（２，３－ジヒドロキシプロポキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔４－（４－ヒドロキシシクロヘキシロキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔２－メチル－４－（ヒドロキシエトキシ）－６－ブチルフェニル〕スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均３分子以下のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加された化合物；

ジー（２－ヒドロキシエチル）スルフィド、１，２－ビスー（２－ヒドロキシエチルメルカプト）エタン、ビス（２－ヒドロキシエチル）ジスルフィド、１，４－ジチアン－２，５－ジオール、ビス（２，３－ジヒドロキシプロピル）スルフィド、テトラキス（４－ヒドロキシ－２－チアブチル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン（商品名ビスフェノールＳ）、

テトラブロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオエチル)-シクロヘキサンなどの硫黄原子を含有したポリオール等が挙げられる。本実施形態においては、これらから選択される少なくとも1種を組み合わせて用いることができる。

[0057] ポリチオール化合物としては、例えば、メタンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 2-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)エタン、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデ

カン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラキス（メルカプトメチルチオメチル）メタン、テトラキス（2-メルカプトエチルチオメチル）メタン、テトラキス（3-メルカプトプロピルチオメチル）メタン、ビス（2, 3-ジメルカプトプロピル）スルフィド、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ジメルカプトメチル-2, 5-ジメチル-1, 4-ジチアン、及びこれらのチオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチルスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシメチルジスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルジスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（2-メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチルジスルフィドビス（3-メルカプトプロピオネート）、2-メルカプトエチルエーテルビス（2-メルカプトアセテート）、2-メルカプトエチルエーテルビス（3-メルカプトプロピオネート）、チオジグリコール酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、チオジプロピオン酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、ジチオジグリコール酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、ジチオジプロピオン酸ビス（2-メルカプトエチルエステル）、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス（メルカプトメチルチオ）エタン、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、トリス（メルカプトメチルチオ）メタン、トリス（メルカプトエチルチオ）メタン等の脂肪族ポリチオール化合物；

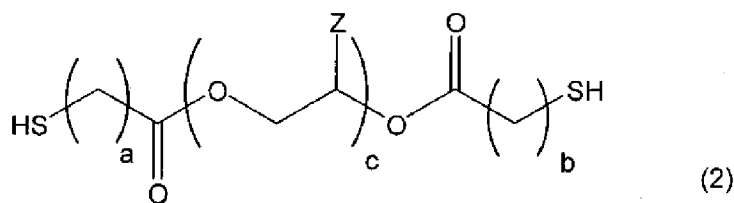
1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1,

3-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 3-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 4-ビス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトメチレンオキシ）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール等の芳香族ポリチオール化合物；

2-メチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、3, 4-チオフエンジチオール、ビスムチオール、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、2-（2, 2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1, 3-ジチエタン等の複素環ポリチオール化合物；

下記一般式（2）で表される化合物；等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。本実施形態においては、これらから選択される少なくとも1種を組み合わせる用いることができる。

[0058] [化18]



[0059] 式（2）中、a、bは、独立して1～4の整数を示し、cは1～3の整数を示す。Zは水素またはメチル基であり、Zが複数存在する場合は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0060] ヒドロキシ基を有するチオール化合物としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グルセリンビス（メルカプトアセテート）、4-メルカプトフェノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ペンタエリスリトールトリス（3-メルカプトプロ

ロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0061] さらにこれら活性水素化合物のオリゴマーや塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これら活性水素化合物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0062] 本実施形態においては、得られる成形体の機械的強度などの物性の観点から、活性水素化合物(C)として、三官能以上の活性水素化合物を用いることが好ましい。

具体的には、グリセリン、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)から選択される少なくとも1種が好ましく使用される。

活性水素化合物(C)は、少なくともSH基を1つ以上有する二官能以上の活性水素化合物であることが好ましい。

[0063] また、ポリオール化合物(B)と活性水素化合物(C)の好ましい組合せとしては、

ポリエチレングリコールと、グリセリン、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、および4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタンから選択される少なくとも1種との組み合わせ、

ポリプロピレングリコールと、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メル

カプトアセテート) および 4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタンから選択される少なくとも 1 種との組み合わせ、ビスフェノール A のポリプロピレングリコール付加体と、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタンとの組み合わせ、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、アジピン酸、イソフタル酸から成るポリエステル化合物から選択される少なくとも 1 種と、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタンとの組み合わせ、等を挙げることができるが、これらの組み合わせに限定されるものではない。

[0064] [(D) フォトクロミック化合物]

本実施形態において、フォトクロミック化合物 (D) としては、特に制限はなく、フォトクロミックレンズに使用しうる従来公知の化合物の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。例えば、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ナフトピラン系化合物、ビスイミダゾール化合物、から所望の着色に応じて、1 種または 2 種以上を用いることができ、後述する一般式 (a) および一般式 (b) から選択される少なくとも 1 種を用いることもできる。

[0065] 前記スピロピラン系化合物の例としては、インドリノスピロベンゾピランのインドール環及びベンゼン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロナフトピランのインドール環及びナフタリン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロキノリノピランのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロピリドピランのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、等が挙げられる。

[0066] 前記スピロオキサジン系化合物の例としては、インドリノスピロベンゾオキサジンがインドール環及びベンゼン環で置換されたハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノス

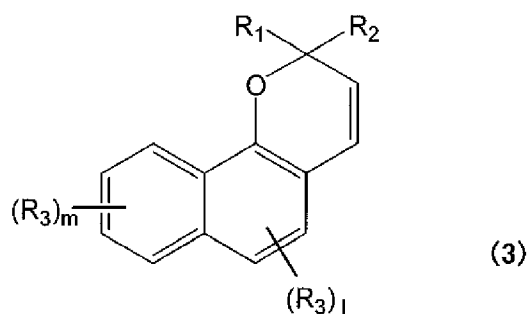
ピロナフトオキサジンのインドール環及びナフタリン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロフェナントロオキサジンのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロキノリノオキサジンのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、ピペリジノスピロナフトオキサジンのピペリジン環及びナフタリン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、等が挙げられる。

[0067] 前記フルギド系化合物の例としては、N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2'-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2'-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン)、6, 7-ジヒドロ-N-メトキシカルボニルメチル-4-メチル-2-フェニルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2'-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン)、6, 7-ジヒドロ-4-メチル-2-(p-メチルフェニル)-N-ニトロメチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2'-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-シクロプロピル-3-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2'-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-4-シクロプロピルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2'-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-シクロプロピルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7, 2'-トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン)、等が挙げられる。

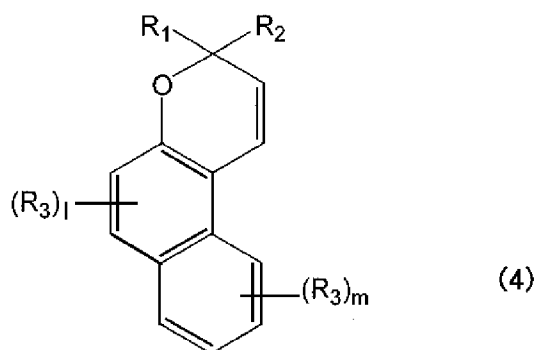
[0068] 前記ナフトピラン系化合物の例としては、スピロ[ノルボルナン-2, 2'

ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、スピロ〔ビスクロ〔3. 3. 1〕ノナンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、7'ーメトキシスピロ〔ビスクロ〔3. 3. 1〕ノナンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、7'ーメトキシスピロ〔ノルボルナンー2, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕、2, 2ージメチルー7ーオクトキシ〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン、スピロ〔2ービスクロ〔3. 3. 1〕ノネンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、スピロ〔2ービスクロ〔3. 3. 1〕ノネンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕、6ーモルホリノー3, 3ービス(3ーフルオロー4ーメトキシフェニル)ー3Hーベンゾ(f)クロメン、5ーイソプロピルー2, 2ージフェニルー2Hーベンゾ(h)クロメン、等や、下記の一般式(3)で表される化合物や下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

[0069] [化19]



[0070] [化20]



[0071] 一般式(3)および一般式(4)中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、独立して、水素；

炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルキル基；

炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基；

置換または無置換である、炭素数 6 ～ 24 のアリール基または炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基；

アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）を示す。

[0072] 置換された炭素数 6 ～ 24 のアリール基または置換された炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基の置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖または分岐のアルケニル基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N(R)_2$ 基（R は炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基である。R が 2 つ存在する場合、2 つの R は同一でも異なってもよい。）、およびメタクリロイル基またはアクリロイル基から少なくとも 1 つ選択される。

[0073] R_3 は同一でも異なってもよく、独立して、ハロゲン原子；

炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルキル基；

炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基；

炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルコキシ基；

少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 3 ～ 12 のハロシクロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐ハロアルコキシ基；

置換または無置換である、炭素数 6 ～ 24 のアリール基または炭素数 4 ～ 2

4のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基、炭素数1～12の直鎖または分枝のアルコキシ基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分枝のハロアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分枝のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数2～12の直鎖または分枝のアルケニル基、およびアミノ基、から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；

アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数1～4の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）；
置換または無置換のフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、炭素数1～6の直鎖または分岐アルキル基またはアルコキシ基から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；

$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、または $-\text{CONHR}$

（Rが、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。）；

$-\text{OCOR}_8$ または $-\text{COOR}_8$ （ここで、 R_8 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または R_1 、 R_2 において、置換アリールまたは置換ヘテロアリール基の置換基の少なくとも1つにより置換されているフェニル基または無置換のフェニル基である。）；
を表す。

[0074] 少なくとも2つの隣接する R_3 同士が結合し、 R_3 が結合している炭素原子を含んで、1つ以上の芳香環基または非芳香環基を形成することができる。芳香環基または非芳香環基は、酸素、硫黄、及び窒素からなる群より選択されるヘテロ原子を含んでいてもよい1つの環または2つのアネル化された環を含む。

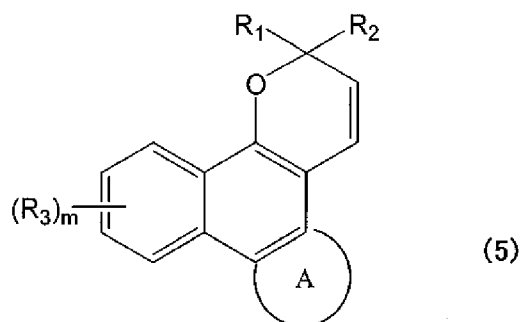
[0075] l は、0から2までの整数である。 m は、0から4までの整数である。

また、その他に、ナフトピラン系化合物として、WO2013/7808

6 公報、WO 2012/149599 公報、WO 2010/020770 公報、WO 2009/146509 公報に記載のポリシロキサンオリゴマー、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキルエステルそれぞれの少なくとも 1 つの末端に調光染料分子が付加した化合物や、上記記載の一般式 (3) または一般式 (4) で示される構造が連結基で結合され、1 分子中にナフトピラン環を 2 個以上含む化合物などが挙げられる。

[0076] 一般式 (3) で表されるナフトピラン系化合物において、下記一般式 (5) で表される化合物 (以下、化合物 (5) と表記する。) が好ましい例として挙げられる。

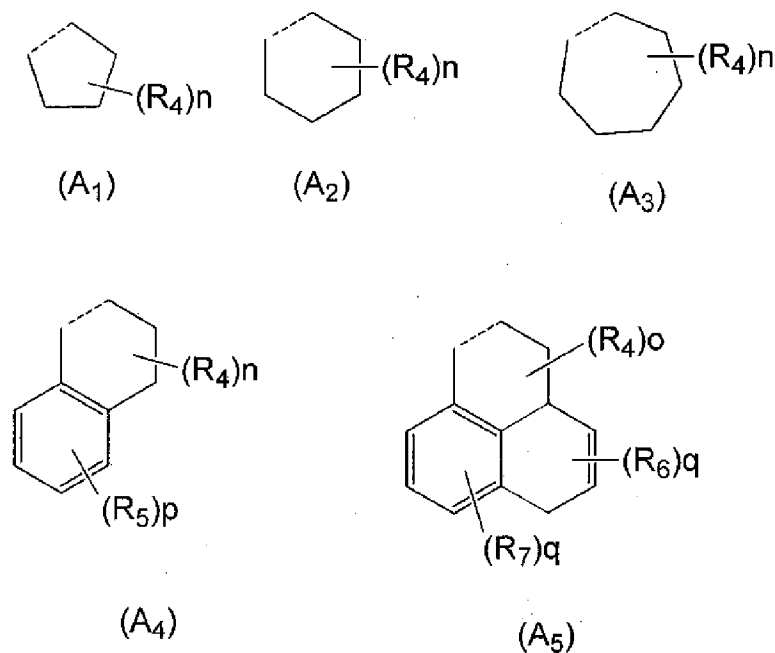
[0077] [化21]



[0078] R_1 、 R_2 、 R_3 、 m は、前記と同じであり、 A は、下記式 (A_1) ~ (A_5) のアネル化環を表す。

[0079]

[化22]



[0080] これらのアネル化環 (A₁) から (A₅) において、点線が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素C₅炭素C₆結合を表す。アネル化環 (A₄) または (A₅) の α 結合が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素C₅または炭素C₆に結合される。

[0081] R₄が、同じかまたは異なり、独立して、OH、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を表し、もしくは2つのR₄がカルボニル (CO) を形成する。

[0082] R₅、R₆およびR₇が、独立して、ハロゲン原子（好ましくはフッ素、塩素または臭素）；

炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基（好ましくは、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基）；

少なくとも1つのハロゲン原子により置換された、炭素数1～6の直鎖または分枝のハロアルキル基（好ましくは、フルオロアルキル基）；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数1～6の直鎖または分枝のアルコキシ基；

置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式 (5)

）の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。）

；

$-NH_2$ 、 $-NHR$

（ここで、 R が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。）；
置換または無置換であるフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、少なくとも炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を有する。）；

$-COR_9$ 、 $-COOR_9$ または $-CONHR_9$ 基（ここで、 R_9 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式（5）の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する）を表す。）を表す。

[0083] n が0から6までの整数であり、 o が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 q が0から3までの整数である。

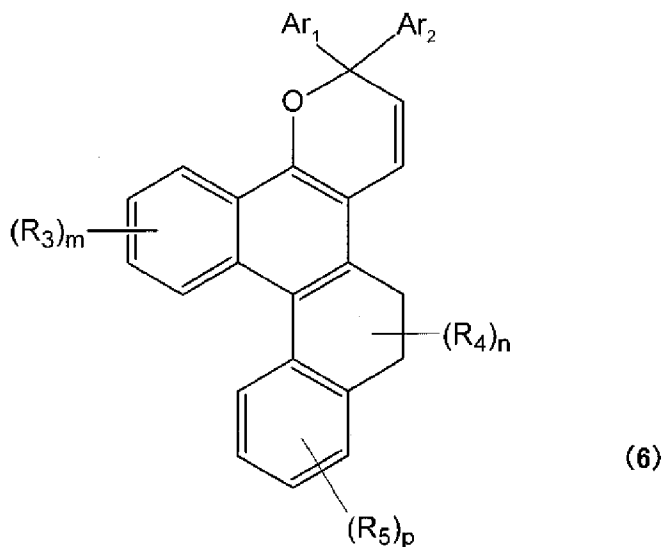
なお、 A が (A_4) を示す場合、 n が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 A が (A_2) を示す場合、 n が0から2までの整数である。

[0084] 一般式（5）のフォトクロミック化合物（D）は、求められている用途に適用される変色反応速度と組み合わせられ、40℃でさえ高い着色適性を有する。容易に達成できる色は、オレンジから青にまで及ぶ。

[0085] なお、本実施態様において、 $A = (A_1)$ である化合物（5）、 $A = (A_2)$ である化合物（5）、 $A = (A_3)$ である化合物（5）、 $A = (A_4)$ である化合物（5）、および $A = (A_5)$ である化合物（5）からなる群より選択される少なくとも1つの異なる種類に属する化合物（5）の混合物も包含する。

[0086] 本実施形態では、化合物（5）として、下記一般式（6）で表される化合物を好ましく用いることができる。

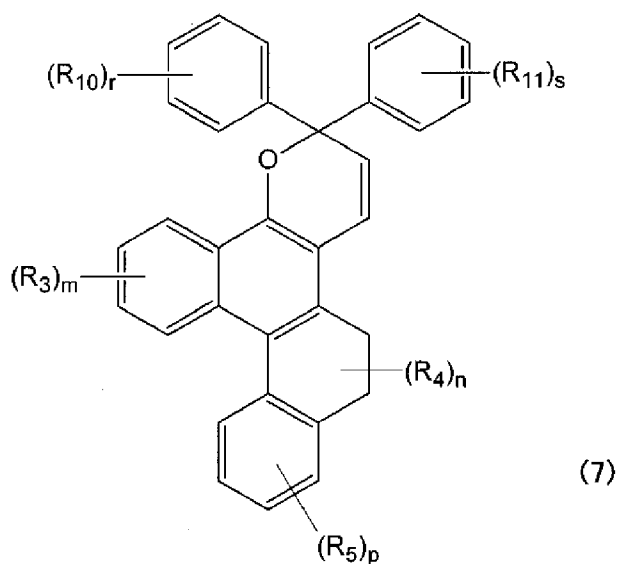
[0087] [化23]



[0088] Ar_1 、 Ar_2 は、芳香族基であり、これらは同一でも異なってもよく、置換されていてもよいベンゼン環またはチオフェン環を表す。ベンゼン環またはチオフェン環の置換基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキルモノ（またはジ）置換アミノ基を挙げることができる。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 m 、 n 、 p は前記と同義である。

[0089] 化合物（5）として、下記一般式（7）で表される化合物をさらに好ましく用いることができる。

[0090] [化24]

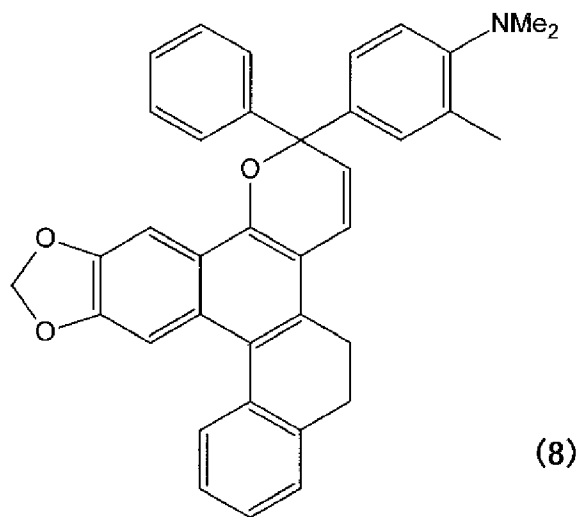


[0091] 式(7)中、 R_{10} 、 R_{11} はお互いに同一でも異なってもよく、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキルモノ（またはジ）置換アミノ基を表す。 m が2のとき、隣接する R_3 同士が結合し、 R_3 が結合している炭素原子を含んで環構造を形成することができる。 r 、 s は、0～4の整数である。上記環構造は、置換または無置換である、炭素数6～24のアリール基または炭素数3～24のヘテロアリール基である。

R_3 、 R_4 、 R_5 、 m 、 n 、 p は前記と同義である。

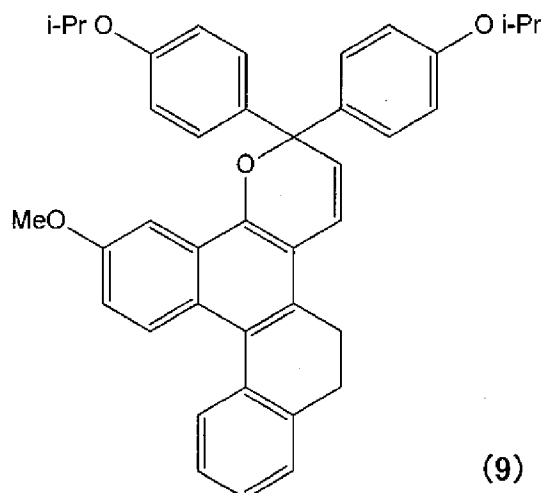
[0092] 一般式(7)で示される化合物の具体例としては、下記式(8)または下記式(9)で示される化合物が挙げられる。本実施形態においては、式(8)及び式(9)で示される化合物が好ましい。

[0093] [化25]



[0094]

[化26]

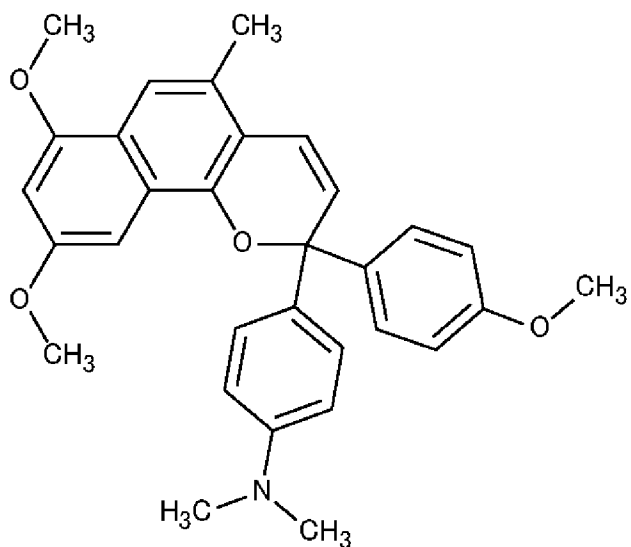


(9)

[0095] フォトクロミック化合物 (D) である一般式 (5) で表される化合物は、公知の方法で合成することができる。たとえば、特表 2004-500319 号に記載の方法で合成することもできる。

[0096] また、さらに一般式 (3) で表されるナフトピラン系化合物の具体例としては、下記式 (10) で示される化合物を好ましい例として挙げることができる。

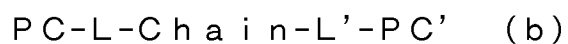
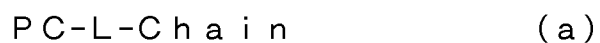
[0097] [化27]



(10)

[0098] ナフトピラン系化合物としては、前記に記載の化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上の化合物を用いてよい。

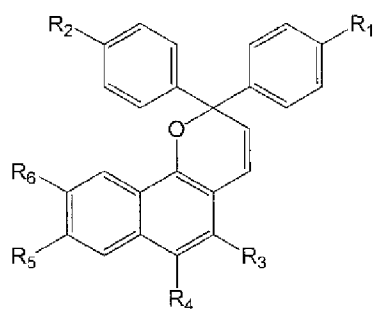
[0099] 本実施形態におけるフォトクロミック化合物（D）として一般式（a）および一般式（b）から選択される少なくとも1種を用いることもできる。



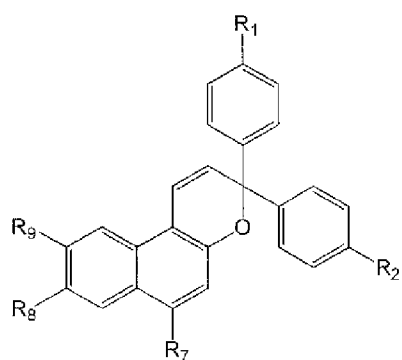
PCとPC'は一般式（c）～（f）の化合物から誘導される1価の基を示す。PCとPC'は同一でも異なってもよい。

[0100]

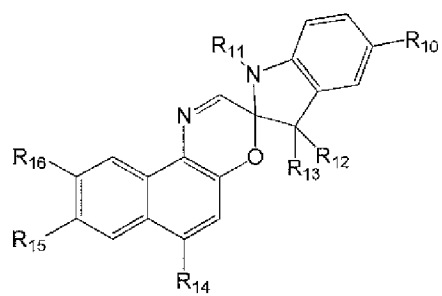
[化28]



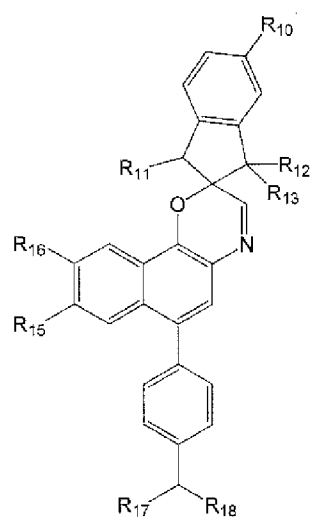
(c)



(d)



(e)



(f)

[0101] 式(c)～(f)中、R₁～R₁₈は、水素、ハロゲン原子、カルボキシル基

、アセチル基、ホルミル基、置換されてもよいC 1～C 20の脂肪族基、置換されてもよいC 3～C 20の脂環族基、または置換されてもよいC 6～C 20の芳香族有機基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。これら脂肪族基、脂環族基または芳香族有機基は、酸素原子、窒素原子を含んでもよい。一般式(c)～(f)で表される化合物に含まれる、いずれか1つの基は、2価の有機基であるLまたはL'と結合する。

[0102] 置換されてもよいC 1～C 20の脂肪族基としては、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10アルコキシ基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 2～C 10アルケニル基、C 1～C 10ヒドロキシアルキル基、C 1～C 10ヒドロキシアルコキシ基、C 1～C 10アルコキシ基で置換されたC 1～C 10アルキル基、C 1～C 10アルコキシ基で置換されたC 1～C 10アルコキシ基、C 1～C 5ハロアルキル基、C 1～C 5ジハロアルキル基、C 1～C 5トリハロアルキル基、C 1～C 10アルキルアミノ基、C 1～C 10アミノアルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 20アルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0103] 置換されてもよいC 3～C 20の脂環族基として、C 3～C 20のシクロアルキル基、C 6～C 20のビスシクロアルキル基等を挙げることができる。

置換されてもよいC 6～C 20の芳香族有機基としては、フェニル基、C 7～C 16アルコキシフェニル基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールC 1～C 5アルキルアミノ基、環状アミノ基、アリールカルボニル基、アロイル基等を挙げることができる。

[0104] R₁とR₂として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10アルコキシ基、C 1～C 10ヒドロキシアルコキシ基、C 1～C 10アルコキシ基で置換されたC 1～C 10アルコキシ基、C 1～C 5ハロアルキル基、C 1～C 5ジハロアルキル基、C 1～C 5トリハロアルキル基、C 1～C 5アルキルアミノ基等の、置換されてもよいC 1～C 20の脂肪族基；

フェニル基、C 7～C 16 アルコキシフェニル基、C 1～C 5 ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールC 1～C 5 アルキルアミノ基、環状アミノ基等の、置換されてもよいC 6～C 20の芳香族有機基；等を挙げることができる。R₁とR₂は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0105] R₃として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；カルボキシル基；アセチル基；

直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 2～C 10 アルケニル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルコキシ基、C 1～C 10 ヒドロキシアルキル基、C 1～C 10 アルコキシ基で置換されたC 1～C 10 アルキル基、C 1～C 10 アミノアルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 20 アルコキシカルボニル基等の、置換されてもよいC 1～C 20の脂肪族基；

C 3～C 20のシクロアルキル基、C 6～C 20のビスシクロアルキル基等の、置換されてもよいC 3～C 20の脂環族基；

アリールカルボニル基、ホルミル基、アロイル基等の、置換されてもよいC 6～C 20の芳香族有機基；等を挙げることができる。

[0106] R₄として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；カルボキシル基；アセチル基；ホルミル基；

直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 2～C 10 アルケニル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルコキシ基、C 1～C 10 ヒドロキシアルキル基、C 1～C 10 アルコキシで置換されたC 1～C 10 アルキル基、C 1～C 10 アミノアルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 20 アルコキシカルボニル基、等の、置換されてもよいC 1～C 20の脂肪族基；

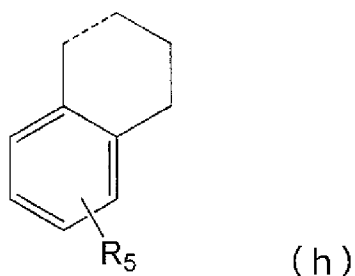
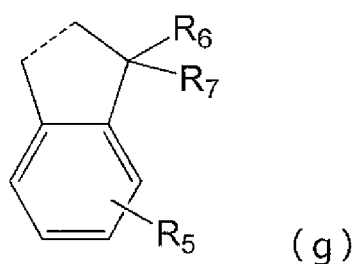
C 3～C 20のシクロアルキル基、C 6～C 20のビスシクロアルキル基等の、置換されてもよいC 3～C 20の脂環族基；

アリールカルボニル基、アロイル基、フェニル基、C 7～C 16 アルコキシ

フェニル基、C 1 ～C 1 0 ジアルコキシフェニル基、C 1 ～C 1 0 アルキルフェニル基、C 1 ～C 1 0 ジアルキルフェニル基等の、置換されてもよいC 6 ～C 2 0 の芳香族有機基；等を挙げることができる。

[0107] R₃とR₄は互いに結合してもよい。R₃とR₄が互いに結合して環構造を形成する場合、一般式（g）または（h）が挙げられる。点線部分がR₃が結合している炭素原子とR₄が結合している炭素原子との間の結合を表す。

[0108] [化29]



[0109] R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₄、R₁₅、R₁₆は、R₁、R₂と同様な官能基を示す。複数存在するR₅～R₇とは同一でも異なってもよい。

[0110] R₁₁として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

直鎖あるいは分枝鎖状のC 1 ～C 2 0 アルキル基、C 1 ～C 5 ハロアルキル基、C 1 ～C 5 ジハロアルキル基、C 1 ～C 5 トリハロアルキル基等の、置換されてもよいC 1 ～C 2 0 の脂肪族基；

C 3 ～C 2 0 のシクロアルキル基、C 6 ～C 2 0 のビスシクロアルキル基、C 1 ～C 5 アルキル基で置換されたC 3 ～C 2 0 のシクロアルキル基、C 1 ～C 5 アルキル基で置換されたC 6 ～C 2 0 のビスシクロアルキル基等の、置換されてもよいC 3 ～C 2 0 の脂環族基；

C 1 ～ C 5 アルキル基で置換されたアリール基等の、置換されてもよい C 6 ～ C 2 0 の芳香族有機基；等を挙げることができる。

[0111] R_{12} と R_{13} として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

C 1 ～ C 1 0 アルキル基、C 1 ～ C 5 アルキルアルコキシカルボニル基等の、置換されてもよい C 1 ～ C 2 0 の脂肪族基；C 5 ～ C 7 のシクロアルキル基等の、置換されてもよい C 3 ～ C 2 0 の脂環族基；等を示す。

[0112] R_{17} と R_{18} として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

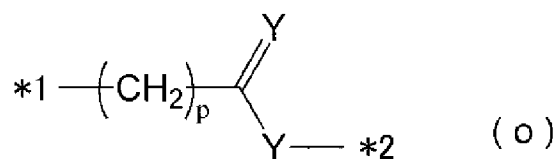
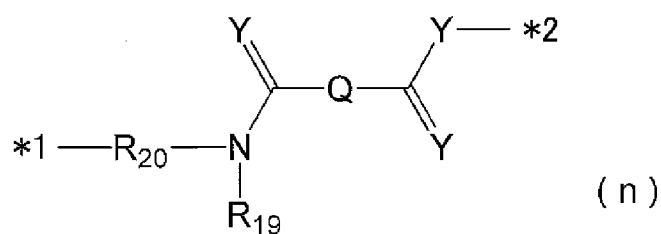
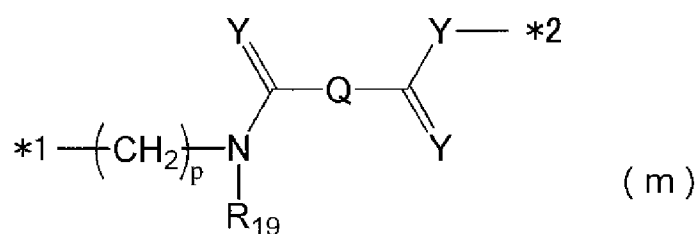
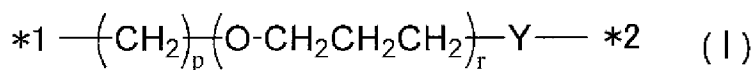
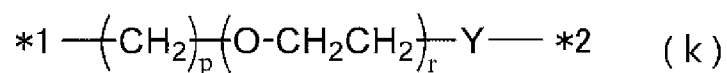
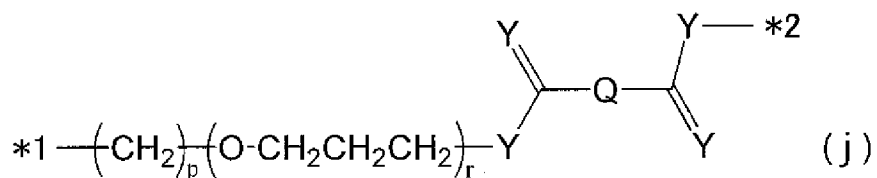
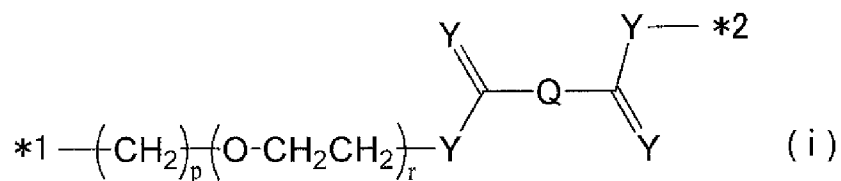
直鎖あるいは分枝鎖状の C 1 ～ C 1 0 アルキル基、C 1 ～ C 1 0 ヒドロキシアルキル基等の、置換されてもよい C 1 ～ C 2 0 の脂肪族基；C 5 ～ C 7 のシクロアルキル基等の、置換されてもよい C 3 ～ C 2 0 の脂環族基；等を示す。

[0113] 一般式 (a) または (b) の L と L' は、オキシエチレン鎖、オキシプロピレン鎖、(チオ)エステル基、(チオ)アミド基から選択される1種以上を含む2価の有機基を示す。

具体的には、L と L' は、一般式 (i) ～ (o) で表される。L と L' は同一でも異なってもよい。

[0114]

[化30]



[0115] 式(i)～(o)中、

Yは、酸素、硫黄を示す。

R₁₉は、水素、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基を示す。

R₂₀は、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基を示す。

pは、0～15の整数を示し、rは、0～10の整数を示す。

Qは、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキレン基、C1～C10アルケニレン基、1,2-、1,3-、1,4-位の置換アリール基から誘導される2価の基、置換ヘテロアリール基から誘導される2価の基等を示す。

*1、*2は結合手を表し、*1は「Chain」で表される1価または2価の有機基と結合し、*2はPCまたはPC'で表される1価の有機基と結合する。

[0116] 一般式 (a) または (b) の「Chain」は、ポリシロキサン鎖、ポリオキシアルキレン鎖から選択される1種以上を含む1価または2価の有機基を示す。

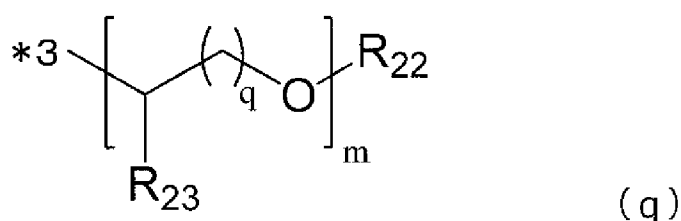
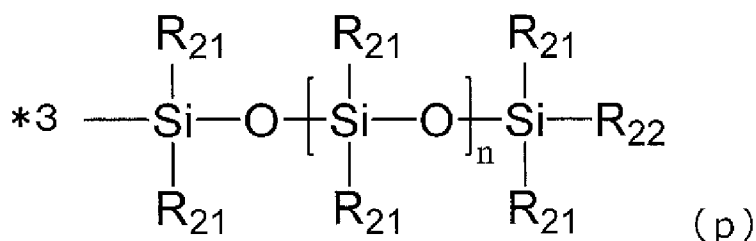
ポリシロキサン鎖としては、ポリジメチルシロキサン鎖、ポリメチルフェニルシロキサン鎖、ポリメチルヒドロシロキサン鎖等が挙げられる。

ポリオキシアルキレン鎖としては、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシヘキサメチレン鎖等が挙げられる。

「0117」 具体的には、

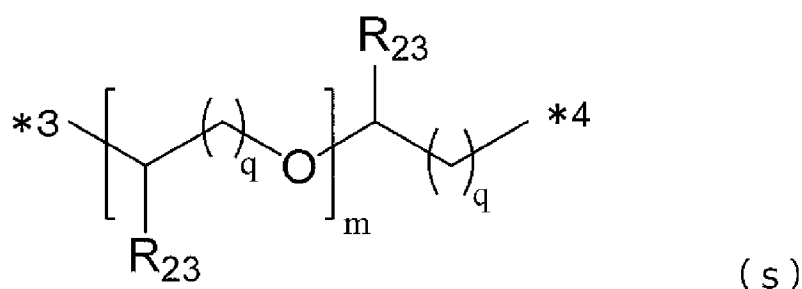
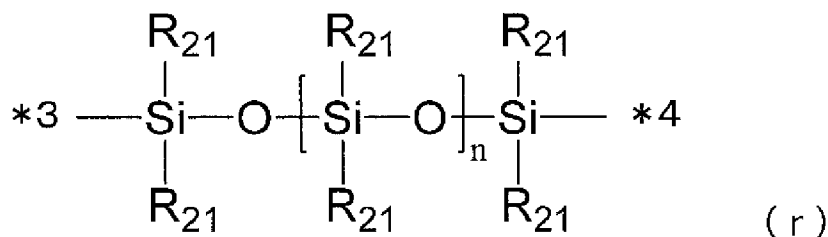
「Chain」は、フotokロミック化合物が一般式（a）の場合は、一般式（p）または（q）の1価の有機基を示す。

[0118] [化31]



[0119] 「Chain」は、フォトクロミック化合物が一般式（b）の場合、一般式（r）または（s）の2価の有機基を示す。

[0120] [化32]



[0121] 式（p）～（s）中、

R₂₁は、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基を示す。

R₂₂は、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基を示す。

R₂₃は、水素、メチル基、エチル基を示す。

nは4～75の整数を示し、mは1～50の整数を示す。

qは1～3の整数を示す。

*3、*4は結合手を表し、*3はLで表される2価の有機基と結合し、*4はL'で表される2価の有機基と結合する。

[0122] 本発明のフォトクロミック化合物は、WO2009/146509公報、WO2010/20770公報、WO2012/149599公報、WO2012/162725公報に記載の方法により得られる。

[0123] 本実施形態におけるフォトクロミック化合物（D）としては、Vivimed社のReversacol Humber Blue（ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団（一般式（c））、Reversacol Calder Blue（ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団（

一般式 (c))、Reversacol Trent Blue (ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団 (一般式 (c))、Reversacol Pennine Green (ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団 (一般式 (c))、Reversacol Heath Green (ポリオキシアルキレン鎖、ナフトピラン系発色団 (一般式 (c))、Reversacol Chilli Red (ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団 (一般式 (c))、Reversacol Wembley Grey (ポリオキシアルキレン鎖、ナフトピラン系発色団 (一般式 (c))、Reversacol Cayenne Red (ポリオキシアルキレン鎖、ナフトピラン系発色団 (一般式 (c)))等が挙げられる。

[0124] [その他の成分]

本実施形態においては、上記 (A) ~ (D) 成分に加えて、重合触媒、内部離型剤、樹脂改質剤等をさらに含んでもよい。

重合触媒としては、3級アミン化合物およびその無機酸塩または有機酸塩、金属化合物、4級アンモニウム塩、または有機スルホン酸を挙げることができる。

[0125] 内部離型剤としては、酸性リン酸エステルを用いることができる。酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルを挙げることができ、それぞれ単独または2種類以上混合して使用することができる。

[0126] 樹脂改質剤としては、例えば、エピスルフィド化合物、アルコール化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、有機酸及びその無水物、(メタ)アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物等が挙げられる。

[0127] <光学材料用重合性組成物の製造方法>

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、イソシアネート化合物 (A)、ポリオール化合物 (B)、活性水素化合物 (C)、およびフォトクロミック化合物 (D) を混合して、調製することができる。

[0128] 本実施形態において、ポリイソシアネート化合物 (A) に対するポリオール化合物 (B) の官能基当量比 (B/A) は、下限が0.02以上、好まし

くは0.10以上、より好ましくは0.15以上、さらに好ましくは0.20以上、特に好ましくは0.25以上、上限が0.60以下、好ましくは0.50以下、より好ましくは0.40以下、さらに好ましくは0.30以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

ポリイソシアネート化合物(A)に対する活性水素化合物(C)の官能基当量比(C/A)は、下限が0.30以上、好ましくは0.40以上、より好ましくは0.50以上、さらに好ましくは0.60以上、上限が0.99以下、好ましくは0.98以下、より好ましくは0.90以下、さらに好ましくは0.80以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

当該当量比の範囲であることにより、高いフォトクロミック性能を発揮するとともに、ポリ(チオ)ウレタン系樹脂の特徴である優れた機械的物性を有するという、バランスに優れた光学材料を提供することができる。

[0129] 例えば、一般式(I)で表される化合物がポリエチレングリコールの場合、官能基当量比(B/A)が0.1~0.6であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

また、一般式(I)で表される化合物がポリプロピレングリコールの場合、官能基当量比(B/A)が0.06~0.6であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

[0130] また、一般式(II)で表される化合物については、官能基当量比(B/A)が0.06~0.6であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

[0131] また、一般式(III)で表される化合物が、ビスフェノールAのポリエチレングリコール付加体やビスフェノールAのポリプロピレングリコール付加体の場合、官能基当量比(B/A)が0.06~0.6であると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

[0132] また、一般式(IV)で表される化合物が、3-メチル-1,5-ペンタンジオールにアジピン酸とイソフタル酸の等モル混合物を等モルで反応させたポリエステル化合物の場合、官能基当量比(B/A)が0.02~0.2で

あると発色性能がより改善され、重合体の白濁がより抑制される。

- [0133] 前記組成物において、活性水素化合物（C）およびポリオール化合物（B）に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物（A）に含まれるNCO基のモル比（NCO基／（OH基＋SH基））は、1.1～1.6の範囲内であり、好ましくは1.25～1.6の範囲内であり、さらに好ましくは1.25～1.5の範囲内であり、特に好ましくは1.25～1.4の範囲内である。

NCO基／（OH基＋SH基）のモル比が上記範囲にあれば、本発明の重合性組成物から得られる成形体は、フォトクロミック性能の経時的な低下を抑制することができ、ひいてはフォトクロミック性能を安定して発揮することができる。

- [0134] フォトクロミック化合物（D）は、イソシアネート化合物（A）、ポリオール化合物（B）および活性水素化合物（C）の合計量に対して、10ppm～5000ppmで用いることができる。

- [0135] ポリイソシアネート化合物（A）と、ポリオール化合物（B）と、活性水素化合物（C）と、フォトクロミック化合物（D）と、その他添加剤を混合して重合性組成物を調製する場合の温度は通常25℃以下で行われる。重合性組成物のポットライフの観点から、さらに低温にすると好ましい場合がある。ただし、触媒、内部離型剤、添加剤のモノマーへの溶解性が良好でない場合は、あらかじめ加温して、モノマー、樹脂改質剤に溶解させることも可能である。

組成物中の各成分の混合順序や混合方法は、各成分を均一に混合することができれば特に限定されず、公知の方法で行うことができる。公知の方法としては、例えば、添加剤を所定量含むマスターバッチを作製して、このマスターバッチを溶媒に分散・溶解させる方法などがある。

- [0136] 本実施形態において、重合性組成物を重合硬化することにより成形体を得ることができる。成形体のSH基濃度はIR分析法により求めることができる。例えば、PERKIN-ELMER社製IR分析装置Spectrum

Oneを用いて厚さ0.35mmに切削、研磨加工した樹脂サンプルのIRスペクトルを測定し、NCOは 2257 cm^{-1} 、SHは 2550 cm^{-1} の吸収を用いてベースライン法で吸光度を求め、あらかじめ作成した検量線から下記式の計算により求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{NCO wt\%} &= \frac{[8.9439(\text{NCOA}-0.0775)-0.2238] \times 0.042}{1300} \times 100 \\ \text{SH wt\%} &= \frac{[2.8961(\text{SHA}-0.0633)-0.0167] \times 33}{1300} \times 100 \end{aligned}$$

NCOA : NCO Abs. /mm、SHA : SH Abs. /mm

[0138] これにより測定した成形体のSH基濃度は、1.0wt%未満、好ましくは0.5wt%以下、より好ましくは0.3wt%以下、特に好ましくは0.1wt%以下である。なお、成形体のSH基が実質的に検出されないことが最も好ましい。当該範囲にある成形体は、フォトリソミック性能の経時的な低下を抑制することができ、ひいてはフォトリソミック性能を安定して発揮することができる。本実施形態の成形体は光学材料として用いることができる。

[0139] 本実施形態において、光学材料の製造方法は、特に限定されないが、好ましい製造方法として注型重合が挙げられる。はじめに、ガスケットまたはテープ等で保持された成型モールド間に重合性組成物を注入する。この時、得られるプラスチックレンズに要求される物性によっては、必要に応じて、減圧下での脱泡処理や加圧、減圧等の濾過処理等を行うことが好ましい場合が多い。

[0140] 重合条件については、重合性組成物の組成、触媒の種類と使用量、モールドの形状等によって大きく条件が異なるため限定されるものではないが、およそ、 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で1～50時間かけて行われる。場合によっては、 $10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持または徐々に昇温して、1～25時間で硬化させることが好ましい。

[0141] 光学材料は、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。処理温度は通常 $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で行われるが、 $90 \sim 140^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ま

しく、100～130℃で行うことがより好ましい。

[0142] 本実施形態において、樹脂を成形する際には、上記「その他の成分」に加えて、目的に応じて公知の成形法と同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブルーイング剤、油溶染料、充填剤、密着性向上剤などの種々の添加剤を加えてもよい。

[0143] <用途>

本実施形態の重合性組成物は、注型重合時のモールドの種類を変えることにより種々の形状の成形体として得ることができる。成形体は、フォトクロミック性能を備えるとともに、高い屈折率及び高い透明性を備え、プラスチックレンズ等の各種光学材料に使用することが可能である。特に、プラスチック眼鏡レンズやプラスチック偏光レンズとして好適に用いることができる。

[0144] [プラスチック眼鏡レンズ]

本実施形態の成形体からなるレンズ基材を用いたプラスチック眼鏡レンズは必要に応じて、片面又は両面にコーティング層を施して用いてもよい。

本実施形態のプラスチック眼鏡レンズは、上述の重合性組成物からなるレンズ基材とコーティング層とからなる。

[0145] コーティング層として、具体的には、プライマー層、ハードコート層、反射防止層、防曇コート層、防汚染層、撥水層等が挙げられる。これらのコーティング層はそれぞれ単独で用いることも複数のコーティング層を多層化して使用することもできる。両面にコーティング層を施す場合、それぞれの面に同様なコーティング層を施しても、異なるコーティング層を施してもよい。

[0146] これらのコーティング層はそれぞれ、紫外線からレンズや目を守る目的で紫外線吸収剤、赤外線から目を守る目的で赤外線吸収剤、レンズの耐候性を向上する目的で光安定剤や酸化防止剤、レンズのファッション性を高める目的で染料や顔料、帯電防止剤、その他、レンズの性能を高めるための公知の添加剤を併用してもよい。塗布によるコーティングを行う層に関しては塗布性の改善を目的とした各種レベリング剤を使用してもよい。

[0147] プライマー層は通常、後述するハードコート層とレンズとの間に形成される。プライマー層は、その上に形成するハードコート層とレンズとの密着性を向上させることを目的とするコーティング層であり、場合により耐衝撃性を向上させることも可能である。プライマー層には得られたレンズに対する密着性の高いものであればいかなる素材でも使用できるが、通常、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラニン系樹脂、ポリビニルアセタールを主成分とするプライマー組成物などが使用される。プライマー組成物は組成物の粘度を調整する目的でレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。無論、無溶剤で使用してもよい。

[0148] プライマー層は塗布法、乾式法のいずれの方法によっても形成することができる。塗布法を用いる場合、プライマー組成物を、スピンコート、ディップコートなど公知の塗布方法でレンズに塗布した後、固化することによりプライマー層が形成される。乾式法で行う場合は、CVD法や真空蒸着法などの公知の乾式法で形成される。プライマー層を形成するに際し、密着性の向上を目的として、必要に応じてレンズの表面は、アルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの前処理を行っていてもよい。

ハードコート層は、レンズ表面に耐擦傷性、耐摩耗性、耐湿性、耐温水性、耐熱性、耐候性等機能を与えることを目的としたコーティング層である。

[0149] ハードコート層は、一般的には硬化性を有する有機ケイ素化合物とSi, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, In及びTiの元素群から選ばれる元素の酸化物微粒子の1種以上および／またはこれら元素群から選ばれる2種以上の元素の複合酸化物から構成される微粒子の1種以上を含むハードコート組成物が使用される。

[0150] ハードコート組成物には上記成分以外にアミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトネート錯体、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類、金属塩化物および多官能性エポキシ化合物の少なくともいずれかを含むことが好ましい。ハードコート組成物にはレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよいし、無溶剤で用いてもよい。

- [0151] ハードコート層は、通常、ハードコート組成物をスピンコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布した後、硬化して形成される。硬化方法としては、熱硬化、紫外線や可視光線などのエネルギー線照射による硬化方法等が挙げられる。干渉縞の発生を抑制するため、ハードコート層の屈折率は、レンズとの屈折率の差が ± 0.1 の範囲にあるのが好ましい。
- [0152] 反射防止層は、通常、必要に応じて前記ハードコート層の上に形成される。反射防止層には無機系および有機系があり、無機系の場合、 SiO_2 、 TiO_2 等の無機酸化物を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、CVD法などの乾式法により形成される。有機系の場合、有機ケイ素化合物と、内部空洞を有するシリカ系微粒子とを含む組成物を用い、湿式により形成される。
- [0153] 反射防止層は単層および多層があり、単層で用いる場合はハードコート層の屈折率よりも屈折率が少なくとも 0.1 以上低くなることが好ましい。効果的に反射防止機能を発現するには多層膜反射防止膜とすることが好ましく、その場合、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層する。この場合も低屈折率膜と高屈折率膜との屈折率差は 0.1 以上であることが好ましい。高屈折率膜としては、 ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等の膜があり、低屈折率膜としては、 SiO_2 膜等が挙げられる。
- [0154] 反射防止層の上には、必要に応じて防曇層、防汚染層、撥水層を形成させてもよい。防曇層、防汚染層、撥水層を形成する方法としては、反射防止機能に悪影響をもたらすものでなければ、その処理方法、処理材料等については特に限定されずに、公知の防曇処理方法、防汚染処理方法、撥水処理方法、材料を使用することができる。例えば、防曇処理方法、防汚染処理方法では、表面を界面活性剤で覆う方法、表面に親水性の膜を付加して吸水性にする方法、表面を微細な凹凸で覆い吸水性を高める方法、光触媒活性を利用して吸水性にする方法、超撥水性処理を施して水滴の付着を防ぐ方法などが挙げられる。また、撥水処理方法では、フッ素含有シラン化合物等を蒸着やスパッタによって撥水処理層を形成する方法や、フッ素含有シラン化合物を溶

媒に溶解したあと、コーティングして撥水処理層を形成する方法等が挙げられる。

[0155] [プラスチック偏光レンズ]

本実施形態のプラスチック偏光レンズは、偏光フィルムと、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面に形成された、本実施形態の光学材料用重合性組成物を硬化させた成形体からなる基材層と、を備える。

[0156] 本実施形態における偏光フィルムは、熱可塑性樹脂から構成することができる。熱可塑性樹脂としては、熱可塑性ポリエステル、熱可塑性ポリカーボネート、熱可塑性ポリオレフィン、熱可塑性ポリイミド等を挙げることができる。耐水性、耐熱性および成形加工性の観点から、熱可塑性ポリエステル、熱可塑性ポリカーボネートが好ましく、熱可塑性ポリエステルがより好ましい。

[0157] 熱可塑性ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、及びポリブチレンテレフタレート等を挙げることができ、耐水性、耐熱性および成形加工性の観点からポリエチレンテレフタレートが好ましい。

[0158] 偏光フィルムとして、具体的には、二色性染料含有熱可塑性ポリエステル偏光フィルム、ヨウ素含有ポリビニルアルコール偏光フィルム、二色性染料含有ポリビニルアルコール偏光フィルム等が挙げられる。

偏光フィルムは乾燥、安定化のため加熱処理を施したうえで使用してもよい。

さらに、偏光フィルムは、アクリル系樹脂との密着性を向上させるために、プライマーコーティング処理、薬品処理（ガス又はアルカリ等の薬液処理）、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、電子線照射処理、粗面化処理、火炎処理などから選ばれる1種又は2種以上の前処理を行った上で使用してもよい。このような前処理のなかでも、プライマーコーティング処理、薬品処理、コロナ放電処理、プラズマ処理から選ばれる1種又は2種以上が特に好ましい。

[0159] 本実施形態のプラスチック偏光レンズは、このような偏光フィルムの少なくとも一方の面上に、本実施形態の光学材料用重合性組成物を硬化させて得られる基材層を設けることにより得ることができる。

プラスチック偏光レンズの製造方法は、特に限定されないが、好ましくは注型重合法を挙げることができる。

[0160] 本実施形態のプラスチック偏光レンズの製造方法は、例えば、偏光フィルムを、モールドから離隔した状態でレンズ注型用鋳型内に固定する工程と、

前記偏光フィルムと、前記モールドとの間に形成される空隙の少なくとも一方に前記光学材料用重合性組成物を注入する工程と、

前記光学材料用重合性組成物を重合硬化して、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面に基材層を積層する工程と、を含むことができる。

[0161] レンズ注型用鋳型は、ガスケットで保持された2個の略円盤状のガラス製のモールドから構成されるものが一般的である。このレンズ注型用鋳型の空間内に、偏光フィルムを、フィルム面が対向するフロント側のモールド内面と平行となるように設置する。偏光フィルムとモールドとの間には、空隙部が形成される。なお、偏光フィルムは予め附形されていてもよい。

[0162] 光学材料用重合性組成物の重合条件は、重合性組成物の組成、触媒の種類と使用量、モールドの形状等によって条件が異なるが、5～140℃の温度で1～50時間かけて行われる。場合によっては、5～130℃の温度範囲で保持または徐々に昇温して、1～25時間で硬化させることが好ましい。

重合により硬化した積層体を鋳型より離型して、本実施形態のプラスチック偏光レンズを得ることができる。

[0163] 本実施形態において、重合・離型後の積層体は、必要に応じて、アニール等の加熱処理を行ってもよい。処理温度は、本発明の効果の観点から、90～150℃の間で行われるが、110～130℃で行うことが好ましく、115～125℃で行うことがより好ましい。処理時間は、本発明の効果の観点から、1～10時間、好ましくは2～5時間の範囲である。

なお、得られた基材層の表面には、プラスチック眼鏡レンズと同様な前記コーティング層を形成してもよい。

実施例

[0164] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、評価に用いた方法と使用した装置は以下のとおりである。

[0165] (フォトクロミック性能の安定性評価 (促進試験))

UVA-340型ランプを装着したQ-Lab社製QUV促進耐候試験機QUV/SEを用いて照射強度0.50W/m²、照射時間150時間、温度50℃の条件で促進試験を行い、促進前後の調光性能評価 (発色時光線透過率) を下記方法で測定した。促進試験前後における透過率の差が少ないほどフォトクロミック性能の劣化が少なく、安定していると判断することができる。

[0166] (調光性能評価)

メタルハライドランプ (180W) 光源装置を用いて、温度19℃、積算光量計で測定した紫外線強度1.2mW/cm²の条件で、2.0mm厚に加工した成形体サンプルを5分間発色させたときの分光を透過測定システムで測定する。

・発色時光線透過率：上記条件で発色させたときの550nmの光線透過率
この値が小さいと発色時の遮光性が高く、フォトクロミック性能が高いことになる。

・光源：林時計工業 (株) 製メタルハライド光源装置「LA-180ME」

・積算光量計：ウシオ電気 (株) 製積算光量計「UIT-102 (受光器UVD365PD)」

・透過測定システム：日本分光 (株) 製「MV-3150」

[0167] (IR測定による残存官能基分析)

PERKIN-ELMER社製IR分析装置Spectrum Oneを用いて厚さ0.35mmに切削、研磨加工した樹脂サンプルのIRスペクトル

を測定した。NCOは 2257 cm^{-1} 、SHは 2550 cm^{-1} の吸収を用いてベースライン法で吸光度を求め、あらかじめ作成した検量線から下記式の計算により求めた。

$$\begin{aligned} \text{NCO wt\%} &= \frac{[8.9439(\text{NCOA}-0.0775)-0.2238] \times 0.042}{1300} \times 100 \\ \text{SH wt\%} &= \frac{[2.8961(\text{SHA}-0.0633)-0.0167] \times 33}{1300} \times 100 \end{aligned}$$

NCOA : NCO Abs. /mm、SHA : SH Abs. /mm

[0169] [比較例 1]

2, 5 (2, 6) -ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 4 1. 0 質量部にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を 0. 0 5 質量部、ジメチルチンジクロリド 0. 1 0 質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量 7 0 0 のポリプロピレングリコール 2 2. 5 質量部、および、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート) 3 6. 5 質量部を添加して混合、攪拌した。各溶液が均一になったところで 5 mm Hg 下 2 0 分間脱気し、これらの溶液をそれぞれポリエチレン製のシート型に注入した。これらを 2 0 °C の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 1 2 0 °C まで 1 2 時間かけて昇温した。そのまま 1 2 0 °C で 3 時間加熱した後、炉から成型型を取り出し、成型型をはずして、重合して得られた成型体 (直径 4 5 mm、厚さ 2. 0 mm の円盤状) を取り出した。

成型体は無色透明であり、太陽光線下に置くと直ちに紫色に着色し、光線を遮蔽すると消色するという良好な調光性能を有するものであった。次に、成型体の残存-NCO基、-SH基の定量をIR分析法によって行った。また、これら成型体の促進試験前後の調光性能を評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0170] [比較例 2、実施例 1 ~ 3]

2, 5 (2, 6) -ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、数平均分子量 7 0 0 のポリプロピレングリコール、ペンタエリス

リトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）の添加量を表１のように変化させた以外は、比較例１と同様に成形体を調製した。

各成形体は無色透明であり、太陽光線下に置くと直ちに紫色に着色し、光線を遮蔽すると消色するという良好な調光性能を有するものであった。次にこれら成形体の残存－ＮＣＯ基、－ＳＨ基の定量をＩＲ分析法によって行った。また、これら成形体の促進試験前後の調光性能を評価した。これらの結果を表１に示す。

[0171] [表１]

表 1

	組成物				成形体		発色時透過率		
	(A)成分 (質量%)	(B)成分 (質量%)	(C)成分 (質量%)	モル比 (*1)	残存NCO (wt%)	残存SH (wt%)	促進試験前 (%)	促進試験後 (%)	変化量 (%)
比較例1	41.0	22.5	36.5	50/50	0.072	3.8	32.8	79.0	46.2
比較例2	42.7	22.5	34.8	52/48	0.346	1.0	36.7	63.9	27.2
実施例1	44.4	22.6	33.0	54/46	0.587	不検出	33.1	42.1	9.0
実施例2	46.1	22.6	31.3	56/44	* 2	不検出	33.0	39.3	6.3
実施例3	47.8	22.6	29.6	58/42	* 2	不検出	33.0	43.3	10.3

(A)成分: 2, 5(2, 6)－ビス(イソシアナトメチル)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン

(B)成分: 数平均分子量700のポリプロピレングリコール

(C)成分: ペンタエリスリトールテトラキス(2－メルカプトアセテート)

* 1: NCO基／(OH基＋SH基) * 2: 測定可能範囲を超える

[0172] 表１に記載の比較例１および２の結果から、成形体中のＳＨ基の残存量が１．０ｗｔ％以上に増えると促進試験後の透過率は大きく上昇して調光機能をほとんど失っており、フォトクロミック性能の劣化が認められた。これに対し、実施例１～３のように、成形体中のＳＨ基の残存量が１．０ｗｔ％未満であると、透過率の変化量は小さく、フォトクロミック性能が安定していることが確認された。

なお、プラスチック偏光レンズにおいても、同様の結果が得られることが推定された。

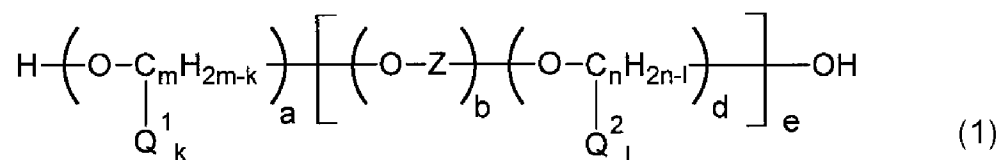
[0173] この出願は、２０１５年９月１６日に出願された日本出願特願２０１５－１８３４９４号を基礎とする優先権、及び２０１５年１２月９日に提出された日本出願特願２０１５－２４０３５７号を基礎とする優先権を主張し、そ

の開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリイソシアネート化合物と、
(B) 下記一般式 (1)

[化1]



(式 (1) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 a は 0 以上の数値を示し、 b は 0 以上の数値を示し、 d は 0 以上の数値を示し、 e は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の 2 価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が 100 以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物 (ただし、前記化合物 (B) を除く) と、

(D) フォトクロミック化合物と、

を含む重合性組成物を重合硬化した成形体であって、

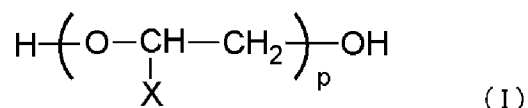
I R 分析法による SH 基濃度が 1.0 wt % 未満である成形体。

- [請求項2] ポリイソシアネート化合物 (A) が、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 5-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ-[2. 2. 1]-ヘプタン、2, 6-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ-[2. 2. 1]-ヘプタン

、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、およびジフェニルメタンジイソシアネートよりなる群から選択される１種以上である、請求項１に記載の成形体。

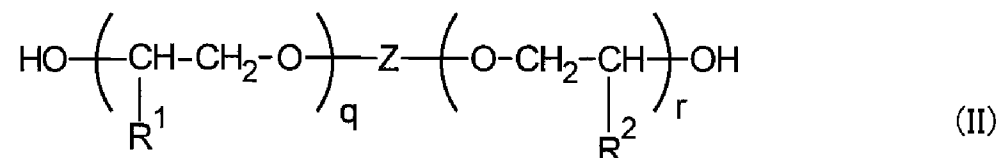
[請求項３] ポリオール化合物（Ｂ）は、下記一般式（Ⅰ）～下記一般式（Ⅳ）で表される化合物から選択される１種以上の化合物である、請求項１または２に記載の成形体；

[化２]



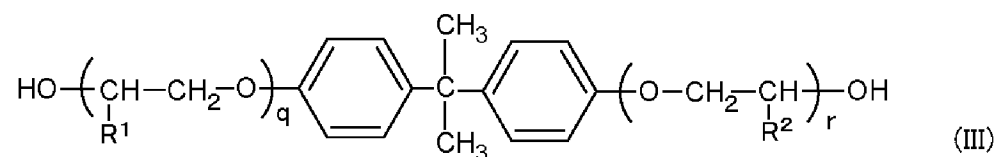
（式（Ⅰ）中、 p は４～１００の数値を示し、 X は水素原子またはメチル基を示し、複数存在する X は同一でも異なってもよい。）

[化３]



（式（Ⅱ）中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ１以上の数値を示し、かつ q と r の合計は２～１００の数値を示す。 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。 Z は、置換または無置換の２価の芳香族基、置換または無置換の炭素数１～２０の芳香族基を含んでいてもよい２価の脂肪族基を示す。）

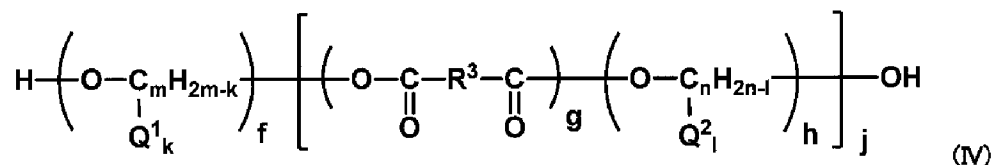
[化４]



（式（Ⅲ）中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ

1 以上の数値を示し、かつ q と r の合計は 2 ～ 100 の数値を示す。
 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[化5]



(式 (IV) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 f は 0 以上の数値を示し、 g は 1 以上の数値を示し、 h は 1 以上の数値を示し、 j は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 ～ 20 の直鎖または分岐アルキレン基、または、炭素数 1 ～ 10 の直鎖または分岐アルキル基を置換基として有していても良いフェニレン基を示し、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。)

[請求項4] ポリオール化合物 (B) が一般式 (I)、一般式 (III) または一般式 (IV) で表される化合物である、請求項 3 に記載の成形体。

[請求項5] 前記一般式 (I) で表される化合物がポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、請求項 3 または 4 に記載の成形体。

[請求項6] 前記一般式 (I) で表される化合物の数平均分子量が 200 ～ 4000 である、請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の成形体。

[請求項7] 前記一般式 (I) で表される化合物の数平均分子量が 300 ～ 3000 である、請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の成形体。

[請求項8] 前記一般式 (II) で表される化合物の数平均分子量が 400 ～ 20

00である、請求項3に記載の成形体。

[請求項9] 前記一般式(III)で表される化合物の数平均分子量が400～2000である、請求項3または4に記載の成形体。

[請求項10] 前記一般式(IV)で表される化合物の数平均分子量が600～3000である、請求項3または4に記載の成形体。

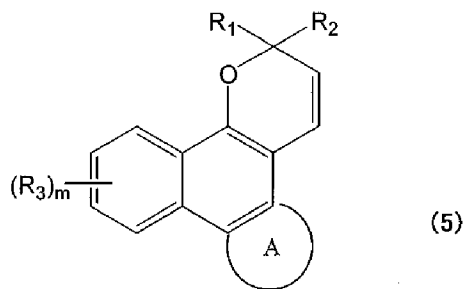
[請求項11] 活性水素化合物(C)が、ポリオール化合物、ポリチオール化合物およびヒドロキシ基を有するチオール化合物よりなる群から選択される1種以上である、請求項1～10のいずれかに記載の成形体。

[請求項12] 活性水素化合物(C)が三官能以上の活性水素化合物である、請求項1～11のいずれかに記載の成形体。

[請求項13] 活性水素化合物(C)が、グリセリン、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、およびトリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)よりなる群から選択される1種以上である、請求項1～12のいずれかに記載の成形体。

[請求項14] フォトクロミック化合物(D)は、下記一般式(5)で表される、請求項1～13のいずれかに記載の成形体；

[化6]



(式中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、独立して、水素；

炭素数1～12の直鎖または分岐アルキル基；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

置換または無置換である、炭素数6～24のアリール基または炭素数4～24のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数2～12の直鎖または分岐のアルケニル基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N(R)_2$ 基（ R が炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基である。 R が2つ存在する場合、2つの R は同一でも異なってもよい。））、およびメタクリロイル基またはアクリロイル基から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；

アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数1～4の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）

を表し、

R_3 は同一でも異なってもよく、独立して、ハロゲン原子；
炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルキル基；
炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基；
炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルコキシ基；
少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 3 ～ 12 のハロシクロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐ハロアルコキシ基；
置換または無置換である、炭素数 6 ～ 24 のアリール基または炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖または分岐のアルケニル基、およびアミノ基、から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；
アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）；
置換または無置換のフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐アルキル基またはアルコキシ基から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；
 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-CONH_2$ 、または $-CONHR$
（ R が、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基である。）；

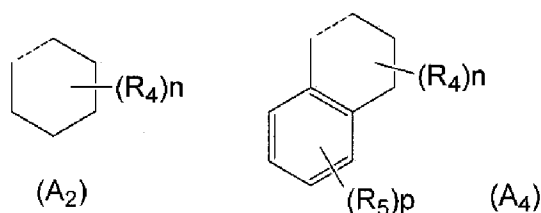
—O C O R₈または—C O O R₈（ここで、R₈が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、またはR₁、R₂において、置換アリールまたは置換ヘテロアリール基の置換基の少なくとも1つにより置換されているフェニル基または無置換のフェニル基である。）；

を表し、

mが0から4までの整数であり；

Aが、下記式（A₂）または式（A₄）

[化7]



のアネル化環を表し、これらのアネル化環において、

点線が、一般式（5）のナフトピラン環の炭素C₅炭素C₆結合を表し；

アネル化環（A₄）のα結合が、一般式（5）のナフトピラン環の炭素C₅または炭素C₆に結合されることができ；

R₄が、同じかまたは異なり、独立して、OH、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を表し、もしくは2つのR₄がカルボニル（C O）を形成し；

R₅が、ハロゲン；

炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基；

少なくとも1つのハロゲン原子により置換された、炭素数1～6の直鎖または分枝のハロアルキル基；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数1～6の直鎖または分枝のアルコキシ基；

置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般

式(5)の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。)；

$-NH_2$ 、 $-NHR$

(ここで、 R が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。)；

置換または無置換であるフェノキシまたはナフトキシ基(置換基として、少なくとも炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を有する。)；

$-COR_9$ 、 $-COOR_9$ または $-CONHR_9$ 基(ここで、 R_9 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または置換または無置換のフェニルまたはベンジル基(置換基として、一般式(5)の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。))；

A が(A_4)を示す場合、 n が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 A が(A_2)を示す場合、 n が0から2までの整数である。))。

[請求項15] ポリイソシアネート化合物(A)に対するポリオール化合物(B)の官能基当量比(B/A)が0.02～0.6、ポリイソシアネート化合物(A)に対する活性水素化合物(C)の官能基当量比(C/A)が0.4～0.98である、請求項1～14のいずれかに記載の成形体。

[請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の成形体からなる光学材料。

[請求項17] 請求項1～15のいずれかに記載の成形体からなるプラスチックレンズ。

[請求項18] 偏光フィルムと、

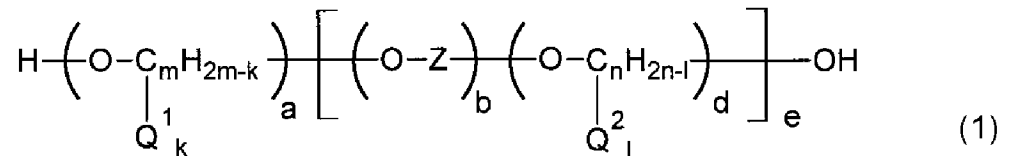
前記偏光フィルムの少なくとも一方の面に形成された、請求項1～

15のいずれかに記載の成形体からなる基材層と、を備えるプラスチック偏光レンズ。

[請求項19] (A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式(1)

[化8]



(式(1)中、 m は1～20の数値を示し、 k は0～ $2m$ を示し、 n は1～20の数値を示し、 l は0～ $2n$ を示し、 a は0以上の数値を示し、 b は0以上の数値を示し、 d は0以上の数値を示し、 e は1以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでもよい炭素数1～30の2価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、

(D) フォトクロミック化合物と、

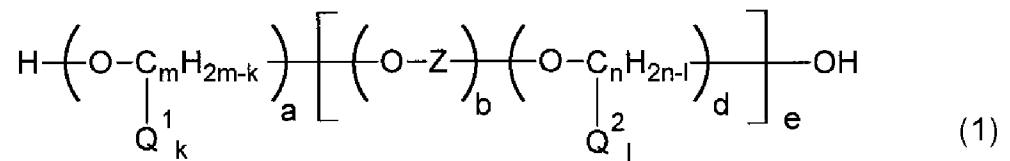
を含む、重合性組成物であり、

活性水素化合物(C)およびポリオール化合物(B)に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物(A)に含まれるNCO基のモル比(NCO基/(OH基+SH基))が、1.1～1.6の範囲内である、光学材料用重合性組成物。

[請求項20] (A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式(1)

[化9]



(式(1)中、 m は1～20の数値を示し、 k は0～ $2m$ を示し、 n は1～20の数値を示し、 l は0～ $2n$ を示し、 a は0以上の数値を示し、 b は0以上の数値を示し、 d は0以上の数値を示し、 e は1以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、

(D) フォトクロミック化合物と、を、活性水素化合物(C)およびポリオール化合物(B)に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物(A)に含まれるNCO基のモル比(NCO基/(OH基+SH基))が、1.1～1.6の範囲内となるように混合して、光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

前記光学材料用重合性組成物を鋳型内に注型重合することによりレンズ基材を形成する工程と、

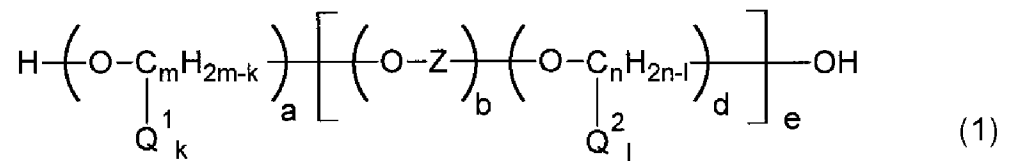
を含む、プラスチックレンズの製造方法。

[請求項21]

(A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式(1)

[化10]



(式(1)中、 m は1～20の数値を示し、 k は0～ $2m$ を示し、 n は1～20の数値を示し、 l は0～ $2n$ を示し、 a は0以上の数値を示し、 b は0以上の数値を示し、 d は0以上の数値を示し、 e は1以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでもよい炭素数1～30の2価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、

(D) フォトクロミック化合物と、を、活性水素化合物(C)およびポリオール化合物(B)に含まれるOH基およびSH基の総和に対する、ポリイソシアネート化合物(A)に含まれるNCO基のモル比(NCO基/(OH基+SH基))が、1.1～1.6の範囲内となるように混合して、光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

偏光フィルムを、モールドから離隔した状態でレンズ注型用鋳型内に固定する工程と、

前記偏光フィルムと、前記モールドとの間に形成される空隙の少なくとも一方に前記光学材料用重合性組成物を注入する工程と、

前記光学材料用重合性組成物を重合硬化して、前記偏光フィルムの少なくとも一方の面に基材層を積層する工程と、を含む、プラスチック偏光レンズの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/66(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08K5/1545(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i, G02B7/12(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)

C08G18/66, C08G18/32, C08G18/38, C08G18/48, C08K5/1545, C09K9/02, G02B1/04, G02B5/23, G02B7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-512516 A (PPG Industries Ohio, Inc.), 21 August 2001 (21.08.2001), claims 1, 3 to 6, 9, 11, 14, 26; page 16, line 14 to page 24, line 27; examples 8, 10 & US 6187444 B1 claims 1, 4 to 6, 9, 11, 14, 38; column 7, line 25 to column 12, line 15; examples 8, 11 & WO 1998/037115 A1 & EP 963390 A1 & CN 1251116 A & KR 10-2000-0075550 A	1-13, 15-17, 19 14 18, 20, 21
Y	WO 2015/115648 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 06 August 2015 (06.08.2015), claims 1, 14 & CN 105934458 A	14

☒ 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
05 October 2016 (05.10.16)

Date of mailing of the international search report
18 October 2016 (18.10.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077422

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/002844 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 January 2014 (03.01.2014), claims 1, 2 & US 2015/0177416 A1 claims 1, 2 & EP 2866064 A1 & CN 104335083 A & KR 10-2015-0008169 A & TW 201404774 A	14
Y	JP 2004-500319 A (Corning S.A.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims 1 to 14; paragraph [0001] & US 2002/0197562 A1 claims 1 to 28; paragraph [0001] & EP 1119560 A1 & FR 2783248 A1 & AU 6028499 A & BR 9912649 A & CA 2342338 A1 & AT 233749 T & ES 2195659 T3 & CN 1315948 A	14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/66(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08K5/1545(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i, G02B7/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/66, C08G18/32, C08G18/38, C08G18/48, C08K5/1545, C09K9/02, G02B1/04, G02B5/23, G02B7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-512516 A（ピーピージー・インダストリーズ・オハイオ・インコーポレイテッド）2001.08.21,	1-13, 15-17, 19
Y	請求項 1, 3-6, 9, 11, 14, 26, 第 16 頁第 14 行-第 24 頁第 27 行, 実施例	14
A	8, 10 & US 6187444 B1, 請求項 1, 4-6, 9, 11, 14, 38, 第 7 欄第 25 行-第 12 欄 第 15 行, 実施例 8, 11 & WO 1998/037115 A1 & EP 963390 A1 & CN 1251116 A & KR 10-2000-0075550 A	18, 20, 21
Y	WO 2015/115648 A1（三井化学株式会社）2015.08.06,	14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

小森 勇

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 7 7 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	[請求項 1], [請求項 14] & CN 105934458 A	
Y	WO 2014/002844 A1 (三井化学株式会社) 2014. 01. 03, [請求項 1], [請求項 2] & US 2015/0177416 A1, 請求項 1, 2 & EP 2866064 A1 & CN 104335083 A & KR 10-2015-0008169 A & TW 201404774 A	14
Y	JP 2004-500319 A (コーニング ソシエテ アノニム) 2004. 01. 08, [請求項 1]-[請求項 14], 段落[0001] & US 2002/0197562 A1, 請求項 1-28, 段落[0001] & EP 1119560 A1 & FR 2783248 A1 & AU 6028499 A & BR 9912649 A & CA 2342338 A1 & AT 233749 T & ES 2195659 T3 & CN 1315948 A	14