

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 21 日 (21.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/14387 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 20/26, 2/48, (72) 発明者; および
G02B 5/23, G02C 7/10, G03C 1/00 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小室靖子 (KOMURO, Yasuko) [JP/JP], 百田潤二 (MOMODA, Junji) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05407
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 11 日 (11.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, JP, SG, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CURED PHOTOCHROMIC

(54) 発明の名称: フォトクロミック硬化体の製造方法

(57) Abstract: A process in which polymerization can be easily completed in a short time to give a cured object having excellent photochromism. A photopolymerizable composition comprising (A) a radical-polymerizable monomer, (B) an ultraviolet-sensitive polymerization initiator which has main absorption in the ultraviolet region and has a molar extinction coefficient of 150 liters/(mol cm) or higher for light having a wavelength of 400 nm, (C) a thermal-polymerization initiator, e.g., one having a 10-hour half-life temperature of 60°C or higher, and (D) a photochromic compound is irradiated with actinic energy rays having as the main spectrum an emission spectrum having a wavelength of 400 nm or longer to conduct photopolymerization preferably in such a manner that the composition being cured does not heat up to 50°C or higher. Thereafter, the composition is further heated to conduct thermal polymerization.

(57) 要約:

本発明は、短時間で容易に重合でき、かつその硬化体が、優れたフォトクロミック特性を有する硬化体を製造することを目的とする。(A) ラジカル重合性単量体、(B) 紫外領域に主吸収がありかつ波長 400 nm の光に対するモル吸光係数が 150 リットル/(mol・cm) 以上である紫外線重合開始剤、(C) 熱重合開始剤、例えば、半減期が 10 時間となるような温度が 60°C 以上である熱重合開始剤、および (D) フォトクロミック化合物を含有してなる光重合性組成物に、波長 400 nm 以上の発光スペクトルを主スペクトルとして有する活性エネルギー線を照射して、好ましくは被硬化体の温度が 50°C 以上とならないように光重合を行い、さらに加熱することによって熱重合を行う。



WO 02/14387 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

フォトクロミック硬化体の製造方法

5 技術分野

本発明は、光重合法と熱重合法を組合せて短時間で重合硬化して良好なフォトクロミック特性を示すフォトクロミック硬化体を製造する方法に関する。

背景技術

10 フォトクロミズムとは、ここ数年来注目されてきた現象であって、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所に置くと元の色に戻る可逆現象のことである。この性質を有する化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれ、従来から色々な化合物が合成されてきたが、その構造には特別な共通性は認められない。

15 フォトクロミック性を示す硬化体は、フォトクロミック化合物をあらかじめ成形した重合体の表面に被覆させる方法、あるいはラジカル重合性単量体にフォトクロミック化合物を溶解させた後重合硬化させる方法（以下、練り込み法と略す）等によって得られる。

ところで、ラジカル重合性単量体を重合させる方法としては、一般に熱により重合を進行させる方法と、光により重合を進行させる方法が知られている。ところが、練り込み法において、光重合でラジカル重合性単量体を重合させようとすると、含有されるフォトクロミック化合物が紫外線重合開始剤の開裂に必要な紫外線を吸収すること、および紫外線の吸収によりフォトクロミック化合物自身が発色することによって光の透過が阻害されることなどから、ラジカル重合性単量体の好適な重合が望めない。

25 これらの問題を解決する手法として、特開平7-292011号公報には、フォトクロミック化合物の濃度を低くすることにより、重合を進行させる方法が開示されている。しかし、この方法では得られるフォトクロミック硬化体の発色濃度を高くすることができない。また、PCT出願公開公報WO96/37573

には、特定の紫外線重合開始剤と特定発光スペクトルを有する活性エネルギー線を組合せる方法が開示されている。しかし、この方法で得られたフォトクロミック硬化体のフォトクロミズム耐久性はまだ十分とは言えない。

- 5 本発明者らの知見によれば、光重合法の採用により重合不十分な重合体中では、フォトクロミック特性の耐久性が著しく低下することが分かった。完全な重合体を得るためには、光の照射時間を長くする必要があるが、光の照射時間が長いと、光の照射によりフォトクロミック化合物の劣化が進行する。

- 10 こうしたことからフォトクロミック硬化体を得る場合において、ラジカル重合性単量体の重合方法としては、熱重合による方法が採用されるのが一般的である。しかしながら、この熱重合による方法は光重合に比べ重合に必要な時間が著しく長く、例えば重合時間が数十時間におよび、硬化体の生産性の面で満足できるものではなかった。

発明の開示

- 15 以上の背景から、本発明の目的は、ラジカル重合性単量体にフォトクロミック化合物を溶解させた後に重合硬化させる方法によって、発色濃度が高くしかも十分な硬度を持つフォトクロミック硬化体を短時間で製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、重合時にフォトクロミック化合物の劣化がないフォトクロミック硬化体を製造する方法を提供することにある。

- 20 本発明のさらに他の目的は、太陽光もしくは水銀灯の光のような紫外線を含む光で無色から着色状態に変化し、その変化が可逆的で優れた調光性および繰り返し耐久性を有するフォトクロミック硬化体を製造する方法を提供することにある。

- 25 本発明のさらに他の目的は、光学歪みが少なく、メガネレンズとして好適に使用し得るフォトクロミック硬化体を製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A) ラジカル重合性単量体、(B) 紫外領域に主吸収がありかつ波長400nmの光に対するモル吸光係

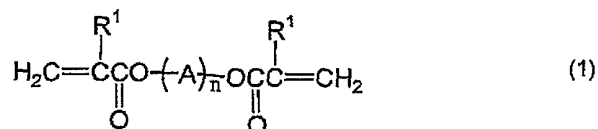
- 数が150リットル／(mol・cm)以上である紫外線重合開始剤、(C)熱重合開始剤および(D)フォトクロミック化合物を含有してなる重合性組成物に、波長400nm以上の発光スペクトルを主スペクトルとして有する活性エネルギー線を照射して光重合を行った後、さらに加熱して熱重合を行うことを特徴とするフォトクロミック硬化体の製造方法によって達成することができる。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明のフォトクロミック硬化体の製造方法に用いるラジカル重合性単量体としては、ラジカル重合性基を有する単量体が何ら制限なく使用できる。ラジカル重合性基としてはアクリロイル基、メタクリロイル基およびビニル基などが挙げられる。

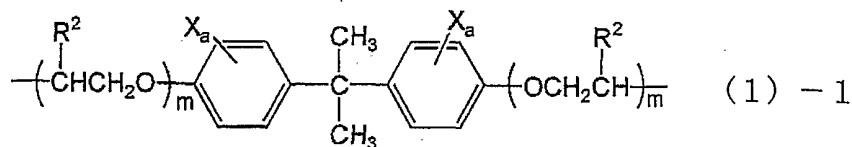
本発明において好適に使用できる代表的なラジカル重合性単量体としては、次のような化合物を例示することができる。

下記式(1)



15

[ここで、2つの R^1 は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、Aは置換されていてもよいアルキレン基、置換されていてもよいオキシアルキレン基または、下記式(1)-1



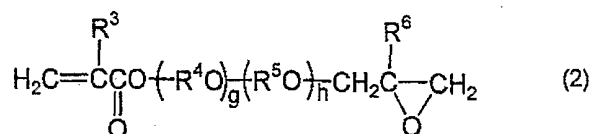
20

(ここで、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、Xはハロゲン原子であり、mは0~5の整数であり、aはハロゲン原子の置換数を示す0~4の整数である。)で表される基であり、そしてnは1~20の整数である。ただし、nが2

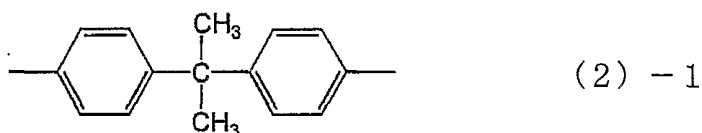
～20のとき、複数のAは同一でも異なってもよい。]

で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物；

下記式(2)



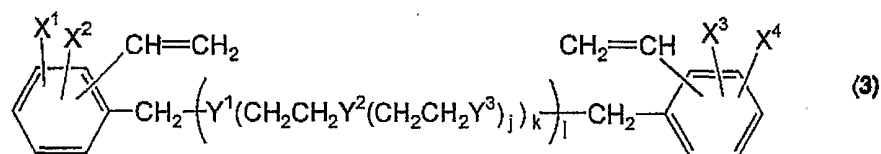
- (ここで、 R^3 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に置換されていてもよいアルキレン基または下記式(2)-1



- で示される基でありそしてgおよびhは、それぞれ独立に、0～20の数である。)

で示されるエポキシ基含有アクリレート化合物またはメタクリレート化合物；

下記式(3)

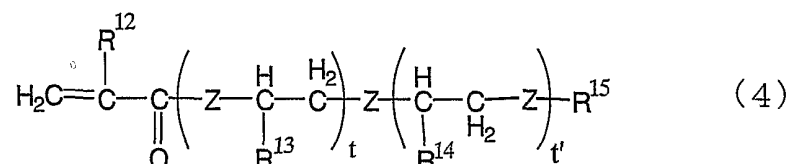


- (ここで、 X^1 、 X^2 、 X^3 および X^4 は、それぞれ独立に、同種または異種のハロゲン原子であり、 Y^1 、 Y^2 および Y^3 は、それぞれ独立に、酸素原子または硫黄原子であり、j、kおよびlは、それぞれ独立に、0または1である。ただし、 $k=0$ のとき $j=0$ であり、また $l=0$ のとき $k=j=0$ であり、 $j=k=l=1$ のとき Y^1 、 Y^2 、および Y^3 が同時に硫黄原子となることはないものとす

る。)

で示されるビニルベンジル化合物；

下記式 (4)



- 5 (ここで、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～2 のアルキル基であり、 R^{15} は、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1～25 のアルキル基）、アルコキシアルキル基、アリール基、アシル基、末端にエポキシ基を有するアルキル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、ハロアルキル基、またはオレイル基であり、Z は酸素原子または硫黄原子であり、t
- 10 は 1～70 の整数であり、 t' は 0～70 の整数である。ただし、 R^{12} が水素原子でありかつ R^{15} がメタクリロイル基およびアクリロイル基以外の基または水素原子である場合は、t は 4～70 の整数であり、 R^{12} がアルキル基でありかつ R^{15} がメタクリロイル基である場合は、t は 7～70 の整数である。)

で示される長鎖オキシアルキレン化合物を例示することができる。

- 15 本発明におけるラジカル重合性単量体としては、上記に例示した各化合物の他、不飽和カルボン酸化合物、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル化合物、フマル酸エステル化合物、芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。

- 20 本発明において好適に使用できるラジカル重合性単量体を具体的に示すと、次の通りである。

- 上記式 (1) で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物としては、例えばジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサメチレンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラ
- 25

エチレングリコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサメチレンジオールジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、

5 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパンおよび2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

上記式(2)で示されるエポキシ基含有アクリレート化合物またはメタクリレート化合物としては、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレートおよびビスフェノールA-モノグリシジルエーテルメタクリレートおよび平均分子

10 子量538のグリシジルポリエチレングリコールメタクリレート等が挙げられる。

上記式(3)で示されるビニルベンジル化合物としては、例えばビス-4-ビニルベンジルエーテル、ビス-4-ビニルベンジルスルフィド、1, 2-(p-ビニルベンジルオキシ)エタン、1, 2-(p-ビニルベンジルチオ)エタンおよびビス-(p-ビニルベンジルオキシエチル)スルフィド等が挙げられる。

15

上記式(4)で示される長鎖オキシアルキレン化合物としては、例えば平均分子

20 子量526のポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量496のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量1,000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート、平均分子量622のポリプロピレングリコールメタアクリレートおよび平均分子量620のメチルエーテルポリプロピレングリコールメタアクリレート等が挙げられる。

25 不飽和カルボン酸化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸およびフマル酸等；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル化合物としては、例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、トリブロモフェニルメタクリレート、2-ヒド

ロキシエチルメタクリレート、トリフロロメチルメタクリレートおよびウレタンアクリレート等；フマル酸エステル化合物としては、例えばフマル酸モノメチル、フマル酸ジエチルおよびフマル酸ジフェニル等；芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、ブロモスチレンおよびジビニルベンゼン等を挙

5 げることができる。

これらのラジカル重合性単量体は1種または2種以上を混合して用いてもよい。

上記ラジカル重合性単量体の中でも、後述のフォトクロミック化合物とラジカル重合性単量体との混合物を重合して得られる硬化体のフォトクロミック性の耐久性および発色-消色等の物性を勘案すれば、前記式(1)で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物、式(2)で示されるエポキシ基含有アクリレート化合物またはメタクリレート化合物、および式(4)で示される長鎖オキシアルキレン化合物を含むラジカル重合性単量体混合物を用いるか、また

10

15

または、前記式(1)で示されるジアクリレート化合物とジメタクリレート化合物を併用し、さらに式(2)で示されるエポキシ基含有アクリレート化合物またはメタクリレート化合物を含むラジカル重合性単量体混合物を用いることが好ましい。

本発明においては、紫外領域に主吸収がありかつ波長400nmの光に対する

20

モル吸光係数が150リットル/(mol・cm)以上である紫外線重合開始剤を用いることが必須である。波長400nm以上の可視光領域に主吸収がある紫外線重合開始剤を用いると、それ自体が着色しているため、フォトクロミック化合物がフォトクロミック性を示して発色する前から硬化体が着色していることになり好ましくない。さらに、紫外領域に主吸収があっても、波長400nmの光

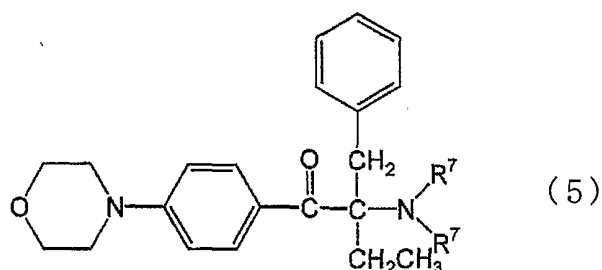
25

に対するモル吸光係数が150リットル/(mol・cm)未満の場合、後述する波長400nm以上の発光スペクトルを主スペクトルとする活性エネルギー線の照射では、開裂が生じにくく短時間に硬化体を得ることが困難になる。すなわち、一般にフォトクロミック化合物は波長380nmから400nmの紫外線を

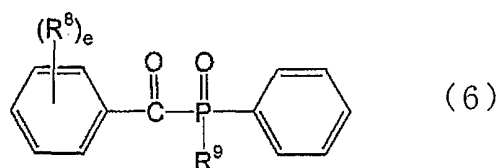
吸収して発色するため、紫外線重合開始剤が開裂するための活性エネルギー線を
 フォトクロミック化合物が吸収してしまい紫外線重合開始剤の開裂が生じにくく
 なり、短時間で重合を完結することができない。そして重合を完結するために長
 時間活性エネルギー線を照射すると、フォトクロミック化合物の劣化が生じ、好
 5 ましくない。

紫外線重合開始剤は大別して、自己開裂型と水素引き抜き型とに分けることが
 できる。後者の紫外線重合開始剤は一般に光増感剤と併用される。この光増感剤
 としてはアミン化合物が一般に使用されるが、これらアミン化合物を用いた場
 合、重合体の初期着色が大きくなる。そのため、紫外線重合開始剤としては自己
 10 開裂型のものを用いることが好ましい。自己開裂型の紫外線重合開始剤の中
 でも、得られる硬化体の無色透明性の点から、 α -アミノアルキルフェノン系紫
 外線重合開始剤、アシルフォスフィンオキシド系紫外線重合開始剤およびビスア
 シルフォスフィンオキシド系紫外線重合開始剤が好ましく採用される。

上記好適な紫外線重合開始剤としては特に制限はないが、代表的なものとし
 15 て、下記式 (5)

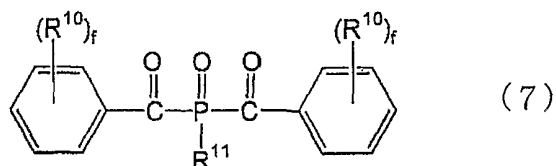


(ここで、2つの R^7 は、それぞれ独立に、メチル基またはエチル基である。)
 で示される化合物、下記式 (6)



(ここで、複数の R^8 は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基または塩素原子であり、 e は 2 または 3 でありそして R^9 はフェニル基またはメトキシ基である。)

で示される化合物および下記式 (7)



- 5 (ここで、複数の R^{10} は、それぞれ独立に、メチル基、メトキシ基または塩素原子であり、 f は 2 または 3 でありそして R^{11} は 2, 4, 4-トリメチルペンチル基またはフェニル基である。)

で示される化合物が挙げられる。

- 10 本発明において、紫外領域に主吸収がありかつ波長 400 nm の光に対するモル吸光係数が 150 リットル / (mol · cm) 以上である紫外線重合開始剤として好適に使用し得る紫外線重合開始剤を具体的に例示すると、次の通りである。

α -アミノアルキルフェノン系紫外線重合開始剤；

- ① 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1、
- 15

アシルフォスフィンオキシド系紫外線重合開始剤；

- ① 2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、
- ② 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、
- ③ 2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、
- 20 ④ 2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、
- ビスアシルフォスフィンオキシド系紫外線重合開始剤；
- ① ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、
- ② ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォ

スフィンオキシド、

③ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、

④ビス(2, 6-ジクロルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォ

5 スフィンオキシド、

⑤ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド。

なお、これらの紫外線重合開始剤は単独で、または2種以上を一緒に使用することができる。

紫外線重合開始剤の添加量は、重合条件や開始剤の種類およびラジカル重合性
10 単量体の種類や組成によって異なり、一概には限定できないが、好ましくは、ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.01~1重量部、より好ましくは0.05~1重量部の範囲である。この添加量範囲においては、十分な硬度の硬化体が得られる。得られる硬化体は内部均一性に優れ、色相も良好である。

本発明で用いられる熱重合開始剤は特に限定されず、公知のものが使用でき
15 る。好ましくは、開始剤の半減期(ある一定温度で、開始剤が分解してその活性酸素量が1/2になるまでに要する時間)が10時間となるような温度が40℃を越えるもの、より好ましくは50℃を越えるものが好適である。半減期が10時間となるような温度が40℃を越える場合、光重合中に発生する重合熱によつては熱重合開始剤が分解し難いため、光重合と熱重合とが同時に進行することな
20 く、フォトクロミック特性の耐久性が良好であり、かつ、光学歪みの小さい硬化体を得ることができる。熱重合開始剤の半減期が10時間となるような温度の上限は特に制限されないが、市販の熱重合開始剤では一般に100℃以下である。

本発明において好適に使用できる熱重合開始剤を具体的に例示すると、次の通りである。

25 ジアシルパーオキシド；

①ベンゾイルパーオキシド、

②オクタノイルパーオキシド、

③ラウロイルパーオキシド、

④アセチルパーオキシサイド、

パーオキシエステル；

① *t*-ブチルパーオキシイソブチレート、

② *t*-ブチルパーオキシベンゾエート、

5 ③ 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、

その他；

①アゾビスイソブチロニトリル、

② 2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)。

10 なお、これらの熱重合開始剤は単独でまたは2種以上を一緒に使用することができる。

熱重合開始剤の添加量は、重合条件や開始剤の種類およびラジカル重合性単量体の種類や組成によって異なり、一概には限定できないが、好ましくは、ラジカル重合性単量体100重量部に対して0.001~10重量部、より好ましくは

15 0.01~5重量部の範囲である。

本発明において、フォトクロミック化合物としては、その発色時の吸収が可視光域にあるものであれば何ら制限なく使用できる。可視域の吸収を具体的に示すと、波長400~480nm付近に吸収スペクトルを有するフォトクロミック化合物は黄色からオレンジ色の発色色調を示し、480~550nm付近に吸収ス

20 ぺクトルを有するフォトクロミック化合物は赤色から紫色の発色色調を示し、550~600nm付近に吸収スペクトルを有するフォトクロミック化合物は紫から青色の発色色調を示す。これらフォトクロミック化合物は単独で用いてもよいが2種以上組合せることによって、グレー、ブラウンおよびアンバーといった中間色の発色色調を得ることもできる。

25 本発明において好適に使用されるフォトクロミック化合物としては、クロメン化合物、フルギドまたはフルギミド化合物、およびスピロオキサジン化合物を挙げることができる。

クロメン化合物としては、クロメン骨格を有し、フォトクロミック性を有する

公知の化合物を何ら制限なく使用することができる。具体的に例示すると下記の通りである。

- ① 5-イソプロピル-2, 2-ジフェニル-2H-ベンゾ (h) クロメン、
- ② 5-tert-ブチル-2, 2-ジフェニル-2H-ベンゾ (h) クロメン、
- 5 ③ スピロ (ノルボルナン-2, 2'-(2H) ベンゾ (h) クロメン)、
- ④ スピロ (ビシクロ [3. 3. 1] ノナン-9, 2'-(2H) ベンゾ (h) クロメン)、
- ⑤ 7'-メトキシスピロ (ビシクロ [3. 3. 1] ノナン-9, 2'-(2H) ベンゾ (h) クロメン)、
- 10 ⑥ 3, 3-ビス (3-フルオロ-4-メトキシフェニル) -6-モルホリノ-3H-ベンゾ (f) クロメン、
- ⑦ 2, 2-ジメチル-7-オクトキシ (2H) ベンゾ (f) クロメン。

フルギド化合物としては、フルギド骨格を有し、フォトクロミック性を有する公知の化合物が何ら制限なく採用できる。具体的に例示すると下記の通りである。

- 15 ① N-メチル-6, 7-ジヒドロ-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、
- ② 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
- 20 (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、
- ③ 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、
- 25 ④ N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ-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、
- ⑤ N-シアノメチル-4-シクロプロピル-6, 7-ジヒドロスピロ (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、

⑥N-シアノ-4-シクロプロピル-6, 7-ジヒドロスピロ (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、

⑦N-シアノメチル-4-シクロプロピル-6, 7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル) 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。

スピロオキサジン化合物は、スピロオキサジン骨格を有し、フォトクロミック性を有する公知の化合物が何ら制限なく採用できる。具体的に例示すると下記の通りである。

①1', 5'-ジメチル-4'-フルオロ-6"-モルホリノジスピロ (シクロヘキサン-1, 3'-(3H) インドール-2'-(2H), 3"-(3H) ナフト (3, 2a) (1, 4) オキサジン)、

②6'-フルオロ-1'-メチル-5"-ニトリルジスピロ (シクロヘキサン-1, 3'-(3H) インドール-2'-(2'H) 3"-(3H) ナフト (3, 2-a) (1, 4) オキサジン)、

③6'-フルオロ-1'-イソブチル-5"-ニトリルジスピロ (シクロヘキサン-1, 3'-(3H) インドール-2'-(2'H) 3"-(3H) ナフト (3, 2-a) (1, 4) オキサジン)、

④4', 5'-ジメチル-1'-イソブチルジスピロ (シクロヘキサン-1, 3'-(3H) インドール-2'-(2'H) 3"-(3H) ナフト (3, 2-a) (1, 4) オキサジン)、

⑤1'-イソブチル-5"-アセトニトリルジスピロ (シクロヘキサン-1, 3'-(3H) インドール-2'-(2'H) 3"-(3H) ナフト (3, 2-a) (1, 4) オキサジン)、

⑥6'-フルオロ-1'-メトキシカルボニルエチル-8"-メトキシ-6"-ピペリジノジスピロ (シクロヘキサン-1, 3'-(3H) インドール-2'-(

(2' H) 3'' - (3 H) ナフト (3, 2-a) (1, 4) オキサジン)、
 ⑦ 4' -フルオロ-1' -イソブチル-5' -メチル-6'' -モルホリノジスピ
 ロ (シクロヘキサン-1, 3' - (3 H) インドール-2' - (2 H), 3'' -
 (3 H) ナフト (3, 2 a) (1, 4) オキサジン)。

- 5 フォトクロミック化合物の添加量は、発色時の濃度に応じて適宜選択される
 が、ラジカル重合性単量体 100 重量部に対して、例えば 0.001 ~ 1 重量
 部、好ましくは 0.01 ~ 0.5 重量部の範囲である。この範囲においては、短
 時間で重合が完結しやすく、得られる硬化体にはフォトクロミック化合物の十分
 な発色濃度が得られ、またフォトクロミック特性の耐久性も良好である。
- 10 本発明に用いる重合性組成物には、公知の離型剤、紫外線吸収剤、紫外線安定
 剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の各
 種安定剤や添加剤等を必要に応じて適宜配合することができる。

- 15 本発明において照射する活性エネルギー線は、波長 400 nm 以上の発光スペ
 クトルを主スペクトルとして有することが必要である。活性エネルギー線の主発
 光スペクトルが 400 nm 以下である場合、一般にフォトクロミック化合物は 3
 80 nm から 400 nm の紫外線を吸収して発色するため、発色後のフォトクロ
 ミック化合物が紫外線重合開始剤が開裂するための活性エネルギー線を吸収して
 紫外線重合開始剤の開裂が生じにくくなり、短時間で重合を完結することができ
 ないために好ましくない。そして重合を完結させるために長時間活性エネルギー
 20 線を照射すると、フォトクロミック化合物の劣化を生じ、好ましくない。

- 25 本発明の活性エネルギー線の照射において使用される光源としては、400 n
 m 以上の発光スペクトルを主スペクトルとして有する活性エネルギー線、言い換
 えれば可視光域スペクトルを主スペクトルとして発するものであればよい。主発
 光スペクトルが波長 400 nm 以下である活性エネルギー線を発する光源を用い
 る場合、紫外線カットフィルター等を使用して、波長 400 nm 以下の活性エネ
 ルギー線を遮断あるいは減少させることにより、フォトクロミック化合物の発色
 を抑制することができ、波長 400 nm 以下の活性エネルギー線を含む光源であ
 っても使用可能とすることができる。しかし、実際の硬化操作では光源の波長 4

00 nm未満のスペクトルを完全にカットする必要はなく、波長400 nm以上の発光スペクトルを主スペクトルとする限り、活性エネルギー線は一部波長400 nm未満の紫外域の活性エネルギー線を含んでいてもよい。この場合、紫外域の活性エネルギー線によってフォトクロミック化合物が弱く発色し活性エネルギー線を一部吸収するものの、400 nm以上の活性エネルギー線が実質的に透過5
することができ、紫外線重合開始剤を開裂できるので、重合硬化が進行する。

本発明において好適に使用できる光源を具体的に例示すると、メタルハライドランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ、タングステンランプ等を挙げることができる。また、光源が可視10
光線を発するのと同時に紫外線を発するメタルハライドランプ、高圧水銀ランプ等のランプを使用する場合、紫外線カットフィルター等を使用して、紫外域の活性エネルギー線を遮断あるいは減少させる必要がある。

照射時間は、光源の波長や強度、硬化体の形状や構成成分によって異なるため、予備的な実験等によってあらかじめ決定しておくのが望ましい。一般には、15
0.5～100分の範囲で照射を行うことにより、重合に要する時間を熱重合単独で行う場合に比べて著しく短縮することができる。

活性エネルギー線の照射を行う場合は、一般に重合熱により硬化体の温度が上昇する。この場合、重合温度が極度に上昇すると、重合熱により熱重合開始剤の開裂が生じ、光重合と熱重合とが同時に生じることになる。光重合と熱重合とが20
同時に生じた場合、重合して得られるフォトクロミック硬化体のフォトクロミック特性の耐久性が低下し、また、光学的な歪みが大きくなるために好ましくない。従って、光重合中は熱重合の生成を抑制するために、光重合中の重合性組成物の硬化体の温度が、熱重合開始剤の半減期温度以下である方が、光学ひずみが少なく、光学特性に優れた硬化体を得ることができる。このため、通常は、光重25
合中の硬化体の温度は50℃を越えないように、光重合の条件を適当に設定することが好ましい。このための方法としては、例えば、活性エネルギー線の強度を1～2 kWから選択し、活性エネルギー線と硬化体の距離を10～100 cmから選択し、あるいは、必要に応じて硬化体を冷却する方法が好ましい。

活性エネルギー線の照射を行う場合は、鑄型の少なくとも光照射する面は透明であることが必要であり、好ましくはこの部分にはガラスが使用される。特に石英ガラス等の紫外線を透過しやすい材質が好ましいが、透明であれば材質には限定されない。また、成型時に外部から圧力をかけながら重合しても何ら差し支えない。

活性エネルギー線の照射による光重合に続いて、加熱を行って熱重合を行う。本発明の製造方法は活性エネルギー線の照射による光重合でまず予備重合を行い、加熱による熱重合で重合を完結させる。光重合で短時間予備重合を行うことにより、全重合時間が短縮される。順序を逆にし、熱重合で予備重合を行うと短時間では満足な硬化体を得られず、多くの時間を要する。

活性エネルギー線の照射に続いて行われる加熱の条件のうち、特に温度は得られるフォトリソミック樹脂の性状に影響を与える。この温度条件は、熱重合開始剤の種類と量やラジカル重合性単量体の種類によって影響を受けるので一概に限定できないが、活性エネルギー線の照射終了時の発熱温度よりも高温に加熱し、高温下に熱重合を終了させる重合法を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、あらかじめこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適である。

一般には、光重合終了直後の温度から1～180分間で90～120℃までの任意の温度に昇温し、この温度を10～300分間維持して重合を完結する方法を好ましく採用することができる。

本発明の製造方法には、公知の注型重合方法を採用することができる。代表的な方法を例示すると、エラストマーガasketまたはスペーサーで保持されているモールド間に重合性組成物を注入し、前記活性エネルギー線を照射して硬化させ、さらに引き続き加熱し熱重合によって硬化させた後取り出す。

本発明の方法で得られるフォトリソミック硬化体は、その用途に応じてさらに以下のような処理を施すこともできる。すなわち、分散染料などを用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タングステン等のゾル成分を主成分とするハードコート剤や、 SiO_2 、T

i O₂、Zr O₂等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および2次処理を施すことも可能である。

光重合法および熱重合法を組合せた本発明の製造方法の採用により、重合時の
5 フォトクロミック化合物の劣化がなく、発色濃度が高くしかも十分な硬度を持つ
フォトクロミック硬化体を短時間で得ることができる。得られた硬化体は太陽光
もしくは水銀灯の光のような紫外線を含む光で無色から着色状態に変化し、その
変化が可逆的で優れた調光性、および繰り返し耐久性を有している。従って、得
られる硬化体は、フォトクロミック性を有する有機硝子として有用であり、例え
ばフォトクロミックレンズの用途に好適に使用することができる。

10

実施例

以下、実施例および比較例を掲げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実
施例に限定されるものではない。なお実施例中の「部」は「重量部」である。

1. ラジカル重合性単量体

15 以下の実施例で使用したラジカル重合性単量体は、下記の通りである。

M1 : 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、

M2 : 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロ
パン、

M3 : トリエチレングリコールジメタクリレート、

20 M4 : テトラエチレングリコールジメタクリレート、

M5 : グリシジルメタクリレート、

M6 : イソボルニルアクリレート、

M7 : α -メチルスチレン、

M8 : α -メチルスチレンジイマー。

25

2. フォトクロミック化合物

フォトクロミック化合物は下記の化合物である。

2-1. クロメン化合物

- C 1 : スピロ (ビシクロ [3. 3. 1] ノナン-9, 2' - (2H) ベンゾ (h) クロメン) 、
- C 2 : 3, 3-ビス (3-フルオロ-4-メトキシフェニル) -6-モルホリノ-3H-ベンゾ (f) クロメン、
- 5 C 3 : 5-イソプロピル-2, 2-ジフェニル-2H-ベンゾ (h) クロメン
2-2. フルギド化合物
- F 1 : 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、
- 10 F 2 : N-シアノメチル-4-シクロプロピル-6, 7-ジヒドロ-2- (p-メトキシフェニル) 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、
2-3. スピロオキサジン化合物
- S 1 : 1', 5'-ジメチル-4'-フルオロ-6"-モルホリノジスピロ (シクロヘキサン-1, 3' - (3H) インドール-2' - (2H) , 3" - (3H) ナフト (3, 2a) (1, 4) オキサジン) 、
- 15 S 2 : 6'-フルオロ-1'-メチル-5"-ニトリルジスピロ (シクロヘキサン-1, 3' - (3H) インドール-2' - (2' H) 3" - (3H) ナフト (3, 2-a) (1, 4) オキサジン) 。

20

3. 紫外線重合開始剤

紫外線重合開始剤は下記の通りである。化合物名の後の () 内の数字は、400nmにおけるモル吸光係数 (リットル / (mol · cm)) を示す。

P 1 : CGI-1700 (商品名 : 日本チバガイギー社製)

- 25 ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド (550) と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (10以下) の1 : 3の混合物、

P 2 : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド (2

50)、

P3: 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1 (200)、

P4: メチルベンゾイルホルメート (10以下)、

5 P5: Irgacure 819 (商品名: 日本チバガイギー社製)

ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルフォスフィンオキシド (604)。

4. 熱重合開始剤

熱重合開始剤は下記の通りである。化合物名の後の () 内の数字は、半減期が10時間のときの温度 (°C) を示す。

T1: t-ブチルパーオキシネオデカネート (46)、

T2: t-ブチルパーオキシイソブチレート (77)、

T3: 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート (65)、

15 T4: ジイソプロピルパーオキシジカーボネート (41)、

T5: ベンゾイルパーオキシaid (74)、

T6: オクタノイルパーオキシaid (62)、

T7: 2, 2-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (51)。

実施例1

20 前述のラジカル重合性単量体、M1; 38部、M2; 38部、M5; 5部、M6; 15部、M7; 3部、M8; 1部、およびフォトクロミック化合物F1; 0.05部、熱重合開始剤T2; 0.5部、および紫外線重合開始剤P1; 0.5部を添加し十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入し、メタルハライドランプと鋳型の間に、実質的に波長400nm以上の活性エネルギー線を照射するため、紫外線カットフィルターとして、380nm: 99%、390nm: 98%、400nm: 50%、410nm: 15%の活性エネルギー線を遮断することが可能なフィルターを装着し、出力120W/cmのメタルハライドランプ

25

- を用いて波長400nm以上の発光スペクトルを主スペクトルとする活性エネルギー線を2分間照射した。なお照射中の温度は、50℃に保持した。その後、空気炉にて60℃から110℃まで30分かけて徐々に温度を上げていき、110℃で保持し、全重合時間が2時間になるように重合した。重合終了後、硬化体を鑄型のガラス型から取り外した。以上の重合条件を表1に示した。

硬度

得られた硬化体（厚み2mm）の硬度は、株式会社アカシ製のロックウェル硬度試験機にてロックウェル硬度（HL）を測定し、評価した。

光学ひずみ

- 10 得られた硬化体の光学ひずみを、直交ニコル下で観察した。光学ひずみのないものは○、光学ひずみの見られたものは×で表した。

発色濃度および重合時の劣化

- 15 得られた硬化体の発色濃度は、硬化体に浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480（300W）SHL-100をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して25℃±1℃、硬化体表面でのビーム強度365nm=17mW/cm²で15秒間照射して発色させ、その時のフォトリソミック化合物の発色に基づく最大吸収波長（λmax（nm））における吸光度（ABS.）で評価した。重合時のフォトリソミック化合物の劣化は、硬化体の初期着色（発色させる前の最大吸収波長（λmax（nm））における吸光度（ABS.））の有無
- 20 で評価した。

繰り返し耐久性

スガ試験器（株）製キセノンウェザーメーターX25により、硬化体を20時間促進劣化させた後の上記測定法による吸光度の残存率（％）

- 25 残存率（％）＝（劣化させた後の最大吸収波長における発色時の吸光度）÷
（劣化させる前の最大吸収波長における発色時の吸光度）×100
で評価した。

以上の結果を表3に示した。

実施例2～9

表1に示したフォトクロミック化合物、紫外線重合開始剤、熱重合開始剤を用いて、表1に示した条件で重合を行ったこと以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表3に示した。

比較例1

- 5 光重合のみで重合を行った。表1に示した紫外線重合開始剤を用いて、表1に示した光重合条件で、光重合のみの重合を行ったこと以外は、実施例1と同様にを行った。結果を表3に示した。

比較例2

- 10 紫外線重合開始剤として波長400nmの光に対するモル吸光係数が150リットル/(mol・cm)未満のものを用いて重合を行った。表1に示した紫外線重合開始剤を用いて、光重合条件を表1に示した光重合条件としたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表3に示した。

比較例3

- 15 熱重合のみで重合を行った。表1に示した熱重合条件で、熱重合のみで重合を行ったこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表3に示した。

実施例10～12

- 20 フォトクロミック化合物としてフォトクロミック化合物の混合物を用いた。表1に示したフォトクロミック化合物、紫外線重合開始剤、熱重合開始剤を用いて、表1に示した重合条件で重合したこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表3に示した。

比較例4～6

光重合のみで重合を行った。表1に示した光重合条件で、光重合のみで重合したこと以外は、実施例10～12と同様に行った。結果を表3に示した。

実施例13～19

- 25 ラジカル重合性単量体の組成が、M3；70部、M4；20部、M5；10部で、表2に示したフォトクロミック化合物、紫外線重合開始剤、熱重合開始剤を用いて、表1に示した条件で重合を行ったこと以外は、実施例1と同様に実施し、結果を表3に示した。

比較例 7 ～ 10

光重合のみで重合した。紫外線重合開始剤を表 2 に示したもので行い、光を 20 分照射するだけで重合したこと以外は、実施例 13 と同様に実施し、結果を表 3 に示した。

- 5 表 1 において、同じラジカル重合性単量体、およびフォトクロミック化合物を使用した実施例 1 ～ 3 と比較例 3（熱重合のみ）を比べると、実施例 1 ～ 3 では硬化体の製造にかかる全重合時間が大幅に短縮された。また、同様に表 3 において、実施例 1 ～ 3 と比較例 1（光重合のみ）、比較例 2（紫外線重合開始剤のモル吸光係数が 150 リットル／（mol・cm）未満）を比べると、実施例 1 ～
- 10 3 では得られた硬化体の硬度が高く、初期の着色がなく、かつ発色濃度が高い。さらに、得られた硬化体の繰り返し耐久性にも優れていた。

表 1

	フोटクロミック化合物 (重量部)	光重合			熱重合			全重合 時間 (h)
		光開始剤 (重量部)	活性エネルギー 線照射時間 (min.)	照射中 の温度 (°C)	熱開始剤 (重量部)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (h)	
実施例1	F1 (0.05)	P1 (0.5)	2	50	T2 (0.5)	60~110	2	2.03
実施例2	F1 (0.05)	P1 (0.5)	1	40	T1 (0.5)	40~90	2	2.01
実施例3	F1 (0.05)	P2 (0.5)	3	50	T3 (0.5)	60~100	2	2.05
実施例4	C1 (0.5)	P2 (1)	2	50	T5 (0.01)	60~110	2	2.03
実施例5	C1 (0.05)	P3 (0.3)	1	40	T4 (5)	40~90	3	3.01
実施例6	S1 (0.01)	P1 (0.5)	1	50	T2 (2)	60~110	2	2.01
実施例7	S1 (0.05)	P1 (1)	2	50	T3 (1)	60~100	2	2.03
実施例8	C1 (0.05)	P5 (0.1)	3	50	T7 (0.3)	50~100	2	2.05
実施例9	C1 (0.05)	P5 (0.01)	20	40	T7 (0.3)	40~100	5	5.3
実施例10	C2/C3/S1/F2 (0.025)/(0.015)/(0.05)/(0.04)	P2 (0.1)	2	50	T2 (1)	60~110	2	2.03
実施例11	C1/F1/S1 (0.05)/(0.07)/(0.055)	P1 (0.5)	2	50	T2 (1)	60~110	2	2.03
実施例12	C2/C3/S1/S2 (0.01)/(0.1)/(0.03)/(0.03)	P5 (0.1)	2	50	T7 (0.3)	50~100	2	2.03

表 1 (続き)

	フोटクロミック化合物 (重量部)	光重合			熱重合			全重合 時間 (h)
		光開始剤 (重量部)	活性エネルギー 線照射時間 (min.)	照射中 の温度 (°C)	熱開始剤 (重量部)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (h)	
比較例1	F1 (0.05)	P2 (1)	20	50	—	—	—	0.3
比較例2	F1 (0.05)	P4 (1)	20	50	T2 (0.5)	50~110	2	2.3
比較例3	F1 (0.05)	—	—	—	T2 (1)	30~110	23	23
比較例4	C2/C3/S1/F2 (0.025)/(0.015)/(0.05)/(0.04)	P2 (1)	20	50	—	—	—	0.3
比較例5	C1/F1/S1 (0.05)/(0.07)/(0.055)	P1 (1)	20	50	—	—	—	0.3
比較例6	C2/C3/S1/S2 (0.01)/(0.1)/(0.03)/(0.03)	P5 (0.1)	20	50	—	—	—	0.3

表 2

	フोटクロミック化合物 (重量部)	光重合			熱重合			全重合 時間 (h)
		光開始剤 (重量部)	活性エネルギー 線照射時間 (min.)	照射中 の温度 (°C)	熱開始剤 (重量部)	加熱温度 (°C)	加熱時間 (h)	
実施例13	F1(0.05)	P2(0.1)	2	50	T2(0.5)	60~110	2	2.03
実施例14	C2(0.1)	P1(0.5)	5	50	T3(1)	60~100	1	1.08
実施例15	C2(0.3)	P3(0.05)	1	40	T6(1)	40~100	5	5.02
実施例16	S2(0.05)	P2(0.1)	2	50	T3(1)	60~100	2	2.03
実施例17	C3(0.05)	P3(0.05)	3	50	T5(0.5)	60~100	3	3.05
実施例18	C3(0.5)	P2(0.05)	1	40	T1(0.5)	40~90	3	3.01
実施例19	C2/C3/S1/S2 (0.01)/(0.1)/(0.03)/(0.03)	P2(0.1)	2	50	T2(1)	60~110	2	2.03
比較例 7	F1(0.05)	P1(1)	20	50	—	—	—	0.3
比較例8	S2(0.05)	P2(0.1)	20	50	—	—	—	0.3
比較例9	C3(0.05)	P3(0.05)	20	50	—	—	—	0.3
比較例10	C2/C3/S1/S2 (0.01)/(0.1)/(0.03)/(0.03)	P2(1)	20	50	—	—	—	0.3

表 3

	硬度HL	初期着色	λ max (nm)	ABS.	発色色調	耐久性 (%)	光学 ひずみ
実施例1	96	無色	580	0.8	青	60	○
実施例2	95	無色	580	0.45	青	45	○
実施例3	95	無色	580	0.6	青	55	○
実施例4	92	無色	450	1.7	黄	100	○
実施例5	95	無色	450	1.2	黄	88	○
実施例6	95	無色	590	0.7	青	100	○
実施例7	93	無色	590	0.9	青	100	○
実施例8	95	無色	450	1.2	黄	95	○
実施例9	97	薄い黄色	450	0.8	黄	92	○
実施例10	95	無色	450 590	0.5 0.9	ブラウン	84 85	○
実施例11	95	無色	450 590	0.5 0.8	グレー	81 85	○
実施例12	95	無色	450 590	0.9 0.8	ブラウン	95 96	○
比較例1	56	黄色	580	0.2	青	0	×
比較例2	49	薄い黄色	580	0.1	青	0	×
比較例3	95	無色	580	0.9	青	78	○
比較例4	75	薄い黄色	450 590	0.5 0.4	イエローイッシュ ブラウン	73 15	×
比較例5	65	薄い黄色	450 590	0.5 0.4	イエローイッシュ グレー	62 10	×
比較例6	75	薄い黄色	450 590	0.8 0.7	イエローイッシュ ブラウン	85 82	×
実施例13	90	無色	574	0.6	青	40	○
実施例14	90	薄い黄色	440	1.2	黄	95	○
実施例15	95	薄い黄色	440	1.5	黄	100	○
実施例16	93	無色	640	1.2	青	98	○
実施例17	95	無色	470	0.7	オレンジ	95	○
実施例18	95	無色	470	1.1	オレンジ	90	○
実施例19	94	無色	450 630	0.9 0.8	ブラウン	98 97	○
比較例7	60	薄い黄色	574	0.4	青	6	×
比較例8	80	無色	640	1.0	青	86	×
比較例9	65	無色	470	0.5	オレンジ	80	×
比較例10	60	薄い黄色	450 630	0.8 0.7	ブラウン	83 80	×

請求の範囲

1. (A) ラジカル重合性単量体、(B) 紫外領域に主吸収がありかつ波長400 nmの光に対するモル吸光係数が150リットル/(mol・cm)以上である紫外線重合開始剤、(C) 熱重合開始剤、および(D) フォトクロミック化合物を含有してなる重合性組成物に、波長400 nm以上の発光スペクトルを主スペクトルとして有する活性エネルギー線を照射して光重合を行った後、さらに加熱して熱重合を行うことを特徴とするフォトクロミック硬化体の製造方法。
- 5
- 10 2. 熱重合開始剤が、半減期が10時間となるような温度が40℃を越えるものである請求項1に記載の方法。
3. 重合性組成物の光重合を、熱重合開始剤の半減期が10時間となるような温度と同温度以下で行う請求項1に記載の方法。
- 15
4. 重合性組成物の光重合を50℃以下の温度で行う請求項1に記載の方法。
5. 重合性組成物の光重合を0.5～100分間行う請求項1に記載の方法。
- 20 6. 光重合終了時の硬化体温度よりも高温で熱重合を開始し、さらに温度を上昇させて熱重合を終了させる請求項1に記載の方法。
7. 光重合終了後の硬化体を90～120℃の温度に昇温し、この温度を10～300分間維持して熱重合を終了させる請求項1に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷, C08F 20/26, C08F 2/48, G02B 5/23, G02C 7/10, G03C 1/00

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)

Int.Cl⁷, C08F 20/26, C08F 2/48, G02B 5/23, G02C 7/10, G03C 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96/37573 A1 (TOKUYAMA CORPORATION), 28 November, 1996 (28.11.96), Claims; page 5, line 28 to line 9, line 7 & JP 8-319481 A & EP 773271 A1 & US 5910516 A	1-7
Y	JP 11-292909 A (Nikon Corporation), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. Nos. [0021] to [0025], [0033] to [0036], [0041] to [0052], [0115] to [0134], [0159] to [0166]; Figs. 1, 2, 3 (Family: none)	1-7
A	WO 00/34805 A2 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 15 June, 2000 (15.06.00), Claims; examples 1 to 2; table 1 & US 6068797 A & AU 200021764 A	1-7
A	US 5976422 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 02 November, 1999 (02.11.99), examples 1 to 2; table 2, 3 (Family: none)	1-7

☒ 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 document 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
 02 November, 2000 (02.11.00)

Date of mailing of the international search report
 14 November, 2000 (14.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-302336 A (Tokuyama Corp.), 25 November, 1997 (25.11.97), Claims; Par. Nos. [0080] to [0084] (Family: none)	1-7
A	JP 6-56948 A (Showa Denko K.K.), 01 March, 1994 (01.03.94), Claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ , C08F 20/26, C08F 2/48, G02B 5/23, G02C 7/10, G03C 1/00		
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 (IPC))		
Int. Cl ⁷ , C08F 20/26, C08F 2/48, G02B 5/23, G02C 7/10, G03C 1/00		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000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)		
WPI/L(Derwent)		
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 請求の範囲の番号
Y	WO, 96/37573, A1 (TOKUYAMA CORPORATION)、28.11月.1996(28.11.96)、特許請求の範囲、第5頁28行～第9頁7行 & JP, 8-319481, A & EP, 773271, A1 & US, 5910516, A	1-7
Y	JP, 11-292909, A (株式会社ニコン)、26.10月.1999(26.10.99)、特許請求の範囲、段落番号【0021】～【0025】、同【0033】～【0036】、同【0041】～【0052】同【0115】～【0134】、同【01	1-7
☒ 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	国際調査報告の発送日	
02.11.00	14.11.00	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	
日本国特許庁 (ISA/JP)	佐々木 秀次	
郵便番号100-8915	4J 8930	
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3494	

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 請求の範囲の番号
	59】～【0166】、同【図1】、同【図2】及び同【図3】 (ファミリーなし)	
A	WO, 00/34805, A2 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 15. 6月.2000(15.06.00)、特許請求の範囲、実施例1～ 2及びTABLE 1 & US, 6068797, A & AU, 200 021764, A	1-7
A	US, 5976422, A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 2.11月.1999(02.11.99)、実施例1～2及びTABLE2, 3(ファミリーなし)	1-7
A	JP, 9-302336, A (株式会社トクヤマ)、25.11月.1 997(25.11.97)、特許請求の範囲、段落番号【008 0】～【0084】(ファミリーなし)	1-7
A	JP, 6-56948, A (昭和電工株式会社)、1.3月.1994 (01.03.94)、特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7