

(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
2013年1月17日(17.01.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/008825 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/44 (2006.01) C09D 171/02 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) C09D 183/07 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) G02B 5/23 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2012/067618

(22) 国際出願日:

2012年7月10日(10.07.2012)

(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 2011-152531 2011年7月11日(11.07.2011) JP

(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]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大谷 俊明 (OTANI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 竹中 潤治 (TAKENAKA, Junji) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 百田 潤二 (MODA, Junji) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 和泉 忍 (IZUMI, Shinobu) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

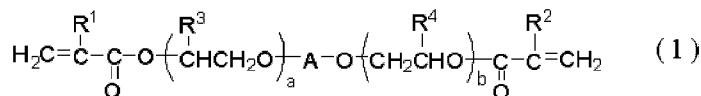
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: PHOTOCROMIC CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: フォトクロミック硬化性組成物



(57) Abstract: This photochromic curable composition is characterized by comprising (A) a radical-polymerizable component which comprises (A1) a silsesquioxane component having a radical-polymerizable group and (A2) a bifunctional radical-polymerizable monomer represented by general formula (1) and (B) a photochromic compound. In the formula, a is a number of 0 to 30 and b is a number of 0 to 30, with the sum of a and b being 2 to 30 on average; R¹, R², R³ and R⁴ are each a hydrogen atom or methyl; and A is a divalent organic group having 1 to 20 carbon atoms. The photochromic curable composition is useful particularly as a photochromic coating material, is hard enough not to suffer from scratches in the lens-processing step, and can yield, by a coating method, a photochromic lens which exhibits excellent photochromic characteristics such as excellent color density, fade speed, and repetition durability.

(57) 要約: 本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、ラジカル重合性成分(A)として、ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン成分(A1)及び下記一般式(1): 式中、a+bの平均値が2~30であることを条件として、aは0~30及びbは0~30の数であり、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ、水素原子又はメチル基であり、Aは、炭素数が1~20であることを条件として、2価の有機基である、で表される2官能ラジカル重合性单量体(A2)を含み、さらにフォトクロミック化合物(B)を含有していることを特徴とする。このフォトクロミック硬化性組成物は、特にフォトクロミックコートィング剤として有用であり、レンズ加工工程においても傷を生じることのない十分な硬さを有し且つ発色濃度、退色速度、繰り返し耐久性に優れたフォトクロミック特性を有するフォトクロミックレンズをコーティング法により作製することができる。

WO 2013/008825 A1

明 細 書

発明の名称：フォトクロミック硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フォトクロミック性を有する光学物品の製造に有用な新規な硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] フォトクロミック眼鏡は、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常の眼鏡として機能する眼鏡である。このような特徴を有するフォトクロミック眼鏡は、近年その需要が増大している。

[0003] フォトクロミック眼鏡レンズとしては、軽量性や安全性の観点から、特にプラスチックレンズにフォトクロミック性能を付与したものが広く使用されている。プラスチックレンズにフォトクロミック性能を付与するためには、一般に、有機系のフォトクロミック化合物が使用され、含浸法及び練り込み法と呼ばれる方法により、プラスチックレンズにフォトクロミック性が付与されている。

含浸法は、プラスチックレンズの表面に、フォトクロミック化合物を含浸させてフォトクロミック性能を発現させるという方法である。

また、練り込み法は、重合性单量体にフォトクロミック化合物を溶解させて、それを重合させることにより、直接、フォトクロミック性能を有するレンズを得るという方法である。

[0004] また、上記の方法の他に、コーティング法と呼ばれる方法も知られている。

コーティング法においては、フォトクロミック化合物を含むコーティング剤（フォトクロミックコーティング剤）をプラスチックレンズの表面に塗布し、硬化させることによりフォトクロミック性を有するコーティング層（フ

オトクロミックコーティング層) が形成される。

しかしながら、フォトクロミック眼鏡レンズに要求されるフォトクロミック特性を、薄いフォトクロミックコーティング層のみによって実現するのは容易ではない。そのため、現在実用化されているフォトクロミックレンズの多くが含浸法又は練り込み法により製造されている。

[0005] ところが、近年、薄いフォトクロミックコーティング層のみによってもフォトクロミック特性を実現できるフォトクロミックコーティング剤が開発され、コーティング法に対する期待が急激に高まっている。

コーティング法の利点は、原理的にはどのようなレンズ基材に対しても簡単にフォトクロミック性を付与できるという点である。例えば含浸法においては、レンズ基材としてフォトクロミック化合物が拡散し易い柔らかいものを用いる必要がある。また、練り込み法においても、良好なフォトクロミック性を発現させるためには特殊なモノマーを使用してレンズ基材（フォトクロミックレンズ）を製造する必要がある。コーティング法においては、このようなレンズ基材に対する制約はない。

[0006] 眼鏡レンズに適用されるフォトクロミックコーティング剤の代表的なものとして、以下の (a) ~ (d) が提案されている。

(a) ウレタンオリゴマー中にフォトクロミック化合物を溶解させたもの（特許文献 1 参照）。

(b) 1 個の（メタ）アクリル基を有する重合性单量体、2 個の（メタ）アクリル基を有する重合性单量体、及び 3 個以上の（メタ）アクリル基を有する重合性单量体を特定の割合で組み合わせ、これにフォトクロミック化合物を溶解したもの（特許文献 2 参照）。

(c) 重合性单量体成分として、2 個の（メタ）アクリル基を有する重合性单量体から選択された複数種のみを使用し、このような重合性单量体成分にフォトクロミック化合物を溶解したもの（特許文献 3 参照）。

(d) フォトクロミック化合物、アミン化合物、シラノール基を有するラジカル重合性单量体及び／又はイソシアネート基を有するラジカル重合性单量

体を含有する硬化性組成物（特許文献4参照）。

[0007] また、光記録デバイスの製造に用いるコーティング剤として、

(e) (メタ) アクリル基を有するシルセスキオキサン、ポリ(メタ) アクリレート、光増感剤及びラジカル重合開始剤の溶液にフォトクロミック化合物を溶解乃至分散させたもの（特許文献5参照）、
が提案されている。

[0008] 一方、眼鏡レンズの用途においては、練り込み法で使用するフォトクロミック硬化性組成物（即ち、レンズの成形に使用される硬化性組成物）をフォトクロミックコーティング剤に転用することも考えられる。

このような練り込み法に使用されるフォトクロミック硬化性組成物として、例えば、

(f) ポリウレタンプレポリマー、シルセスキオキサン及びフォトクロミック化合物を含む硬化性組成物（特許文献6参照）、
が知られている。

[0009] しかしながら、上記(a)～(d)のフォトクロミックコーティング剤を用いて形成されるフォトクロミックコーティング層は、耐傷性が低く、レンズを加工する工程、例えば所望の度数を得るためにレンズ裏面を研磨する工程やフレームの型に合わせて外周部の縁取りを行う工程などにおいて、該コーティング層に傷が付き易いという欠点がある。即ち、フォトクロミック眼鏡レンズとしての良好な特性、即ち、高い発色濃度や速い退色速度を得るために、フォトクロミックコーティング層を柔らかくする必要があり、この結果、耐傷性の低下が生じてしまうのである。

[0010] また、上記(e)のコーティング剤は、光記録デバイスの用途に適用するものであって、フォトクロミック化合物が配合されているものの、可逆的な色変化に関する特性（即ち、フォトクロミック特性）については全く検討されていない。しかも、本発明者等の検討によると、このようなコーティング剤を用いて形成された膜は、十分なフォトクロミック特性を発揮できないことが判った。特に、フォトクロミック化合物として優れた性能を発揮するイ

ンデノ[2, 1-f]ナフト[1, 2-b]ピラン骨格を有する化合物を使用した場合、そのフォトクロミック性がほとんど発揮されなかった。

- [0011] さらに、上記(f)の硬化性組成物は、耐傷性の良好な硬化体を得ができるが、高粘度であり、フォトクロミックコーティング剤としては不適当である。また、この硬化性組成物を用いての練り込み法によってフォトクロミックレンズを成形したとき、得られるレンズは、特に退色速度の点で十分なフォトクロミック特性を示すものではなかった。
- [0012] ところで、特許文献7には、ポリシリセスキオキサンを含むポリマーからなるコーティング層が耐傷性に優れ、さらに、該コーティングを酸化性条件下におくことで、反射防止膜などに対する密着性が高められることが開示されているが、かかるコーティング層にフォトクロミック化合物が配合されたときのフォトクロミック性については全く検討されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：国際公開第98/37115号パンフレット
特許文献2：米国特許第5914174号
特許文献3：国際公開第01/02449号パンフレット
特許文献4：国際公開第03/11967号パンフレット
特許文献5：特開平06-56948号公報
特許文献6：米国公開2010/0249264号公報
特許文献7：米国公開2010/0249265号公報

発明の概要

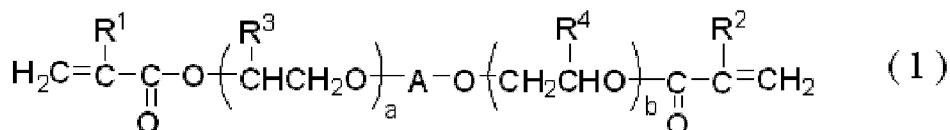
発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明の目的は、耐傷性とフォトクロミック特性とに優れた硬化物を形成することが可能なフォトクロミック硬化性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、練り込み法によるフォトクロミックレンズの成形材料としては勿論のこと、フォトクロミックコーティング剤としても好適に使

用できるフォトクロミック硬化性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者等は、フォトクロミック硬化性組成物について鋭意検討を行った結果、ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサンと特定の分子構造を有する2官能ラジカル重合性单量体とを含むラジカル重合性成分をフォトクロミック化合物と組み合わせたときには、高硬度であるばかりか、フォトクロミック特性も改善された硬化物を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0016] 本発明によれば、ラジカル重合性成分（A）として、ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン成分（A1）及び下記一般式（1）で表される2官能ラジカル重合性单量体（A2）を含み、さらにフォトクロミック化合物（B）を含有していることを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物が提供される。
- [0017] [化1]



式中、

$a + b$ の平均値が 2～30 であることを条件として、 a は 0～30 及び b は 0～30 の数である、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ、水素原子又はメチル基であり、 A は、炭素数が 1～20 であることを条件として、下記の群から選択される 2 個の有機基である、

アルキレン基；

非置換のフェニレン基；

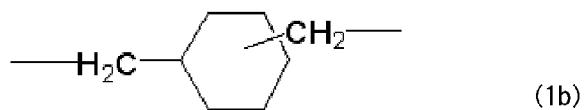
置換基としてハロゲン原子あるいは炭素数 1～4 のアルキル基を有するフェニレン基；及び

下記式（1a）、（1b）又は（1c）で表される 2 個の基；

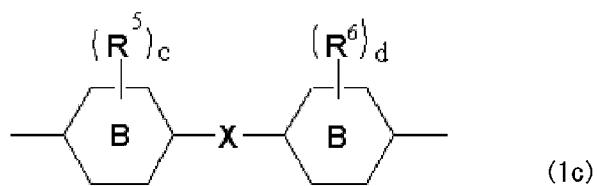
[化2]



[化3]



[化4]



式 (1c) 中、

R^5 及び R^6 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はハロゲン原子、

c 及び d は、0 ~ 4 の整数、

六員環 B は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環、

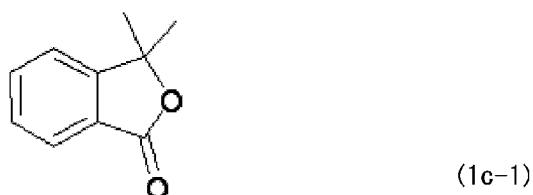
該六員環 B がベンゼン環であるときには、X は、

$-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、

$-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、

$-C(CH_3)(C_6H_5)-$ 又は下記式 (1c-1)；

[化5]



で示される 2 倍の基であり、

該六員環 B が、シクロヘキサン環であるときは、X は、

$-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ または $-C(CH_3)_2-$ で

示される2価の基。

[0018] 本発明のフォトクロミック硬化性組成物においては、

- (1) 前記シルセスキオキサン成分(A1)は、ケイ素原子に結合している置換基の合計数当り10～100%の個数割合で前記ラジカル重合性基を含んでいること、
- (2) 前記シルセスキオキサン成分(A1)がケージ構造を有していること、
- (3) 前記シルセスキオキサン成分(A1)は、1500～20000の重量平均分子量を有していること、
- (4) 前記2官能ラジカル重合性单量体(A2)が、前記一般式(1)における $a+b$ の平均値が6～30の長鎖2官能ラジカル重合性单量体(A2')を含むものであること、
- (5) 前記長鎖2官能ラジカル重合性单量体(A2')が、単独重合体のJスケールロックウェル硬度が40以下となる低硬度モノマーであること、
- (6) 前記フォトクロミック化合物(B)が、インデノ[2,1-f]ナフト[1,2-b]ピラン骨格を有する化合物であること、
- (7) 前記フォトクロミック化合物(B)を、前記ラジカル重合性成分(A)100質量部当り0.01～20質量部の量で含有していること、
- (8) 前記シルセスキオキサン成分(A1)を、前記2官能ラジカル重合性单量体(A2)100質量部当り、1～300質量部の量で含有していること、
- (9) さらに、光重合開始剤または熱重合開始剤を含有していることが好ましい。

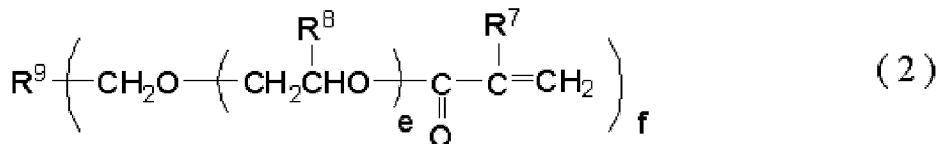
[0019] また、本発明のフォトクロミック組成物は、ラジカル重合成分(A)として、前記シルセスキオキサン成分(A1)及び前記2官能ラジカル重合性单量体(A2)には該当しない他のラジカル重合性单量体(A3)を含有してもよい。

このような他のラジカル重合性单量体(A3)は、一般に、前記2官能ラ

ジカル重合性单量体（A 2）100質量部当り1～300質量部の量で配合される。

[0020] 他のラジカル重合性单量体（A 3）としては、下記一般式（2）：

[化6]



式中、

R^7 及び R^8 は、水素原子又はメチル基であり、

R^9 は、炭素数1～10の有機基であり、

e は、0～3の数であり、

f は、3～6の整数である、

で示される多官能ラジカル重合性单量体であることが好ましい。

[0021] 本発明によればまた、上記フォトクロミック硬化性組成物からなるコーティング剤が提供される。

このコーティング剤においては、20～500cps (25°C) の粘度を有することが好ましい。

[0022] 本発明によれば、さらに、レンズ基材の面上に、上記コーティング剤を硬化させて得られるフォトクロミックコーティング層を有するフォトクロミックレンズ、並びに前記フォトクロミック硬化性組成物を硬化させて得られるフォトクロミック硬化体が提供される。

発明の効果

[0023] 本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、フォトクロミック化合物（B）と組み合わせるラジカル重合性成分（A）として、ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン成分（A 1）と特定の分子構造を有する2官能ラジカル重合性单量体（A 2）とが併用されていることが重要な特徴であり、このようなラジカル重合性成分（A 1）及び（A 2）の併用により、高硬度であり、しかもフォトクロミック性に優れた硬化物が形成されるのである。

従って、本発明のフォトクロミック硬化性組成物をコーティング剤として用いてレンズ基材の表面に形成されるフォトクロミックコーティング層は、レンズ裏面を研磨する工程やフレームの型に合わせて外周部の縁取りを行う工程などのレンズ加工工程での傷の発生を防止しうる十分な硬さを有し（耐傷性に優れている）、しかも、発色濃度が高く、退色速度が速く、繰り返し耐久性も高いといった優れたフォトクロミック特性を発揮する。

[0024] 本発明のフォトクロミック硬化性組成物が高硬度であり且つフォトクロミック性に優れた硬化物を形成する理由は、明確に解明されたわけではないが、本発明者等は次のように推定している

即ち、シルセスキオキサンは、T単位 ($R-SiO_{3/2}$) の連なりにより形成されているポリシロキサンであり、3次元的な連鎖構造を有している。従って、ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン成分 (A1) は、T単位中のRの少なくとも1個がラジカル重合性基であるシルセスキオキサンを含んでいるから、これを重合して得られる硬化物は、立体的な連鎖重合により、フォトクロミック化合物が光可逆反応を起こす“自由空間”を含んだものとなる。また、シルセスキオキサン成分は、分子中にケイ素原子を含んでおり、その成分を含む硬化物は高い硬度を示す。

一方、本発明で使用する特定の2官能ラジカル重合性单量体 (A2) は、グリコール鎖により、フォトクロミック化合物が光可逆反応を起こす柔軟な場を形成できる。2官能ラジカル重合性单量体 (A2) のうち、比較的グリコール鎖が長いもの（長鎖2官能ラジカル重合性单量体 (A2')）は、より一層柔軟な場を形成できる。さらに、2官能ラジカル重合性单量体 (A2) は、前記シルセスキオキサン成分と混合した場合、得られる組成物の粘度を調整することも可能である。

従って、シルセスキオキサン成分 (A1)、2官能ラジカル重合性单量体 (A2) 及びフォトクロミック化合物 (B) を含む本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合してなる硬化物では、シルセスキオキサン成分 (A1) 及び2官能ラジカル重合性单量体 (A2) より形成される自由空間及び柔

軟な場にフォトクロミック化合物（B）が存在するものと考えられる。その結果、硬化物の硬度が高いにもかかわらず、光可逆反応に十分なフォトクロミック化合物分子の自由度が確保され、高い発色濃度、速い退色速度などの優れたフォトクロミック性が得られるものと考えられるのである。

[0025] このように、本発明によれば、高硬度とフォトクロミック特性という両立が困難であった2つの特性を兼ね備えた硬化物を得ることができる。

このような特性を有する本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、フォトクロミックコーティング剤として極めて有用であり、コーティング法によるフォトクロミックレンズの製造に使用されるが、練り込み法によるフォトクロミックレンズの作製に使用される硬化性組成物としても、好適に使用される。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、ラジカル重合性成分（A）及びフォトクロミック化合物（B）を必須成分として含み、さらに、必要により、それ自体公知の配合剤を含む。

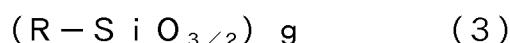
<ラジカル重合性成分（A）>

ラジカル重合性成分（A）としては、シルセスキオキサン成分（A1）及び2官能ラジカル重合性单量体（A2）が組み合わせで使用されるが、さらに、これらのラジカル重合性成分（A1）及び（A2）には該当しない他のラジカル重合性单量体（A3）も適宜使用される。

[0027] （A1）シルセスキオキサン成分；

本発明においてラジカル重合性成分として使用するシルセスキオキサン成分（A1）は、ラジカル重合性基を少なくとも1個有するシルセスキオキサンを含有している。

[0028] 即ち、シルセスキオキサンは、先にも述べたとおり、基本構成単位がT単位であるポリシロキサンであり、下記組成式（3）；



で表される。

組成式（3）中、 g は重合度を示す数であり、一般に 4 ~ 100 の範囲の数である。

また、R は、ケイ素原子に結合している置換基を示す。

[0029] 本発明で用いるシルセスキオキサン成分（A1）（以下、ラジカル重合性シルセスキオキサン成分と呼ぶことがある）は、上記のような基本組成式（3）で表されるオルガノポリシロキサンからなるものであるが、少なくとも上記の基 R の一つがラジカル重合性基であるシルセスキオキサン分子を含有している。

[0030] 上記のラジカル重合性基の例としては、（メタ）アクリロキシプロピル基、（3-(メタ)アクリロキシプロピル）ジメチルシロキシ基等の（メタ）アクリル基を有する基；アリルプロピル基、アリルプロピルジメチルシロキシ基等のアリル基を有する基；ビニルプロピル基、ビニルオクチル基、ビニルジメチルシロキシ基等のビニル基を有する基；（4-シクロヘキセニル）エチルジメチルシロキシ基等のシクロヘキセニル基を有する基；等であり、特に高硬度の硬化物を形成し得るという観点から（メタ）アクリル基を有する基が好適である。

また、上記のようなラジカル重合性基は、このシルセスキオキサン成分（A1）中に含まれる置換基 R の全個数の 10 ~ 100 %、さらに 30 ~ 100 %、特に 70 ~ 100 % の数で存在していることが、硬度及びフォトクロミック特性に優れた硬化物を得る上で望ましい。

[0031] また、前記組成式（3）中、分子中に複数（ g 個）存在する基 R は、互いに同一でも異なっていてもよく、さらに、ラジカル重合性基を少なくとも一つ有しているシルセスキオキサン分子を含んでいることを条件として、ラジカル重合性基以外の基であってよい。

このようなラジカル重合性基以外の基 R としては、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 6 のハロゲン化アルキル基、非置換のフェニル基、ハロゲン化フェニル基或いはヒドロキシル基を挙げることができる。

[0032] 炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。

炭素数3～8のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブロキシ基、sec-ブロキシ基、tert-ブロキシ基等が挙げられる。

炭素数1～6のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、ブロモメチル基等が挙げられる。

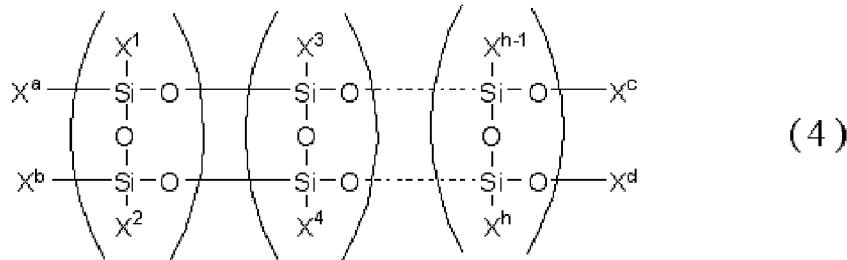
ハロゲン化フェニル基としては、4-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基等が挙げられる。

[0033] 上記のラジカル重合性シルセスキオキサン成分(A1)は、ラジカル重合性基が存在しているという条件を満足する限りにおいて、ラダー構造、ケージ構造、ランダム構造といった種々の構造を有するシルセスキオキサンを含んでいてよく、各種の構造のシルセスキオキサンが混ざり合っていてもよい。

本発明においては、特に硬化物中に自由空間を構築し、優れたフォトクロミック性を得ることができるという観点から、成分(A1)としては、ラダー構造及びケージ構造を有するシルセスキオキサンを含有していることが好ましく、ケージ構造を有するシルセスキオキサンを含んでいることが最も好ましい。

[0034] 尚、ラダー構造を有するシルセスキオキサンは、下記構造式(4)で表される。

[化7]



[0035] 上記の構造式（4）において、 $X^1 \sim X^h$ は、前述した組成式（3）における基Rに相当する基であり、これらの少なくとも1個が前述したラジカル重合性基であることが好ましい。

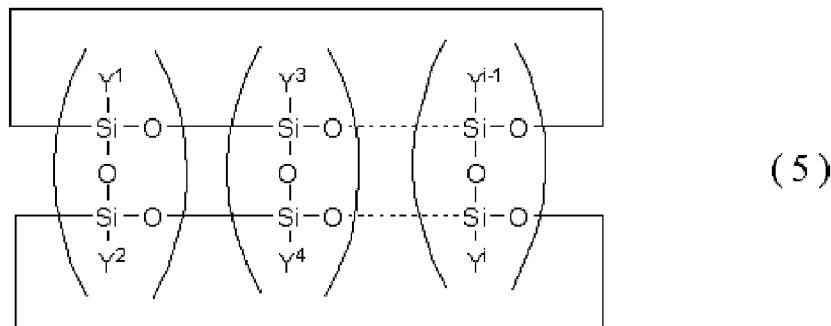
また、末端基 X^a 及び X^b は、ヒドロキシル基又は炭素原子数1～6のアルキル基であり、末端基 X^c 及び X^d は、水素原子又は炭素原子1～6のアルコキシ基である。

さらに、上記の構造式（4）中、 h は、前述した組成式（3）中の重合度 g に相当する数であり、一般に、4～100の範囲の数である。

例えば、前述したラジカル重合性シリセスキオキサン成分（A1）の全量が、このようなラダー構造を有するシリセスキオキサンであるとき、シリセスキオキサン1分子当りのラジカル重合性基の数は、平均して $(h + 4)$ 個の10～100%、さらに30～100%、特に70～100%の値となることが望ましい。

[0036] また、本発明において、最も好適なケージ構造を有するシリセスキオキサンは、下記構造式（5）で表される。

[化8]



[0037] 上記の構造式（5）において、 $Y^1 \sim Y^i$ は、前述した組成式（3）における基 R に相当する基であり、これらの少なくとも 1 個が前述したラジカル重合性基であることが好ましい。

かかる構造式（5）中、“i”は、前述した組成式（3）中の重合度 g に相当する数であり、かかる構造では、一般に、6～12 の範囲の数である。

例えば、前述したラジカル重合性シルセスキオキサン成分（A1）の全量が、このようなケージ構造を有するシルセスキオキサンであるとき、シルセスキオキサン 1 分子当りのラジカル重合性基の数は、平均して (i) 個の 10～100%、さらに 30～100%、特に 70～100% の値となることが望ましい。

[0038] また、上記ケージ状構造のシルセスキオキサンにおいては、 $S^i - O - S^i$ 結合の一部が欠落した構造（不完全ケージ型構造）となっていることもある。かかる不完全ケージ構造において、橋かけ部が欠落している部分のケイ素原子には、通常、OH 基が結合している。

[0039] 前記構造式（5）で表されるケージ構造のシルセスキオキサンにおいて、特に好適なものは、次のとおりである。

(a) 基本単位を T として、T8 で表される構造を有するもの。

即ち、 $i = 8$ であり、8 個の S^i 原子を角に持つ 6 面体構造のものである。

(b) 基本単位を T として、T10 で表される構造を有するもの。

即ち、 $i = 10$ であり、10 個の S^i 原子を角に持つ 7 面体構造のものである。

(c) 基本単位を T として、T12 で表される構造を有するもの。

即ち、 $i = 12$ であり、12 個の S^i 原子を角に持つ 8 面体構造のものである。

[0040] 即ち、上記のようなケージ構造を有するシルセスキオキサン (a) ~ (c) では、ラジカル重合性基（例えば、（メタ）アクリル基）が三次元的（立体的）に固定され易く、その結果、硬化物の硬度が高く、しかも硬化物中に

、発色濃度が高く、退色速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を確保するに十分な自由空間を確保できるものと考えられる。

[0041] また、上記のようなケージ構造を有するシルセスキオキサン（a）～（c）では、1分子当たりのラジカル重合性基の数が2～12であるものがより好適である。

尚、前記T8、T10及びT12において、ラジカル重合性基以外の基は、前記式（3）で説明した基である。

[0042] 本発明において、上述したケージ状構造のシルセスキオキサンは、成分（A1）の全量を100質量%としたとき、30質量%以上、特に40質量%以上の量で存在していることが好ましい。

[0043] また、本発明においては、得られるフォトクロミック硬化性組成物の重合収縮率を低くすることができるという観点から、シルセスキオキサン成分（A1）の重量平均分子量は1500～20000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が1500～20000の範囲であることにより、フォトクロミック硬化性組成物の重合収縮率が小さくなり、該組成物の粘度を低くすることができる。

重合収縮率は後述する方法で測定されるものであるが、一般的には重合収縮率は低いほど好ましい。眼鏡レンズ用途においては、重合収縮率は10%以下であることが好ましく、8%以下であることがさらに好ましい。重合収縮率が低い該硬化性組成物は、練り込み法、及びコーティング法によるフォトクロミックレンズの成形に適用できる。特に、コーティング法に適用した場合には、硬化膜（フォトクロミックコーティング層）を形成するときのレンズ基材の変形を効果的に低減できる。その結果、薄型レンズ、高屈折レンズのコーティングに本発明の硬化性組成物を好適に採用することができる。

また、シルセスキオキサン成分（A1）の重量平均分子量が1500～20000の範囲であることにより、フォトクロミック硬化性組成物の粘度を低くすることができる。その結果、作業性が向上し、コーティング剤として使用した場合、塗膜性を向上できる。

以上のことから、フォトクロミック硬化性組成物の重合収縮率及び粘度のことを考慮すると、シルセスキオキサン成分（A1）の重量平均分子量は、より好ましくは2000～10000の範囲である。

[0044] 上述したラジカル重合性シルセスキオキサン成分（A1）としては、公知の方法で製造された市販のものを使用することができる。

例えば、ケージ構造のシルセスキオキサンを含むラジカル重合性シルセスキオキサン成分としては、以下の市販品がある。

東亞合成（株）製AC-SQ TA-100：

ポリアクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン（重量平均分子量2100）

東亞合成（株）製MAC-SQ TM-100：

ポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン（重量平均分子量2500）

東亞合成（株）製Q-8：

オクタ[（3-メタクリロキシプロピル）ジメチルシロキシ]シルセスキオキサン

東亞合成（株）製Q-6：

オクタ[2-(ビニル)ジメチルシロキシ]シルセスキオキサン

[0045] 尚、シルセスキオキサンは、所定のシリル化合物を加水分解、縮合することにより製造することができる。例えば、引用文献（AppL Organometal. Chem. 2001年、p. 683-692参照）に記載の方法に従って高分子量シルセスキオキサンを製造することもできる。

また、本発明で用いられる高分子量シルセスキオキサン成分（A1）は、原料となるシリル化合物（例えば、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート）に対して、1～3当量の水、及び、触媒として水酸化ナトリウム等の塩基を混合して、0～40℃の温度で反応させることによっても製造できる。なお、反応時には、原料及び生成物を溶解する有機溶媒（例えば、アルコール類等）を使用することもできる。ただし、有機溶媒を使用する場合

、高分子量のシルセスキオキサン成分（A 1）を得るためにには、その使用量は原料に対して4倍量（v o l / w t）以下とすることが好ましい。このような方法で得られる高分子量シルセスキオキサン成分（A 1）は、ケージ状構造、ラダー状構造、ランダム構造および不完全ケージ型構造のシルセスキオキサンの混合物となる。

[0046] 本発明において、上述したラジカル重合性シルセスキオキサン成分（A 1）は、硬化性組成物の用途によっても異なるが、一般的には、以下に述べる2官能ラジカル重合性单量体（A 2）100質量部当り、1～300質量部の量で使用される。

特に硬化性組成物をフォトクロミックコーティング剤として使用する場合には、ラジカル重合性シルセスキオキサン成分（A 1）の使用量は、2官能ラジカル重合性单量体（A 2）100質量部当り1～250質量部、さらに1～150質量部、特に10～150質量部の量とすることが好ましい。

また、練り込み法によるフォトクロミックレンズの成形材料として使用する場合には、2官能ラジカル重合性单量体（A 2）100質量部当り1～150質量部、さらに5～100質量部、特に10～40質量部の量とすることが好ましい。

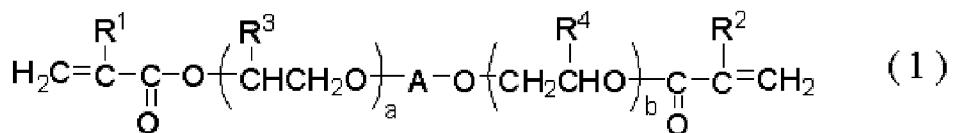
かかるシルセスキオキサン成分（A 1）の量が上記範囲よりも少ないと、その用途に適正な硬化物の硬度を確保することが困難となる。また、シルセスキオキサン成分（A 1）を必要以上に多量に使用すると、硬化性組成物の粘度が高くなり、特にフォトクロミックコーティング剤の用途では、均一な厚みの塗膜層（フォトクロミックコート層）を形成することが困難となってしまう。なお、硬化性組成物の粘度に関しては、後述する他のラジカル重合性单量体（A 3）を用いることで調整することが可能である。

また、シルセスキオキサン成分（A 1）を必要以上に多量に使用すると、用途にかかわらず、硬化物の酸素透過性が高くなり、フォトクロミック化合物の酸化劣化などにより、フォトクロミック特性の繰り返し耐久性が低下するという問題を生じることもある。

[0047] (A 2) 2官能ラジカル重合性单量体；

前述したラジカル重合性シルセスキオキサン成分 (A 1) と併用される2官能ラジカル重合性单量体 (A 2) は、下記一般式 (1) で表される。

[化9]



[0048] かかる一般式 (1) において、 $a + b$ の平均値が 2～30 であることを条件として、 a は、0～30 の数であり、 b は、0～30 の数である。

[0049] また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ、水素原子又はメチル基である。

[0050] さらに、 A は、炭素数が 1～20 であることを条件として、下記の群から選択される 2 倍の有機基である。

アルキレン基；

非置換のフェニレン基；

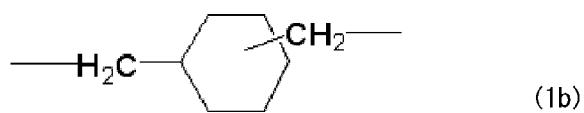
置換基としてハロゲン原子あるいは炭素数 1～4 のアルキル基を有するフェニレン基；及び、

下記式 (1a)、(1b) または (1c) で表される 2 倍の基；

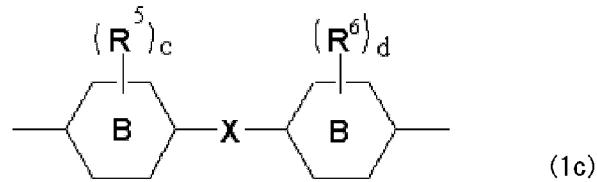
[化10]



[化11]



[化12]



式 (1c) 中、

R⁵ 及び R⁶ は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はハロゲン原子、

c 及び d は、0 ~ 4 の整数、

六員環 B は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環、

前記六員環 B がベンゼン環であるときには、X は、

-O-、-S-、-S(O)₂-、-C(O)-、-CH₂-、-CH=CH-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(C₆H₅)-または下記式 (1c-1) ;

[化13]



で示される 2 倍の基であり、

前記六員環 B が、シクロヘキサン環であるときは、X は、

-O-、-S-、-CH₂- または -C(CH₃)₂- で示される 2

価の基である。

[0051] 前記一般式 (1)において、2 倍の基 A は、炭素数が 1 ~ 20 の有機基であるが、該有機基中の前記アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ノニレン基が挙げられる。

また、置換基としてハロゲン原子あるいは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するフェニレン基としては、ジメチルフェニレン基、テトラメチルフェニレン基、ジブロモフェニレン基、テトラブロモフェニレン基等が挙げられる。

[0052] 本発明のフォトクロミック硬化性組成物をコーティング剤として使用する

場合、前記2官能ラジカル重合性单量体（A₂）は、一般式（1）におけるa+bの平均値が6～30である長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）を含むことが好ましい。長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）を使用することにより、硬化物中にフォトクロミック化合物が光可逆反応を起こす柔軟な場を形成することができる。このことは、フォトクロミック化合物（B）の配合割合が多く、薄膜である硬化物（フォトクロミックコート層）において、優れたフォトクロミック特性を発揮する上で重要となる。この効果をより顕著にするためには、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）は、一般式（1）におけるa+bの平均値が7～30となることが特に好ましい。

[0053] また、本発明において用いる長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）は、特に単独重合体のLスケールロックウェル硬度が40以下になる低硬度モノマーに属するものであることが、特に優れたフォトクロミック性を確保する上で好ましい。

尚、Lスケールロックウェル硬度とは、JIS-B7726に従って測定される硬度を意味し、単独重合体（单量体の90質量%以上が重合したもの）のLスケールロックウェル硬度が40以下となる低硬度モノマーは公知であり、例えば、本出願人の特許第4016119号に詳細に説明されている。

[0054] なお、本発明のフォトクロミック硬化性組成物をコーティング剤として使用する場合は、2官能ラジカル重合性单量体（A₂）として、前記長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）以外に、下記に詳述する短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2''}）を含むこともできる。ただし、この場合、コーティング剤として優れた効果を発揮するためには、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）の平均分子量と質量、及び短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2''}）の平均分子量と質量とから求められる、2官能ラジカル重合性单量体（A₂）のa+bの平均値も6～30となることが好ましく、7～30であることが特に好ましい。そのため、コーティング剤として使用

する場合、2官能ラジカル重合性单量体（A₂）は、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）のみであってもよい。

[0055] 本発明において好適に使用される長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）の例としては、例えば、以下の单量体を例示することができる。

ポリエチレングリコールジメタクリレート（平均分子量536）

（エチレングリコール鎖の平均鎖長：9（a+bの平均値8、Aがエチレン基））

ポリエチレングリコールジメタクリレート（平均分子量736）

（エチレングリコール鎖の平均鎖長：14（a+bの平均値13、Aがエチレン基））

ポリエチレングリコールジメタクリレート（平均分子量1136）

（エチレングリコール鎖の平均鎖長：23（a+bの平均値22、Aがエチレン基））

ポリプロピレングリコールジメタクリレート（平均分子量662）

（プロピレングリコール鎖の平均鎖長：9（a+bの平均値8、Aがプロピレン基））

ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量508）

（エチレングリコール鎖の平均鎖長：9（a+bの平均値8、Aがエチレン基））

ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量708）

（エチレングリコール鎖の平均鎖長：14（a+bの平均値13、Aがエチレン基））

ポリプロピレングリコールジアクリレート（平均分子量536）

（プロピレングリコール鎖の平均鎖長：7（a+bの平均値6、Aがプロピレン基））

ポリプロピレングリコールジアクリレート（平均分子量808）

（プロピレングリコール鎖の平均鎖長：12（a+bの平均値11、Aがフロヒ[®]レン基））

2, 2-ビス [4-メタクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 10)$;

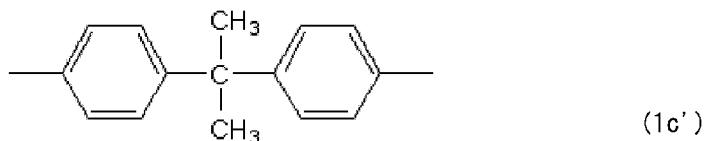
2, 2-ビス [4-メタクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 20)$;

2, 2-ビス [4-メタクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 30)$;

2, 2-ビス [4-アクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 10)$;

[0056] また、上記で例示した単量体の中でも、一般式 (1) 中の 2 倍の有機基 A が下記式 (1c') ;

[化14]



であるもの、および、2 倍の基 A がエチレン基、プロピレン基、ブチレン基であるものは、高い発色濃度を確保することができ、フォトクロミックコーティング剤としての用途に好適であり、さらに、練り込み法によるフォトクロミックレンズの成形材料としても好適である。

[0057] このような単量体の例は、以下のとおりである。

2, 2-ビス [4-アクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 10)$;

2, 2-ビス [4-メタクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 10)$;

2, 2-ビス [4-メタクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 20)$;

2, 2-ビス [4-メタクリロキシ (ポリエトキシ) フェニル] プロパン
 $(a + b = 30)$;

ポリエチレングリコールジメタクリレート (平均分子量 536)

(エチレングリコール鎖の平均鎖長：9 ($a + b$ の平均値8、Aがエチレン基))

ポリエチレングリコールジメタクリレート(平均分子量736)

(エチレングリコール鎖の平均鎖長：14 ($a + b$ の平均値13、Aがエチレン基))

ポリプロピレングリコールジメタクリレート(平均分子量662)

(プロピレングリコール鎖の平均鎖長：9 ($a + b$ の平均値8、Aがプロピレン基))

ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量508)

(エチレングリコール鎖の平均鎖長：9 ($a + b$ の平均値8、Aがエチレン基))

ポリプロピレングリコールジアクリレート(平均分子量536)

(プロピレングリコール鎖の平均鎖長：7 ($a + b$ の平均値6、Aがプロピレン基))

[0058] 以上のような長鎖2官能ラジカル重合性单量体(A_{2'})は単独で使用することもできるし、2種類以上のものを混合して使用することもできる。混合して使用した場合、合計質量を2官能ラジカル重合性单量体(A₂)の基準質量とすればよい。

[0059] また、本発明において、2官能ラジカル重合性单量体(A₂)のうち前記長鎖2官能ラジカル重合性单量体(A_{2'})以外のものとして、前記一般式(1)において $a + b$ の平均値が6未満である短鎖2官能ラジカル重合性单量体(A_{2''})が挙げられる。このような短鎖2官能ラジカル重合性单量体(A_{2''})としては、以下のものが挙げられる。

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；

トリプロピレングリコールジメタクリレート；

テトラプロピ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アクリレート；

テトラエチレングリコールジアクリレート；
 トリプロピレングリコールジアクリレート；
 テトラプロピレングリコールジアクリレート；
 2, 2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン
 ($a + b = 2, 3$)；
 2, 2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン
 ($a + b = 2, 6$)；
 2, 2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン
 ($a + b = 4$)；
 エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート
 ($a + b = 4$)；
 2, 2-ビス[4-アクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン
 ($a + b = 3$)；
 2, 2-ビス[4-アクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン
 ($a + b = 4$)

[0060] 以上のような $a + b$ が 6 未満、好ましくは 4 以下となる短鎖 2 官能ラジカル重合性单量体 (A_2'') は、練り込み法の用途に好適に使用できる。この場合、前記長鎖 2 官能ラジカル重合性单量体 (A_2') と短鎖 2 官能ラジカル重合性单量体 (A_2'') との混合物を使用することが好ましい。この作用効果は明らかではないが、長鎖 2 官能ラジカル重合性单量体 (A_2') で硬化物中にフォトクロミック化合物が光可逆反応を起こす柔軟な場を形成し、短鎖 2 官能ラジカル重合性单量体 (A_2'') で成形性を確保するものと考えている。

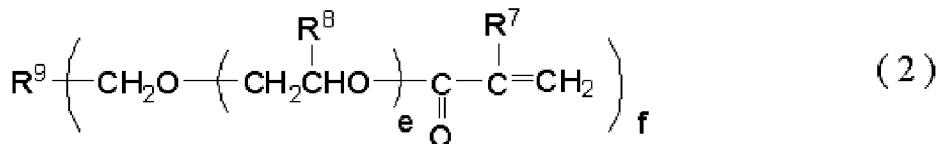
[0061] 練り込み法においては、フォトクロミック化合物（B）の配合割合が少なくてよいが、その反面、注型に適した粘度を確保することが必要となる。そのため、硬化体が優れたフォトクロミック特性を有し、かつ成形性を高め、脈理の発生を有效地に防止するためには、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）と短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2''}）との混合物を使用することが好ましい。中でも、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）と短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2''}）との質量比 { (A_{2'}) / (A_{2''}) } が0.01～1である混合物が好ましく、さらに、0.1～0.3である混合物が好ましい。さらに、上記効果がより一層發揮されるためには、この混合物において、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）の平均分子量と質量、及び、短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2''}）の平均分子量と質量から求められる、混合物のa+bの平均値が2.5～5.0となることが好ましく、さらに3.0～4.5となることが好ましい。なお、一般式（1）におけるAがエチレン基またはプロピレン基の場合、このAが形成するエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基は、前記a+bの平均値には含まない。また、該混合物を使用した場合、2官能ラジカル重合性单量体（A₂）の基準質量は、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2'}）と短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A_{2''}）との合計質量である。

[0062] (A₃) 他のラジカル重合性单量体；

本発明においては、上述したラジカル重合性シルセスキオキサン成分（A₁）及び2官能ラジカル重合性单量体（A₂）以外のラジカル重合性单量体（A₃）を使用することもでき、このようなラジカル重合性单量体（A₃）を組み合わせることにより、フォトクロミック性を損なうことなく、硬化物の硬度をさらに向上させることができる。即ち、このような他のラジカル重合性单量体（A₃）の使用は、フォトクロミックコーティング層を有するフォトクロミックレンズの作製に有利であり、このようなフォトクロミックレンズの加工性を向上させる上で極めて有利である。

[0063] このような他のラジカル重合性单量体（A3）として最も好適なものとしては、下記一般式（2）で示される多官能ラジカル重合性单量体を挙げることができる。

[化15]



式中、

R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、

R^9 は、炭素数 1 ~ 10 である 3 ~ 6 倍の有機基であり、

e は、平均値で 0 ~ 3 の数であり、

f は、3 ~ 6 の整数である。

[0064] 上記一般式（2）で示される多官能ラジカル重合性单量体は、得られるフォトクロミック硬化体の硬度を高めるばかりか、さらにフォトクロミック特性、特に発色濃度と退色速度を改善する上で効果的である。特に、フォトクロミックコーティング剤としての用途や練り込み法によるフォトクロミックレンズの成形材料としての用途には、他のラジカル重合性单量体（A3）として、かかる一般式（2）の多官能ラジカル重合性单量体を用いることが好ましい。

[0065] 上記一般式（2）で表される多官能ラジカル重合性单量体の例としては、例えば以下のものを例示することができ、これらの多官能ラジカル重合性单量体は、単独或いは 2 種以上の組み合わせで使用することができる。

トリメチロールプロパントリメタクリレート

トリメチロールプロパントリアクリレート

テトラメチロールメタントリメタクリレート

テトラメチロールメタントリアクリレート

テトラメチロールメタンテトラメタクリレート

テトラメチロールメタンテラアクリレート

トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート
トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート
ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート
ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート
(メタ) アクリル基を4個有するポリエステルオリゴマー
(メタ) アクリル基を6個有するポリエステルオリゴマー
(メタ) アクリル基を4個有するポリウレタンオリゴマー
(メタ) アクリル基を6個有するポリウレタンオリゴマー

これらの中でも、特にトリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

[0066] また、他の単量体(A3)としては、分子中にウレタン結合を有するラジカル重合性単量体、例えばウレタン(メタ)アクリレートも好適に使用することができる。

ウレタン(メタ)アクリレートは、ジイソシアネートとポリオールとの反応により得られるウレタンプレポリマーに、OH基含有(メタ)アクリレートとを反応させることにより合成される重合体であり、特に硬化物の耐光性が良好であり、光照射による黄変が防止されるという観点から、分子中にベンゼン環等の芳香環を有していない脂肪族系のものが好ましい。

[0067] 例えば上記の脂肪族系のウレタン(メタ)アクリレートにおいて、ウレタンプレポリマーの製造に用いるジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソプロピリデンビス-4-シクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート又はメチルシクロヘキサンジイソシアネート等が使用される。

また、ジイソシアネートに反応させるポリオールは、高分子量のものと低分子量のものとに大別される。この内、高分子量ポリオールとしては、繰り返し単位として炭素数2~6のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、ブ

ロピレンオキシド、ヘキサメチレンオキシドなど) を有するポリアルキレングリコール; ポリカプロラクトンジオール等のポリエステルジオール; ポリカーボネートジオール; ポリブタジエンジオール; 等を挙げることができる。また、低分子量のポリオール類としては、ペンタエリスリトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を例示することができる。

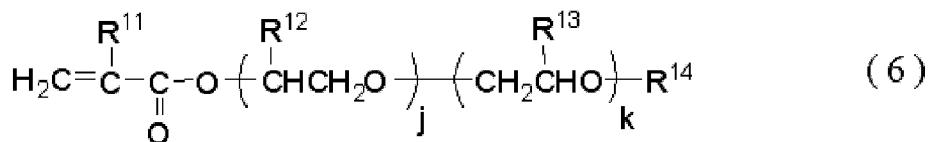
さらに、ウレタンポリマーに反応させるOH基含有(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートや、アルキレンオキシド鎖を介してOH基が(メタ)アクリロイル基に連なっている(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。

このようなウレタン(メタ)アクリレートは、何れも単独或いは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0068] 上記のような脂肪族系ウレタン(メタ)アクリレートは、フォトクロミック硬化性組成物に、コーティング剤として好適な粘度を付与するという観点から、分子量が400以上20,000未満であることが好適である。

[0069] さらに、他のラジカル重合性单量体(A3)として、下記一般式(6)で表される单官能ラジカル重合性单量体を用いて、硬化性組成物の粘度等の物性を調整することもできる。

[化16]



[0070] 上記の一般式(6)中、jは0~25の数であり、kは0~25の数であり、j+kの値が、平均して0~25、特に0~15の範囲にあることが好

ましい。

[0071] また、一般式（6）において、R¹¹、R¹²及びR¹³は、それぞれ、水素原子又はメチル基である。

さらに、R¹⁴は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基またはグリシジル基である。

上記の基R¹⁴において、フェニル基及びナフチル基は、それぞれ、炭素数1～20のアルキル基を置換基として有していてもよい。

[0072] かかる一般式（6）で示される単官能ラジカル重合性单量体の好適例としては、以下のものを例示することができ、これらは、単独或いは2種以上の組み合わせで使用することができる。

メトキシジエチレングリコールメタクリレート；

メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート；

イソステアリルメタクリレート；

イソボルニルメタクリレート；

フェノキシエチレングリコールメタクリレート；

フェノキシエチルアクリレート；

フェノキシジエチレングリコールアクリレート；

ナフトキシエチレングリコールアクリレート；

イソステアリルアクリレート；

イソボルニルアクリレート；

グリシジルメタクリレート；

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート

（エチレングリコール鎖の平均鎖長（j+k）：9、平均分子量：468）；

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート

（エチレングリコール鎖の平均鎖長（j+k）：23、平均分子量：1068）；

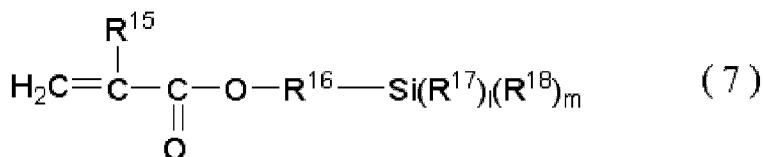
フェノキシポリエチレングリコールアクリレート

(エチレングリコール鎖の平均鎖長 (j + k) : 6、平均分子量 : 412)

[0073] また、上記の中でも一般式(6)中の基R¹⁴がグリシジル基であるもの（例えばグリシジルメタクリレート）は、フォトクロミック特性の繰り返し耐久性の向上に有利であり、フォトクロミックコーティング剤及び練り込み法によるフォトクロミックレンズの成形材料の何れに硬化性組成物を用いた場合にも、優れたフォトクロミック性を確保することができる。

[0074] さらに、本発明においては、下記一般式(7)で表されるシラン系单官能ラジカル重合体の1種または2種以上を、得られる硬化体においてハードコート膜の密着性を確保することを目的として使用することもできる。

[化17]



[0075] 前記一般式(7)において、l + m = 3であることを条件として、lは1～3の整数であり、mは0～2の整数である。

また、R¹⁵は、水素原子又はメチル基である。

R¹⁶は、炭素数1～10のアルキレン基、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基等である。

R¹⁷は、炭素数1～6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等である。

R¹⁸は、炭素数1～6のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等である。

[0076] このようなシラン系单官能ラジカル重合性单量体の具体例としては、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0077] さらに、下記のようなアルカンジオールジ（メタ）アクリレートも使用することができる。

1, 3-ブタンジオールジメタクリレート；
1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート；
1, 9-ノナンジオールジメタクリレート；
1, 10-デカンジオールジメタクリレート；
ネオペンチルグリコールジメタクリレート；
トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート；
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート；
1, 9-ノナンジオールジアクリレート；
1, 10-デカンジオールジアクリレート；
ネオペンチルグリコールジアクリレート；
トリシクロデカンジメタノールジアクリレート；

[0078] さらに、ビニル系ラジカル重合性单量体、例えば、スチレン、 α メチルスチレン、 α メチルスチレンダイマー、ジビニルベンゼン等も、他のラジカル重合性单量体（A 3）として、特に熱重合時の重合速度を調整することを目的として使用することができる。

[0079] このように、本発明においては、他のラジカル重合性单量体（A 3）として、一般式（2）で示される多官能ラジカル重合性单量体、ウレタン（メタ）アクリレート、一般式（6）の单官能ラジカル重合性单量体、一般式（7）のシラン系单官能ラジカル重合性单量体、アルカンジオールジ（メタ）アクリレート及びビニル系ラジカル重合性单量体を、それぞれ、単独或いは組み合わせで使用することにより、硬化物の硬度やフォトクロミック特性をさらに向上させ、或いはフォトクロミック硬化性組成物の粘度等の物性を適宜の範囲に調整することができる。

[0080] 上述した他のラジカル重合性单量体（A 3）は、一般に、前述したラジカル重合性シルセスキオキサン成分（A 1）と2官能ラジカル重合性单量体（A 2）との組み合わせにより達成されるフォトクロミック特性が損なわれな

い程度の量で使用されるべきであり、フォトクロミック硬化性組成物の用途によっても異なるが、通常、2官能ラジカル重合性单量体（A2）100質量部当り、1～300質量部の範囲で、用途に応じた量で使用するのがよい。

[0081] 例えばフォトクロミック硬化性組成物をフォトクロミックコーティング剤として使用する場合、配合割合に対するシルセスキオキサン成分（A1）の添加効果をより顕著にするためには、2官能ラジカル重合性单量体（A2）100質量部当り、1～250質量部の量で上述した他のラジカル重合性单量体（A3）を使用するのが好ましく、さらに好ましくは、他のラジカル重合性单量体（A3）の使用量は1～200質量部、特に好ましくは1～100質量部とするのがよい。なお、この場合、2官能ラジカル重合性单量体（A2）は、前記長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A2'）を使用することが好ましい。

[0082] また、練り込み法によるフォトクロミックレンズの成形材料として硬化性組成物を使用する場合には、他のラジカル重合性单量体（A3）の使用量は、1～100質量部、好ましくは2～50質量部、最も好ましくは3～30質量部とするのがよい。これにより、成形されるレンズの強度を高め、例えば注型に適した粘度を確保することができるばかりか、成形性も高められ、脈理の発生も有効に防止することができる。なお、この場合、2官能ラジカル重合性单量体（A2）は、長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A2'）と短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A2''）との前記混合物を使用することが好ましい。

[0083] <フォトクロミック化合物（B）>

上述したラジカル重合成分（A）と組み合わせるフォトクロミック化合物としては、フルギド化合物、スピロオキサジン化合物及びクロメン化合物が代表的であるが、本発明においては、これら公知のフォトクロミック化合物の何れも使用することができる。

例えば、フルギド化合物としては、これに限定されるものではないが、米

国特許第4, 882, 438、米国特許第4, 960, 678、米国特許第5, 130, 058等に挙げられているものを使用することができる。

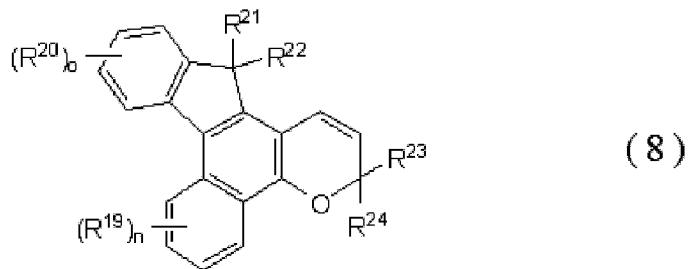
また、スピロオキサジン化合物としては、やはりこれに限定されるものではないが、特開2006-335024号、特開2010-59288号、特開2010-59289号等に開示されているものを使用することができる。

さらに、クロメン化合物も特に制限されないが、本出願人がこれまで提案してきたもの、例えば、米国特許第5, 106, 998、特開2001-14775号、特開2001-031670号、特開2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-347346号、特開2000-344762号、特開2000-344761号、特開2000-327676号、特開2000-327675号、特開2000-256347号、特開2000-229976号、特開2000-229975号、特開2000-229974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219687号、特開2000-219686号、特開2000-219685号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平10-298176号、特開平09-218301号、特開平09-124645号、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号等に開示されたクロメン化合物が好適に使用される。

[0084] 本発明においては、上述したフォトクロミック化合物の中でも、フォトクロミック可逆反応の繰り返し耐久性が優れているばかりか、フォトクロミックの発色濃度が高く且つ退色速度も速いという点で、クロメン化合物が好適に使用される。

また、クロメン化合物の中でも、インデノ[2, 1-f]ナフト[1, 2-b]ピラン骨格を有するもの、例えば、下記一般式(8)で表されるクロメン化合物が最も好適である。

[0085] [化18]



式中、 n は 0 ~ 4 の整数であり、

\circ は 0 ~ 4 の整数であり、

$R^{19} \sim R^{24}$ は置換基である。

[0086] 即ち、インデノ[2, 1-f]ナフト[1, 2-b]ピラン骨格を有するものは、優れたフォトクロミック特性（発色濃度や退色速度）を示すのであるが、特に高硬度の硬化物中に存在しているときには、その優れた性能を十分に発揮し得なかったのである。しかるに、本発明にしたがい、これを前述したラジカル重合成分（A）と組み合わせたときには、形成される硬化物が高い硬度を示すにもかかわらず、その優れたフォトクロミック特性を十分に発揮することが可能となり、例えばかかる硬化物の上に、ハードコーティングのような硬質の層が形成された場合にも、その優れたフォトクロミック特性は損なわれない。

尚、前記一般式（8）における $R^{19} \sim R^{24}$ の各基は、次のとおりである。

[0087] （基 R^{19} 及び基 R^{20} ）

基 R^{19} 及び基 R^{20} は、ヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、窒素原子を含み該窒素原子がベンゼン環の炭素原子と直接結合する複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アラルキル基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルチオ基またはアリールチオ基である。

また、 n 或いは “ \circ ” が 2 以上の数であり、基 R^{19} 或いは基 R^{20} が互いに隣接する位置に存在している場合、かかる基 R^{19} 或いは基 R^{20} は、互いに結

合して、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から選ばれる1～3個のヘテロ原子と1～8個の炭素原子からなる基（例えばメチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、アミノメチレンオキシ基、チオメチレンオキシ基）を形成してもよい。この時、前記の窒素原子及び炭素原子は、炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよい。 n 或いは“ \circ ”が2以上の数であるとき、複数の基R¹⁹或いは基R²⁰は、互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0088] 上記のアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が好適である。

ハロアルキル基が有するハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましく、ハロアルキル基の炭素数は1～6であることが好ましい。例えば、好適なハロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、ブロモメチル基等を挙げることができる。

シクロアルキル基としては、炭素数3～8のもの、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数1～6のもの、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が好ましい。

[0089] また、アミノ基は、非置換のもの(-NH₂)に限定されず、窒素原子に結合している1つまたは2つの水素原子が置換されているものであってもよい。かかるアミノ基が有していてよい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数4～12のヘテロアリール基等が挙げられる。

上記のアルキル基、アルコキシ基及びシクロアルキル基としては、それぞれ、上記で例示したものと同様の基を挙げることができる。前記アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等を挙げができる。前記ヘテロアリール基としては、チエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾピロリニル基等を挙げができる。

本発明において、基R¹⁹及び基R²⁰として好適なアミノ基としては、非置換のアミノ基に加え、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基等を挙げることできる。

[0090] また、複素環は、窒素原子を含み該窒素原子がベンゼン環の炭素原子と直接結合しているものであり、好適なものとしては、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、インドリニル基等を挙げができる。

また、該複素環基は、炭素数1～6のアルキル基（例えばメチル基）を置換基として有してもよい。このような置換基を有する複素環基としては、2, 6-ジメチルモルホリノ基、2, 6-ジメチルピペリジノ基、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノ基等を挙げができる。

[0091] アルキルカルボニル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基等が好適である。

アルコキカルボニル基としては、メトキカルボニル基、エトキカルボニル基等が好適である。

基R¹⁹及び基R²⁰としてのハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子の何れであってもよい。

アラルキル基としては、炭素数7～11のもの、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、ナフチルメチル基等が好適である。

アリール基としては、炭素数6～14のもの、例えば、フェニル基、1-

ナフチル基、2-ナフチル基等が好適である。

アリールオキシ基としては、炭素数6～14のもの、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等が好ましい。

アルキルチオ基としては、炭素数1～6のもの、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基等が好ましい。

アリールチオ基としては、炭素数6～14のもの、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基等が好ましい。

なお、アラルキル基、アリール基、アリールオキシ基及びアリールチオ基においては、ベンゼン環もしくはナフタレン環等の1～13個の水素原子、特に好ましくは1～4個の水素原子が、前記のヒドロキシル基、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、ヒドロキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子で置換されていてよい。

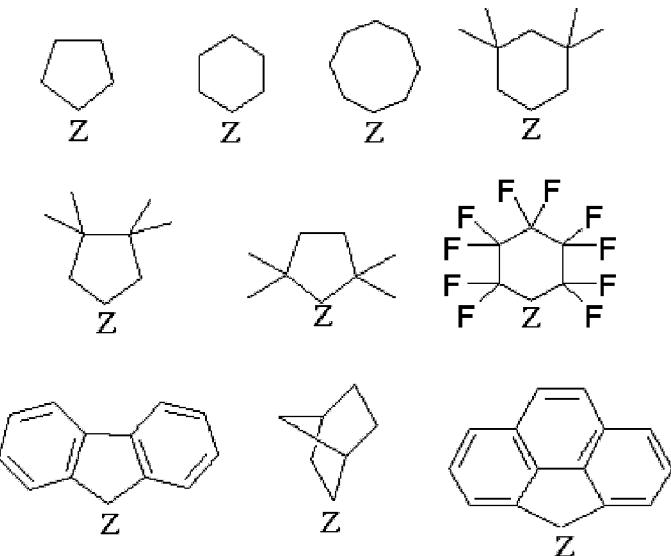
[0092] (基R²¹及び基R²²)

一般式(8)において、基R²¹及びR²²は、水素原子、或いは、前記基R¹⁹及び基R²⁰と同じ基であってよい。この場合、複素環は、窒素原子を含み且つ該窒素原子がインデン環の炭素原子と直接結合しているものとなる。

また、R²¹及びR²²は、互いに一緒にになってインデン環の炭素原子と共に環を構成していてよい。このような環としては、環構成原子の数が3～20である脂肪族環、該脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環、環構成原子数が3～20である複素環、又は該複素環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環を挙げることができる。特に好適な環は、下記式に示す。式中のZが示す位置が、基R²¹及び基R²²が結合しているインデン環の炭素原子に相当する。

[0093]

[化19]

[0094] (基R²³及び基R²⁴)

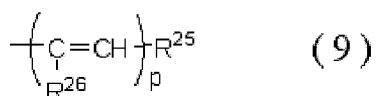
一般式(8)において、基R²³及びR²⁴は、アリール基、ヘテロアリール基、アルキル基である。

上記のアリール基及びアルキル基としては、基R¹⁹に関して例示したアリール基と同じものを挙げることができる。

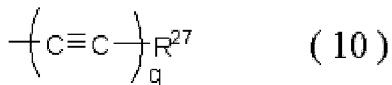
上記のヘテロアリール基としては、炭素数4～12のもの、例えば、チエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾピロリニル基等が好ましい。また、このようなヘテロアリール基においては、1～7個、特に1～4個の水素原子が置換されていてもよく、このような置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数3～8のシクロアルキル基又はハロゲン原子を挙げができる。これらの置換基は、基R¹⁹に関して例示したものと同じであってよい。

[0095] また、一般式(8)中の基R²³及びR²⁴は、下記式(9)または(10)で表される基であってもよい。

[化20]



[化21]



上記式中、

p 及び q は、それぞれ 1 ~ 3 の整数であり（原料の入手のし易さから通常は 1）、

R^{25} は、アリール基又はヘテロアリール基であり、

R^{26} は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子であり、

R^{27} は、アリール基又はヘテロアリール基である。

[0096] 上記の基 R^{25} ~ R^{27} におけるアリール基、ヘテロアリール基及びアルキル基は、上記の基 R^{23} 及び R^{24} に関して例示したものと同じである。

またハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子の何れであってもよい。

[0097] さらに、一般式 (8) 中の基 R^{23} 及び R^{24} は、互いに結合して脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

[0098] 特に、優れたフォトクロミック特性を発揮するためには、上記基 R^{23} 及び R^{24} の少なくとも一方、好ましくは両方の基がアリール基又はヘテロアリール基、特に下記 (a) ~ (d) のアリール基又はヘテロアリール基であることが好ましい。

[0099] (a) アルキル基もしくはアルコキシ基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基。

(b) アミノ基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基。

(c) 複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基であって、該複素環基は窒素原子をヘテロ原子として有し、且つ、該窒素原子が直接アリール基又はヘテロアリール基と結合しているもの。

(d) 前記 (c) における複素環基に、芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基。

[0100] なお、上記（a）～（d）のアリール基において、置換基の位置は特に限定されず、その総数も特に限定されるものではない。但し、優れたフォトクロミック特性を発揮するためには、置換位置は、アリール基がフェニル基であるときは3位又は4位であることが好ましい。また、その際の置換基の数は、1～2であることが好ましい。

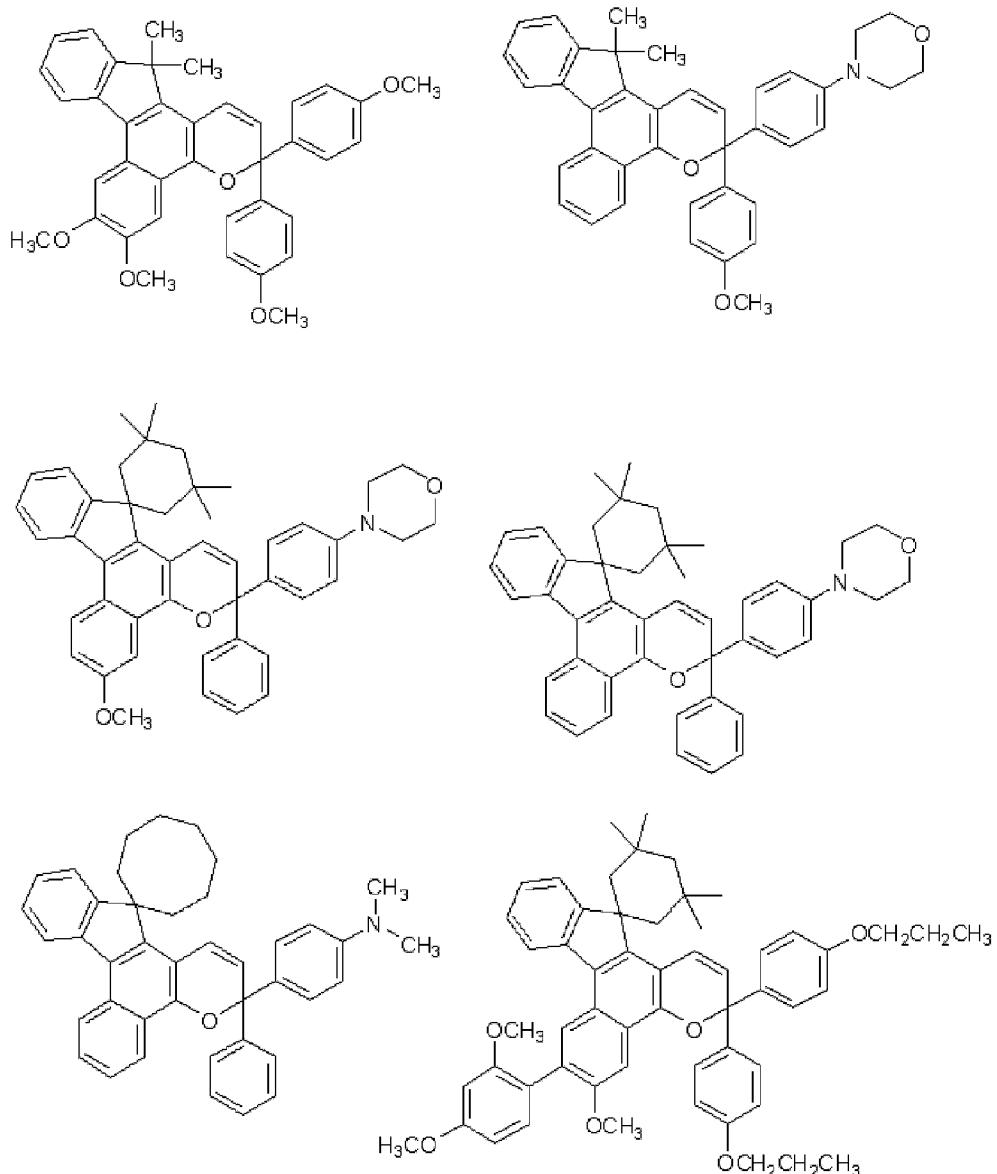
このような好適なアリール基としては、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-, 4-ジメトキシフェニル基、4-n-プロポキシフェニル基、4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ)フェニル基、4-モルホリノフェニル基、4-ピペリジノフェニル基、3-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-(2, 6-ジメチルピペリジノ)フェニル基等を挙げることができる。

[0101] 前記（a）～（d）のヘテロアリール基において、置換基の位置は特に限定されない。また、置換基の総数も特に限定されないが、1であることが好ましい。好適なヘテロアリール基としては、4-メトキシチエニル基、4-(N, N-ジメチルアミノ)チエニル基、4-メチルフリル基、4-(N, N-ジエチルアミノ)フリル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ)チエニル基、4-モルホリノピロリニル基、6-ピペリジノベンゾチエニル基、6-(N, N-ジメチルアミノ)ベンゾフラニル基等を挙げることができる。

[0102] 上述した一般式（8）で表されるクロメン化合物において、特に優れたフォトクロミック性を示し、本発明に最も好適に使用されるものは、以下のとおりである。

[0103]

[化22]



[0104] 上述した各種のフォトクロミック化合物は、色調調整等の観点から、適宜、2種類以上を前述したラジカル重合性成分（A）と混合することができる。

[0105] 本発明のフォトクロミック硬化性組成物において、フォトクロミック化合物（B）の配合量は、用途に応じて適宜決定すればよいが、一般に、このフォトクロミック硬化性組成物をフォトクロミック眼鏡レンズに使用する場合には、ラジカル重合性成分（A）100質量部当たり0.01～20質量部の量とすることが好ましい。

[0106] また、フォトクロミックコーティング剤として使用してフォトクロミック眼鏡レンズを作成する場合には、硬化体の屈折率が当該眼鏡レンズの屈折率とほぼ等しくなるように、ラジカル重合性成分（A）100質量部当り0.05～20質量部、さらに好ましくは、0.1～15質量部とすることがより好ましい。更に、形成されるフォトクロミックコーティング層の厚みに応じて、このフォトクロミック化合物（B）の配合量を変えることもでき、該コーティング層の厚みが10～30μmのときは、ラジカル重合性成分（A）100質量部当り5～15質量部の量が最適であり、該コーティング層の厚みが30～50μmのときには、ラジカル重合性成分（A）100質量部当り0.5～5質量部の量とすることが最適である。

[0107] <その他の成分>

本発明のフォトクロミック硬化組成物においては、一般に、その用途に応じて、上述した（A）及び（B）の成分以外にも、それ自体公知の各種の添加剤を配合することができる。

[0108] 例えば、重合硬化物を形成させるために、重合手段に応じて適宜のラジカル重合開始剤を配合することができる。このようなラジカル重合開始剤には、光重合開始剤及び熱重合開始剤がある。

[0109] 光重合開始剤は、紫外線等の光照射によりフォトクロミック硬化性組成物を重合硬化させるために使用されるものである。本発明の硬化性組成物をフォトクロミックコーティング剤として用いる場合においては、基材であるレンズ上で硬化性組成物が流動することのないよう比較的短い時間で硬化させること、さらにレンズの熱変形を防止することなどの理由から、光重合開始剤を添加して使用することが一般的である。

[0110] このような光重合開始剤としては、以下のものを例示することができる。

ベンゾイン

ベンゾインメチルエーテル

ベンゾインブチルエーテル

ベンゾフェノール

アエトフェノン 4, 4' -ジクロロベンゾフェノン
 ジエトキシアセトフェノン
 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
 ベンジルメチルケタール
 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン
 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン
 2-イソプロピルチオオキサントン
 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fosfinオキサイド
 ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルfosfinオキサイ
 ド
 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイ
 ド
 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)
)-ブタノン-1

[0111] 上述した光重合開始剤は、1種単独或いは2種以上の組み合わせで使用することができ、一般に、ラジカル重合性成分(A)100質量部当り0.001~5質量部の量で使用される。

[0112] また、熱重合開始剤は、加熱によりフォトクロミック硬化性組成物を重合硬化させるために使用されるものである。本発明の硬化性組成物を練り込み法によるフォトクロミックレンズの成形に用いる場合においては、熱重合オーブンによるマスプロダクションに適していることなどの理由から、熱重合開始剤を添加して使用することが一般的である。

[0113] このような熱重合開始剤の代表的なものとして、以下のものを挙げることができる。

ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、

デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；

t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；

ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルオキシカーボネート等のパーカーボネート類；

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物；

[0114] 上述した熱重合開始剤は、1種単独或いは2種以上の組み合わせで使用することができ、その使用量は、その種類や重合条件、ラジカル重合性成分(A)の組成や種類などによっても異なり、一概に規定できないが、一般には、ラジカル重合性成分(A)100質量部当り0.01~10質量部の範囲である。

[0115] また、本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、フォトクロミック化合物の繰り返し耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を配合することができる。

[0116] 界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、ラジカル重合性成分(A)への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。

好適なノニオン性界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用しても良い。界面活性剤の添加量は、ラジカル重合性成分(A)1

0.0質量部当り、0.1～2.0質量部の範囲が好ましく、この範囲内で、2種以上の界面活性剤を併用することもできる。

- [0117] また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤及び紫外線吸収剤は、所謂安定剤と呼ばれるものである。これらの安定剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等が好適であり、これら安定剤を併用することも可能である。このような安定剤の添加量は、ラジカル重合性成分（A）1.00質量部当たり0.001～2.0質量部の範囲が好ましい。

- [0118] また、本発明のフォトクロミック硬化性組成物をコーティング剤として使用する場合には、重合硬化に際してのフォトクロミック化合物の劣化防止、あるいはフォトクロミック特性の繰り返し耐久性向上などの観点より、ヒンダードアミン光安定剤及びヒンダードフェノール酸化防止剤が好適に使用される。

ヒンダードアミン光安定剤としては、特に限定されないが、特にフォトクロミック化合物の劣化防止の点で、ビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケートが好ましい。また、旭電化工業（株）により、アデカスタブルA-52、LA-62、LA-77、LA-82等の商品名で市販されているヒンダードアミン系光安定剤も好適に使用することができる。

ヒンダードフェノール酸化防止剤としては、特に制限されないが、フォトクロミック化合物の劣化防止の点で、下記のヒンダードフェノールが好適である。

チバ・スペチャルティ・ケミカルズ製ORGANOX245：
エチレンビス（オキシエチレン）ビス[3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トルイル]プロピオネート]
チバ・スペチャルティ・ケミカルズ製ORGANOX1076：
オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド

ロキシフェニル) プロピオネート

チバ・スペチャルティ・ケミカルズ製 IRGANOX 1010 :

ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-butyl-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]

[0119] コーティング剤として使用されるフォトクロミック硬化性組成物中に配合されるヒンダードアミン光安定剤やヒンダードフェノール酸化防止剤の配合量も、前述した安定剤の使用量の範囲内 (0.001~20質量部) であればよいが、特に好ましくは、ラジカル重合性成分 (A) 100質量部当り、0.1~10質量部、最も好ましくは1~10質量部の範囲であるのがよい。

[0120] また、本発明のフォトクロミック硬化性組成物中には、前述した各種の添加剤以外にも、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤などが配合されていてもよい。

[0121] このように、本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、前述したラジカル重合性成分 (A) やフォトクロミック化合物 (B) 以外に種々の添加剤を配合することができるが、これらの添加剤の配合量は、そのトータル量が必要以上に過剰とならず、フォトクロミック特性や硬化物の硬度が損なわれないように設定されなければならない。

[0122] <フォトクロミック硬化性組成物の調製>

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、各種のラジカル重合性成分 (A1~A3)、フォトクロミック化合物、及び適宜配合される各種添加剤などの所定量を秤取り混合することにより調製される。各成分の添加順序は特に限定されず、全ての成分を同時に添加してもよいし、ラジカル重合性成分のみを予め混合し、後述の如く重合させる直前にフォトクロミック化合物 (B) や他の添加剤を添加混合してもよい。

[0123] 尚、本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、光学材料のコーティング剤として使用する場合には、25°Cでの粘度が、好ましくは20~500cPs、より好ましくは50~300cPs、最も好ましくは60~200c

P s の範囲にあるがよい。この粘度範囲とすることにより、例えばレンズ基材上に形成するフォトクロミックコーティング層の厚さを比較的厚め（10～100 μm）とすることが容易となり、十分にフォトクロミック特性を発揮させることが可能となる。

このような粘度調整は、前述したラジカル重合性成分（A）として用いるラジカル重合性シルセスキオキサン成分（A1）や2官能ラジカル重合性单量体（A2）の分子量を適宜の範囲に選択したり、或いは他のラジカル重合性单量体（A3）の配合などにより行うことができる。

[0124] <フォトクロミック硬化物の形成>

本発明のフォトクロミック硬化性組成物からフォトクロミック硬化物を得る方法は、特に限定されず、用いるラジカル重合性单量体の種類、ラジカル重合開始剤の配合の有無やその種類に応じて、公知の重合方法を採用することができる。

例えば、ラジカル重合開始剤として熱重合開始剤が配合されている場合には、適宜の温度に加熱することにより重合硬化を行ってフォトクロミック硬化体を得ることができる。

また、ラジカル重合開始剤として光重合開始剤が配合されている場合には、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用等により重合硬化を行うことができる。

紫外線照射により重合を行う場合、光源としては、超高压水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク、殺菌灯、メタルハライドランプ、無電極ランプ等を用いることが出来る。

さらに、ラジカル重合開始剤が配合されていない場合には、電子線照射により重合硬化を行い、フォトクロミック硬化物を形成することができる。

尚、上記のような手段を併用することも可能であり、例えば紫外線等の照射により硬化を行い、さらに必要に応じて加熱して重合を完結させることもできる。

[0125] <用途>

上述した本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、それ単独でフォトクロミック性を有する材料として用いることも可能であるが、眼鏡レンズ等の光学基材の表面にフォトクロミックコーティング層を形成してフォトクロミック性を付与するためのコーティング剤として使用することが特に好ましい。即ち、光学基材の表面に形成されるフォトクロミックコーティング層は、研磨や縁取りなどの加工工程で傷が付き易いなどの欠点があったが、本発明では、フォトクロミック性を損なうことなく、コーティング層（フォトクロミック硬化物）の硬度を高めることができ、該コーティング層の耐傷性が大きく改善されるからである。

例えば、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を用いて光学基材表面に形成されるフォトクロミックコーティング層のビッカーズ硬度は、10 g f荷重、30秒加圧で4以上8未満となり、レンズを加工する工程においても傷を生じることのない十分な硬さを有している。

また、かかるフォトクロミックコーティング層のフォトクロミック発色濃度は高く、退色速度も速く、さらには繰り返し耐久性も高い。

[0126] 尚、フォトクロミックコーティング層を形成する光学基材は、光照射による色の可逆変化が要求されるものであればよく、特にその種類が限定されるものではないが、眼鏡レンズや、家屋や自動車の窓ガラスなどが代表的である。

[0127] 上記の眼鏡レンズとしては、プラスチック製或いはガラス製の何れであってもよいが、よいが、プラスチック製の眼鏡レンズにフォトクロミックコーティング層を形成するのが一般的である。

眼鏡レンズを形成するプラスチックとしては、（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アリル系樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂及びチオエポキシ系樹脂等が代表的であり、フォトクロミックコーティング剤として使用される本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、何れのプラスチック眼鏡レンズにも適用できる。

[0128] 尚、光学基材の表面にフォトクロミックコーティング層を形成するには、

コーティング剤として用いる本発明のフォトクロミック硬化性組成物を、光学基材の表面に塗布し、次いで重合硬化を行えばよい。

コーティング剤の塗布は、スピンドルコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ディップースピンコーティング等の公知の手段で行うことができる。

また、重合硬化は、先にも述べたように、光照射（紫外線照射）により行うのが一般的であり、光照射後に、必要により、さらに加熱して重合を完結させることもできる。

[0129] また、コーティング剤を光学基材の表面に塗布するに先立って、該光学基材の表面を前処理しておくことが好ましく、これにより、コーティング剤と光学基材表面との濡れ性を高め、フォトクロミックコーティング層と光学基材との密着強度を向上させることができる。

このような前処理としては、塩基性水溶液又は酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマ及び低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理、コロナ放電処理、UVオゾン処理等を挙げることができる。これらの前処理を併用することも勿論可能である。

[0130] 尚、光学基材として眼鏡レンズを用いる場合には、上記の前処理の中でも、塩基性溶液による化学的処理が好適である。処理作業が簡単であり、特に本発明のフォトクロミック硬化性組成物（コーティング剤）を用いて形成されるコーティング層と光学基材（眼鏡レンズ）との密着性を強固にすることができるからである。

塩基性処理による前処理は、一般に、アルカリ溶液やアルコール溶液或いはこれらの混合液中に光学基材を含浸することにより行われる。処理後は、純水、イオン交換水、蒸留水などの水を用いてすすいだ後、光学基材の表面を乾燥すればよい。

[0131] また、コーティング剤の塗布、重合硬化により形成されるフォトクロミックコーティング層の厚さは、先にも述べたように、10～100μmであるのが好ましく、20～50μmであるのがより好ましい。フォトクロミック

コーティング層が過度に薄いと、フォトクロミック化合物濃度が低くしたときに充分な発色濃度が得られず、また繰り返し耐久性が損なわれる。一方で、該コーティング層が過度に厚いと、初期の黄色さが増加するおそれがある。

上記範囲の厚さを有するフォトクロミックコーティング層は、前記した通り、フォトクロミック硬化性組成物の25°Cにおける粘度を20~500cp、好適には50~300cp、より好適には60~200cpとすることによって容易に形成できる。

[0132] 上記で説明したように、本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、コーティング法によるフォトクロミックレンズの形成に好適に使用されるが、練り込み法によるフォトクロミック光学基材（特にレンズ）の成形にも使用できる。

例えば、練り込み法によりフォトクロミックレンズを成形する場合には、一般に注型重合が採用される。即ち、ラジカル重合開始剤（特に熱重合開始剤）が配合されている本発明のフォトクロミック硬化性組成物を使用し、かかる硬化性組成物を、エラストマーガスケット或いはスペーサーで保持されているモールド間に注入し、空気炉中で加熱して重合を行わせた後、モールド内から所定の形成に成形された重合硬化物（フォトクロミック硬化物）が取り出される。

重合温度等の重合条件は、ラジカル重合開始剤の種類と量、及びラジカル重合性成分（A）の種類に応じて設定されるため、一概に限定はできないが、一般的には、比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させる、所謂、テーパ型重合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、予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り、2~24時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

[0133] 上記のような本発明のフォトクロミック硬化性組成物を用いてのコーティング法或いは練り込み法によって形成されるフォトクロミックレンズは、そ

のまま研磨や縁取りなどの加工工程を経て使用に供することができるが、通常は、着用時の傷の発生を防止することを目的として、さらにハードコーティング層で被覆して使用される。これにより、耐擦傷性を向上させることができる。

[0134] ハードコーティング層を形成するためのコーティング剤（ハードコート剤）としては、公知のものがなんら制限なく使用できる。具体的には、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、チタン等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤が使用できる。

[0135] ハードコート剤を用いてのハードコーティング層の形成は、フォトクロミックコーティング層の形成と同様の手段で行うことができ、例えば、アルカリ溶液等を用いての塩基性処理による前処理を行った後、ハードコート剤を塗布し、例えばレンズ基材が変形しない程度の温度に加熱して硬化させ、ハードコーティング層とすることができます。

尚、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を成形材料として用いての練り込み法により形成されたフォトクロミック光学基材では、研磨処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、UVオゾン処理等の過酷な前処理を行わずとも、十分な密着性を有するハードコーティング層を形成することができる。

[0136] また、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を用いてフォトクロミック性が付与されたレンズ等の光学物品の表面には、ハードコーティング層以外にも、さらに必要により、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工や2次処理を施すこともできる。

実施例

[0137] 以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0138] <シルセスキオキサンの分子量>

用いたシルセスキオキサンの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（

GPC法)により測定した。

装置としては、液体クロマトグラフ装置(日本ウォーターズ社製)を用いた。カラムとしては、Shodex GPC KF-802(排除限界分子量:5000、昭和电工株式会社製)、Shodex GPC GPC KF802.5(排除限界分子量:20000、昭和电工株式会社製)及びShodex GPC KF-803(排除限界分子量:70000、昭和电工株式会社製)を使用した。

また、展開液としてテトラヒドロフランを用い、流速1m l/m i n、温度40°Cの条件にて測定した。

標準試料にポリスチレンを用い、比較換算により重量平均分子量および数平均分子量を求めた。

[0139] また、以下の実施例で作製されたフォトクロミックレンズの評価及び硬化性組成物の粘度等の物性の測定は、以下のようにして行った。

(1) ビッカース硬度

フォトクロミックレンズのビッカース硬度は、自動計測(読取)装置付硬度計(PMT-X7A、株式会社マツザワ製)を用いて測定した。

具体的には、該レンズに10g f、30秒でビッカース圧子を押し込み、圧痕からビッカース硬度を得た。

ビッカース硬度は、レンズ加工の工程で傷が入るかどうかの指標となる。目安としてビッカース硬度が4.5を超えると傷は入りにくく、4.5以下では傷が入りやすい。

[0140] (2) 発色濃度

フォトクロミックレンズに、キセノンランプ{L-2480(300W)SHL-100、浜松ホトニクス製}からエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20°C±1°C、フォトクロミックコーティング層表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm², 245nm=24μW/cm²で300秒間紫外線を照射して発色させ、このときの最大吸収波長を分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000、(株)

大塚電子工業製} により求めた。

測定結果から、下記式により発色濃度を算出した。

$$\text{発色濃度} = \varepsilon(300) - \varepsilon(0)$$

$\varepsilon(300)$ は、300秒間光照射した後の、最大吸収波長における吸光度の値であり、

$\varepsilon(0)$ は、光照射していない状態の硬化体の該波長における吸光度の値である。

この値が高いレンズほど、フォトクロミック特性が優れている。

[0141] (3) 退色半減期

フォトクロミックレンズに300秒間光を照射した後、光の照射を止め、該硬化体の最大波長における吸光度が前記 $\{\varepsilon(300) - \varepsilon(0)\}$ の値の $1/2$ まで低下するのに要する時間 $\{t_{1/2}(\text{min})\}$ を測定し、退色半減期として評価した。

この時間が短いレンズほど、退色速度が速くフォトクロミック特性が優れている。

[0142] (4) 繰り返し耐久性

光照射による発色の繰り返し耐久性を評価するために劣化促進試験を行った。試験方法は以下の通りである。

フォトクロミックレンズをキセノンウェザーメーター {X25、スガ試験器 (株) 製} により200時間促進劣化させた。この劣化前後について、前述した発色濃度の評価を行い、試験前の発色濃度 (A_0) 及び試験後の発色濃度 (A_{200}) を測定した。

この測定結果から繰り返し耐久性の目安となる残存率を算出した。

$$\text{残存率 (\%)} = (A_{200}/A_0) \times 100$$

A_0 は、試験前の発色濃度の値であり、

A_{200} は、試験後の発色濃度の値である。

残存率が高いレンズほど繰り返し耐久性が高く、フォトクロミック特性が優れている。

[0143] (5) コーティング性

上記方法でコーティング剤をスピンドルコートし、硬化した後のコーティング層の外観を、目視で下記基準で評価した。

○：問題なし

△：一部にムラあり

×：塗膜不良

[0144] (6) 粘度

コーティング剤の粘度を、25℃の恒温槽中で粘度計（キャノンフェンスケ）を用いて測定した。

[0145] (7) 重合収縮率

重合硬化性組成物の比重 (ρ_m) と得られた硬化体（硬化膜）の比重 (ρ_p) を測定し、 $\{(\rho_p - \rho_m) / \rho_p \times 100\}$ の値を重合収縮率 (%) として求めた。

[0146] 以下の例で使用した化合物の略号と名称は次のとおりである。

<ラジカル重合成分 (A)>

ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン (A1)；

AC-SQ TA-100：

ポリアクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン {東亞合成（株）製}。

$^{29}\text{Si-NMR}$ より、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

ラジカル重合性基の割合 100%

重量平均分子量 2100

MAC-SQ TM-100：

ポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン {東亞合成（株）製}。

$^{29}\text{Si-NMR}$ より、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

ラジカル重合性基の割合 100%

重量平均分子量 2500

PMS 1 :

ポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン。

原料である 3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、原料に対して 3 当量の水、0.01 当量の水酸化ナトリウム（触媒）、および原料に対して 1 倍量 (v/v / wt) の 2-プロパノール（反応溶媒）を混合して、20°C で 3 時間反応させた。その後、酢酸エチルを加えて水洗し、溶媒を濃縮することによってポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン（PMS 1）を得た。なお、¹H-NMR より、原料は完全に消費されていることを確認した。また、²⁹Si-NMR より、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

ラジカル重合性基の割合 100%

重量平均分子量 6600

PMS 2 :

ポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン。

原料として 3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、原料に対して 3 当量の水、0.01 当量の水酸化ナトリウム（触媒）を用い、反応溶媒を使用せずに 10°C で 3 時間反応させた。反応後に、トルエンを加え、水洗により触媒を除去し、その後に濃縮することによってポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン（PMS 2）を得た。なお、¹H-NMR より、原料は完全に消費されていることを確認した。また、²⁹Si-NMR より、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

ラジカル重合性基の割合 100%

重量平均分子量 18000

PMS 3 :

ポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン。

原料として3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、原料に対して2当量の水、0.01当量の水酸化ナトリウム（触媒）を用い、反応溶媒を使用せずに5°Cで12時間反応させた。反応後にトルエンを加え、水洗により触媒を除去し、その後、濃縮することによってポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサン（PMS 3）を得た。なお、¹H-NMRより、原料は完全に消費されていることを確認した。また、²⁹Si-NMRより、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

ラジカル重合性基の割合 100%

重量平均分子量 34000

PMS 4 :

ポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサンとポリメチルポリオルガノシロキサンとの共縮合物。

3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート 80 mol % およびメチルトリメトキシラン 20 mol % の比で混合したものを原料として、原料のモル数の総和に対して3当量の水、0.01当量の水酸化ナトリウム、および原料に対して1倍量（v o l / w t）の2-プロパノール（反応溶媒）を混合して、20°Cで4時間反応させた。その後、酢酸エチルを加えて水洗し、濃縮することによって共縮合物（PMS 4）を得た。なお、¹H-NMRより、原料は完全に消費されていることを確認した。また、²⁹Si-NMRより、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

ラジカル重合性基の割合 80%

重量平均分子量 5100

PMS 5 :

ポリメタクリロキシプロピルポリオルガノシロキサンとポリメチルポリオルガノシロキサンとの共縮合物。

3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート 70 mol % およびメチルトリメトキシシラン 30 mol % の比で混合したものを原料として、原料に対して 0.06 当量の塩化水素水溶液 (1 M) 、原料に対して 2 倍量 ($v/v \text{ / wt}$) の 2-プロパノール (反応溶媒) とを混合して、50°C で 13 時間反応させた。反応後に水洗し、濃縮することによって共縮合物 (PMS 5) を得た。なお、¹H-NMR より、原料は完全に消費されていることを確認した。また、²⁹Si-NMR より、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

ラジカル重合性基の割合 30%

重量平均分子量 2700

[0147] 2 官能ラジカル重合性单量体 (A2) ;

長鎖 2 官能ラジカル重合性单量体 (A2')

BPE 500 :

2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン

エチレングリコール鎖の平均鎖長 (a + b) : 10

平均分子量 : 804

単独重合体の L スケールロックウェル硬度 < 40

A-BPE :

2, 2-ビス (4-アクリロイルオキシポリエトキシフェニル) プロパン

エチレングリコール鎖の平均鎖長 (a + b) : 10

平均分子量 : 776

単独重合体の L スケールロックウェル硬度 < 20

9 G :

ポリエチレングリコールジメタクリレート

エチレングリコール鎖の平均鎖長 : 9 (ただし、 $a + b$ の平均値は 8)

平均分子量 : 536

単独重合体のレスケールロックウェル硬度 < 20

14 G :

ポリエチレングリコールジメタクリレート

エチレングリコール鎖の平均鎖長 : 14 (ただし、 $a + b$ の平均値は 13)

平均分子量 : 770

単独重合体のレスケールロックウェル硬度 < 20

A 4 0 0 :

ポリエチレングリコールジアクリレート

エチレングリコール鎖の平均鎖長 : 9 (ただし、 $a + b$ の平均値は 8)

平均分子量 : 508

単独重合体のレスケールロックウェル硬度 < 20

[0148] 短鎖 2 官能ラジカル重合性单量体 (A 2'')

3 G :

トリエチレングリコールジメタクリレート

エチレングリコール鎖の平均鎖長 : 3 (ただし、 $a + b$ の平均値は 2)

平均分子量 : 286

4 G :

テトラエチレングリコールジメタクリレート

エチレングリコール鎖の平均鎖長 : 4 (ただし、 $a + b$ の平均値は 3)

平均分子量：330

BPE100：

2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン

エチレングリコール鎖の平均鎖長($a + b$)：2.6

平均分子量：478

3PG：

トリプロピレングリコールジメタクリレート

プロピレングリコール鎖の平均鎖長：3（ただし、 $a + b$ の平均値は2）

平均分子量：328

[0149] その他のラジカル重合性单量体(A3)

TMP-T：

トリメチロールプロパントリメタクリレート

PETA：

ペンタエリスリトールテトラキスマクリレート

M90G：

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート

(エチレングリコール鎖の平均鎖長：9、平均分子量：468)

GMA：

グリシジルメタクリレート

UA-1：

イソホロンジイソシアネートと、ポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコール鎖の平均鎖長：9)を1：2のモル比で反応させたウレタンジメタクリレート

UA-2：

2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートを1：2のモル比で反応させたウレタンジメタク

リレート

αMS :

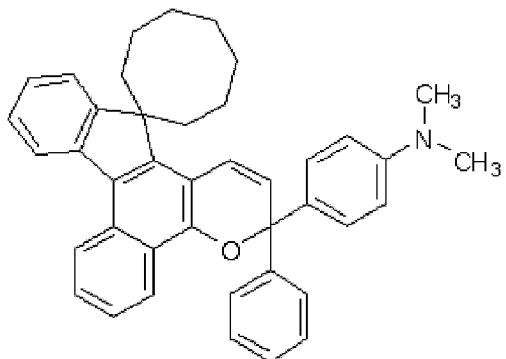
α-メチルスチレン

MSD :

α-メチルスチレンダイマー

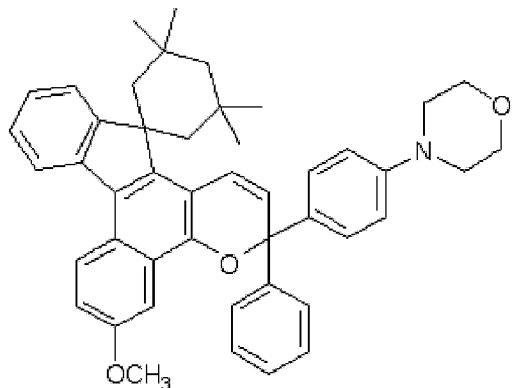
[0150] <フォトクロミック化合物 (B) >

[化23]



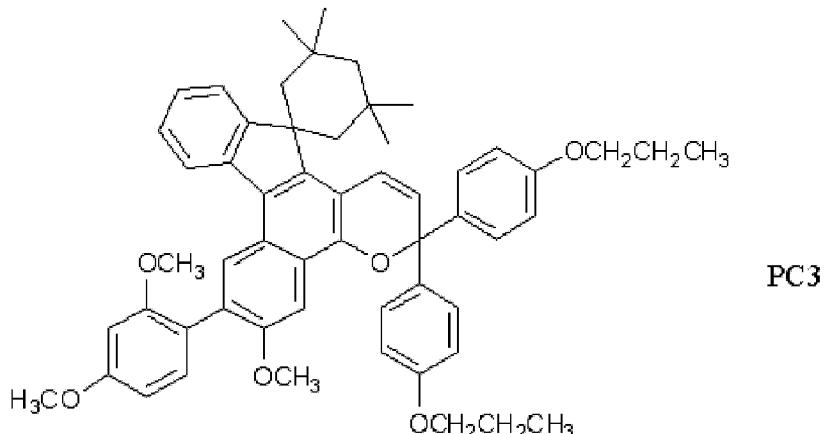
PC1

[化24]



PC2

[化25]



[0151] <重合開始剤>

C G I 1 8 0 0 :

1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル-2, 4, 4-トリメチルペニチル)フォスフィンオキサイドの混合物(質量比: 3対1)

パーブチルN D:

t-ブチルパーオキシネオデカネート

パーオクタO:

1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシー2-エチルヘキサンエート

[0152] <ヒンダードアミン光安定剤>

チヌビン765:

ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート。

[0153] ヒンダードフェノール酸化防止剤

I R G A N O X 2 4 5 :

エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トルイル]プロピオネート]。

[0154] <湿気硬化型プライマー>

T R - S C - P (株) トクヤマ製。

[0155] フォトクロミックコーティングレンズの評価；

<実施例 1>

下記の成分を混合してラジカル重合性成分（A）を調製した。

AC-SQ TA-100 (シルセスキオキサン成分 (A1))

5 質量部

BPE 500 (2官能ラジカル重合性单量体 (A2))

100 質量部

このようにして調製されたラジカル重合性成分 (A) 100 質量部に、

PC1 (フォトクロミック化合物 (B)) 2 質量部、

チヌビン765 (光安定剤) 5 質量部

IRGANOX245 (酸化防止剤) 3 質量部

CGI1800 (重合開始剤) 0.5 質量部

を十分に混合し、コーティング剤として用いるフォトクロミック硬化性組成物（コーティング剤）を得た。

次いで、光学基材として、厚さが2mmで屈折率が1.60のチオウレタン系樹脂プラスチックレンズ（MR）を用意した。

スピンドル（1H-DX2、MIKASA製）を用いて、上記のプラスチックレンズ（MR）の表面に、先に示されている湿気硬化型プライマーを回転数70 rpmで15秒、続いて1000 rpmで10秒コートした。その後、上記で得られたコーティング剤約2gを、回転数60 rpmで40秒、続いて600 rpmで10～20秒かけて、フォトクロミックコーティング層の膜厚が40μmになるようにスピンドルコートした。このようにコーティング剤が表面に塗布されているレンズを、窒素ガス雰囲気中で出力200mW/cm²のメタルハライドランプを用いて、90秒間光を照射し、塗膜を硬化させた。その後さらに110℃で1時間加熱して、フォトクロミックコーティング層を有するフォトクロミックコーティングレンズを作製した。

[0156] 上記で作製されたレンズについて、ビッカース硬度、発色濃度、退色半減期、繰り返し耐久性（残存率）を求めて評価した。また、上記で調製された

フォトクロミック硬化性組成物（コーティング剤）について、粘度、重合収縮率及びコーティング性を測定した。

フォトクロミック硬化性組成物の基本組成を表1に示し、各種測定による評価結果を表6に示した。

[0157] <実施例2～7>

表1～5に示したラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン成分（A1）、2官能ラジカル重合性单量体（A2）及びその他の重合性单量体（A3）を用いてラジカル重合性成分（A）を調製し、また、表1～5に示すフォトクロミック化合物（B）を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、フォトクロミック硬化性組成物（コーティング剤）を調製し且つコーティング法によりフォトクロミックレンズを作製した。

作製されたレンズについての評価及び調製されたフォトクロミック硬化性組成物（コーティング剤）についての評価を実施例1と同様に行い、その結果を表6～7に示した。

[0158]

[表1]

実施例 No.	(A)ラジカル重合性成分(質量部)			成分(B) (ラジカル重合性成分 の総量を100質量部 としたときの質量部)
	成分(A1)	成分(A2)	成分(A3)	
1	AC-SQ TA-100 (5)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
2	AC-SQ TA-100 (10)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
3	AC-SQ TA-100 (25)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
4	AC-SQ TA-100 (50)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
5	AC-SQ TA-100 (100)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
6	AC-SQ TA-100 (250)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
7	AC-SQ TA-100 (5)	BPE500 (100)	TMPT (10)	PC1 (2)
8	AC-SQ TA-100 (10)	BPE500 (100)	TMPT (10)	PC1 (2)
9	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (100)	TMPT (25)	PC1 (2)
10	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (100)	TMPT (50)	PC1 (2)
11	AC-SQ TA-100 (25)	BPE500 (100)	TMPT (15)	PC1 (2)
12	AC-SQ TA-100 (35)	BPE500 (100)	TMPT (35)	PC1 (2)
13	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (100)	TMPT (60)	PC1 (2)
14	AC-SQ TA-100 (20)	BPE500 (40) 3G (60)	—	PC1 (2)

[0159]

[表2]

実施例 No.	(A)ラジカル重合性成分(質量部)			成分(B) (ラジカル重合性成分 の総量を100質量部 としたときの質量部)
	成分(A1)	成分(A2)	成分(A3)	
15	AC-SQ TA-100 (10)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(10) GMA(1)	PC1 (2)
16	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(25) GMA(1)	PC1 (2)
17	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(35) GMA(1)	PC1 (2)
18	AC-SQ TA-100 (25)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
19	AC-SQ TA-100 (30)	BPE500 (60) 9G(40)	TMPT(30) GMA(1)	PC1 (2)
20	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(60) GMA(1)	PC1 (2)
21	AC-SQ TA-100 (50)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
22	AC-SQ TA-100 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC1 (2)
23	AC-SQ TA-100 (60)	BPE500 (70) 9G(30)	TMPT(60) GMA(1)	PC1 (2)
24	MAC-SQ TM-100 (15)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
25	MAC-SQ TM-100 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
26	MAC-SQ TM-100 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
27	MAC-SQ TM-100 (100)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(20) GMA(1)	PC1 (2)
28	MAC-SQ TM-100 (15)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(30) GMA(1)	PC1 (2)
29	MAC-SQ TM-100 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC1 (2)
30	MAC-SQ TM-100 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(60) GMA(1)	PC1 (2)

[0160]

[表3]

実施例 No.	(A)ラジカル重合性成分(質量部)			成分(B) (ラジカル重合性成分の総量を100質量部としたときの質量部)
	成分(A1)	成分(A2)	成分(A3)	
31	MAC-SQ TM-100 (80)	9G (100)	TMPT(80) GMA(2)	PC2 (2)
32	MAC-SQ TM-100 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC2 (2)
33	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500(100)	TMPT(50) GMA(2) UA-1(30)	PC2 (2)
34	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500(100)	TMPT(50) GMA(2) UA-2(30)	PC2 (2)
35	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(50) GMA(2)	PC3 (3)
36	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(60) GMA(2)	PC3 (3)
37	AC-SQ TA-100 (15)	BPE500 (80) 9G(20)	PETA(50) GMA(2)	PC3 (3)
38	AC-SQ TA-100 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	PETA(60) GMA(2)	PC3 (3)
39	PMS1 (100)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
40	PMS1 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
41	PMS1 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
42	PMS1 (100)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(20) GMA(1)	PC1 (2)
43	PMS1 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC3 (3)
44	PMS1 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(60) GMA(1)	PC3 (3)
45	PMS1 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC3 (3)

[0161]

[表4]

実施例 No.	(A)ラジカル重合性成分(質量部)			成分(B) (ラジカル重合性成分の総量を100質量部としたときの質量部)
	成分(A1)	成分(A2)	成分(A3)	
46	PMS2 (100)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
47	PMS2 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
48	PMS2 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
49	PMS2 (100)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(20) GMA(1)	PC1 (2)
50	PMS2 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC3 (3)
51	PMS2 (40)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(60) GMA(1)	PC3 (3)
52	PMS2 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC3 (3)
53	PMS3 (100)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
54	PMS3 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
55	PMS3 (100)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(20) GMA(1)	PC3 (3)
56	PMS3 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC1 (2)
57	PMS3 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC2 (2)
58	PMS4 (100)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
59	PMS4 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
60	PMS4 (60)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)

[0162]

[表5]

実施例 No.	(A)ラジカル重合性成分(質量部)			成分(B) (ラジカル重合性成分 の総量を100質量部 としたときの質量部)
	成分(A1)	成分(A2)	成分(A3)	
61	PMS4 (100)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(20) GMA(1)	PC3 (3)
62	PMS4 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(40) GMA(1)	PC3 (3)
63	PMS4 (80)	14G(100)	TMPT(80) GMA(2)	PC3 (3)
64	PMS5 (100)	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
65	PMS5 (30)	BPE500 (80) 9G(20)	TMPT(15) GMA(1)	PC1 (2)
66	AC-SQ TA-100 (33)	3G (100)	—	PC1 (2)
67	PMS1 (100)	14G(100)	TMPT(100) GMA(3)	PC1 (2)
68	PMS1 (200)	14G(100)	TMPT(150) GMA(5)	PC1 (2)
69	PMS1 (300)	14G(100)	TMPT(250) GMA(6)	PC1 (2)
70	PMS1 (18)	A-BPE(66) 14G(34)	TMPT(60) GMA(1)	PC3 (3)
71	PMS1 (18)	A-BPE(33) 9G(33) 14G(34)	TMPT(60) GMA(1)	PC3 (3)
72	PMS1 (45)	A-BPE(20) 9G(40) 14G(40)	TMPT(80) GMA(2)	PC3 (3)
73	PMS1 (90)	9G(40) 14G(60)	TMPT(100) GMA(3)	PC3 (3)
74	PMS1 (120)	14G(100)	TMPT(100) GMA(2)	PC3 (3)
75	PMS1 (80)	BPE500(30) 14G(70)	TMPT(45) GMA(2)	PC3 (3)
76	PMS1 (90)	BPE500(50) 14G(50)	TMPT(60) GMA(2)	PC3 (3)
77	PMS1 (60)	BPE500(40) 14G(60)	TMPT(25) GMA(2)	PC3 (3)

[0163]

[表6]

実施例 No.	ビッカース 硬度 10gf*30秒	フォトクロミック特性			粘度 (cPs)	重合收 縮率 (%)	コーティング性
		発色 濃度	退色 半減期 (sec.)	繰り返し 耐久性 残存率(%)			
1	4.6	1.1	75	80	340	6.0	○
2	4.8	1.1	70	81	350	6.0	○
3	5.2	1.2	66	80	380	6.1	○
4	5.6	1.3	60	79	430	6.2	○
5	6.4	1.4	55	78	490	6.3	○
6	8.5	1.2	65	62	800	6.4	△
7	5.0	1.1	72	80	230	6.8	○
8	5.2	1.1	68	81	240	6.8	○
9	5.5	1.2	63	80	190	7.7	○
10	5.8	1.2	60	81	130	8.8	○
11	5.6	1.2	61	80	300	7.1	○
12	5.9	1.2	58	80	230	8.0	○
13	6.2	1.3	57	80	180	8.8	○
14	6.5	0.9	88	80	130	7.6	○
15	5.1	1.1	66	81	160	7.3	○
16	5.4	1.2	61	81	180	8.1	○
17	5.7	1.2	58	80	150	7.0	○
18	5.5	1.2	58	81	220	7.5	○
19	5.8	1.2	56	80	200	8.3	○
20	6.1	1.3	54	80	170	9.0	○
21	5.9	1.2	56	80	300	7.3	○
22	6.2	1.3	54	81	340	8.2	○
23	6.5	1.3	53	80	220	8.9	○
24	5.3	1.2	65	80	200	7.4	○
25	5.9	1.2	56	81	240	7.3	○
26	6.5	1.3	53	80	390	7.2	○
27	7.7	1.4	50	79	440	7.2	○
28	5.6	1.2	58	81	230	7.4	○
29	6.2	1.3	54	80	240	8.4	○
30	6.5	1.3	52	80	150	9.0	○
31	6.2	1.1	53	79	110	9.7	○
32	6.0	1.1	53	80	130	9.0	○
33	6.0	1.1	70	79	380	8.4	○
34	6.4	1.1	76	80	300	7.5	○
35	5.7	1.1	57	85	130	9.0	○
36	6.1	1.1	53	84	180	9.0	○
37	5.4	1.0	57	85	130	9.0	○
38	5.8	1.0	53	85	180	9.0	○
39	6.9	1.4	55	80	460	4.8	○
40	6.1	1.3	54	81	270	6.7	○
41	6.6	1.3	52	81	390	6.1	○
42	7.8	1.5	50	78	420	5.9	○
43	6.4	1.4	52	79	270	7.9	○
44	6.7	1.3	50	80	180	8.4	○
45	6.4	1.2	50	81	150	8.0	○

[0164]

[表7]

実施例 No.	ピッカース 硬度 10gf*30秒	フォトクロミック特性				粘度 (cPs)	重合收 縮率 (%)	コーティング性
		発色 濃度	退色 半減期 (sec.)	繰り返し 耐久性 残存率(%)				
46	6.8	1.4	54	82	480	4.5	○	
47	6.1	1.3	54	81	310	6.6	○	
48	6.5	1.4	50	80	450	6.0	○	
49	7.7	1.5	49	80	470	5.6	○	
50	6.4	1.3	52	79	310	7.8	○	
51	6.6	1.4	50	81	200	8.3	○	
52	6.4	1.2	51	81	170	7.9	○	
53	6.6	1.4	53	82	740	4.4	△	
54	6.0	1.1	51	80	360	6.5	○	
55	7.7	1.3	48	80	500	5.5	△	
56	6.3	1.2	52	79	270	7.8	○	
57	6.0	1.0	50	80	180	7.8	○	
58	6.8	1.2	56	81	490	4.7	○	
59	6.2	1.0	58	80	270	6.6	○	
60	6.3	1.2	55	81	250	6.1	○	
61	7.7	1.2	52	80	440	5.8	○	
62	6.3	1.1	55	79	250	7.9	○	
63	5.9	1.0	53	81	140	8.0	○	
64	7.1	0.7	93	73	450	4.2	○	
65	6.7	0.8	90	72	220	5.8	○	
66	7.4	0.8	130	80	60	8.4	○	
67	10.0	1.1	62	82	160	8.2	○	
68	12.4	0.9	68	81	220	8.0	○	
69	13.3	0.8	73	82	300	8.4	○	
70	6.4	1.2	46	77	350	8.8	○	
71	7.8	1.0	71	78	150	9.2	○	
72	9.8	1.0	65	79	170	9.1	○	
73	11.5	1.1	52	83	160	8.2	○	
74	12.2	1.3	45	82	180	7.9	○	
75	8.3	1.0	54	81	150	7.2	○	
76	7.4	1.1	46	80	140	7.6	○	
77	6.6	1.0	50	82	190	6.9	○	

[0165] <比較例 1～3>

表8に示したシルセスキオキサン成分(A1)、2官能ラジカル重合性单量体(A2)及びその他の重合性单量体(A3)を用いてラジカル重合性成分(A)を調製した以外は、実施例1と同様の操作を行い、各物性を評価した。結果を表9に示す。

[0166]

[表8]

比較例 No.	(A)ラジカル重合性成分(質量部)			成分(B) (ラジカル重合性成分の総量を100質量部としたときの質量部)
	成分(A1)	成分(A2)	成分(A3)	
1	—	BPE500 (100)	—	PC1 (2)
2	AC-SQ TA-100 (50)	—	TMPT (50)	PC1 (2)
3	PMS1 (50)	—	TMPT(50) GMA(1)	PC1 (2)

[0167] [表9]

比較例 No.	ビックアース 硬度 10gf*30秒	フォトクロミック特性			粘度 (cPs)	重合収 縮率(%)	コーティング性
		発色 濃度	退色 半減期 (sec.)	繰り返し 耐久性 残存率(%)			
1	3.6	1.0	63	80	330	6.0	○
2	10.2	1.2	63	32	180	10.8	×
3	10.9	1.2	60	41	190	10.6	×

[0168] 比較例1では、シルセスキオキサン成分(A1)が使用されていない。このため、フォトクロミック硬化性組成物を用いて作製したフォトクロミックコーティング層を有するフォトクロミックレンズはビックアース硬度が低かった。

[0169] 比較例2及び3では、2官能ラジカル重合性单量体(A2)が使用されていない。このため、比較例2及び3で作製されたフォトクロミックレンズは、コーティング層に多数のヒビ割れを生じた。また、繰り返し耐久性が極めて低かった。

[0170] 練り込み法によるフォトクロミック光学材料の評価；

<実施例7 8>

下記の成分を混合してラジカル重合性成分(A)を調製した。

シルセスキオキサン成分(A1)

P M S 1 : 20 質量部

2官能ラジカル重合性单量体(A2)

長鎖2官能ラジカル重合性单量体（A2'）

BPE500： 10質量部

短鎖2官能ラジカル重合性单量体（A2''）

BPE100： 60質量部

4G： 30質量部

その他のラジカル重合性单量体

GMA： 1質量部

α MS： 8質量部

MSD： 1質量部

このようにして調製されたラジカル重合性成分（A）100質量部に、

PC1（フォトクロミック化合物（B）） 0.04質量部、

チヌビン765（光安定剤） 0.1質量部

パーブチルND（重合開始剤） 1質量部

パーオクタO（重合開始剤） 0.1質量部

を十分に混合し、練り込み法によるフォトクロミック光学材料の成形材料として使用されるフォトクロミック硬化性組成物を得た。

この硬化性組成物を、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、注型重合を行った。

重合は空気炉を用い、30°C～90°Cまで18時間かけ徐々に温度を上げていき、90°Cで2時間保持して行い、重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り出した。

得られたフォトクロミック硬化体（厚み2mm）を試料とし、これに、キセノンランプ {L-2480 (300W) SHL-100、浜松ホトニクス製} からエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して20°C±1°Cで、紫外線を120秒間照射して発色させ、前記硬化体のフォトクロミック特性を測定した。

尚、紫外線の照射は、重合体表面でのビーム強度が365nmで2.4mW/cm²及び245nmで24μW/cm²となるように設定した。

フォトクロミック特性は、前記フォトクロミックコーティングレンズと同様の方法で評価した。

さらに、成形性については、前記フォトクロミック硬化体（厚み2mm）に高圧水銀灯を照射、投影することにより見られる脈理の程度を下記基準で評価した。

○：脈理なし

△：やや脈理あり

×：激しい脈理あり

[0171] <実施例79～84>

表10に記載のフォトクロミック硬化性組成物を調製し、実施例78と同様に硬化体を作製し、評価を行った。表10中のa+bの平均値は、一般式(1)におけるAがエチレン基またはプロピレン基である場合に、該Aが形成するエチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基は除いた値である。評価結果を表11に示す。

[0172]

[表10]

実施例 No.	成分(A1)	(A) ラジカル重合性成分(質量部)				成分(B) (ラジカル重合性成分の 総量を100質 量部としたと きの質量部)	
		成分(A2)					
		成分(A2')	成分(A2'')	a+b の平均値			
78	PMS1 (20)	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3.2	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0. 04)	
79	PMS1 (30)	BPE500(20) A400(10)	BPE100(70)	4.1	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0. 04)	
80	PMS1 (20)	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3.2	TMPT(10) GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0. 04)	
81	PMS1 (20)	A400(30)	3PG(70)	3.5	UA-2(30) M90G(7) GMA(1) MSD(2)	PC1 (0. 04)	
82	PMS1 (15)	A400(20)	3PG(50) 4G(30)	3.3	M90G(7) GMA(1) α MS(1) MSD(1)	PC1 (0. 04)	
83	PMS1 (100)	BPE500(10 0)	—	10	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0. 04)	
84	MAC-SQ TM-100 (20)	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3.2	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0. 04)	

[0173] [表11]

実施例 No.	ビックカース 硬度 10gf*30秒	フォトクロミック特性			粘度 (cPs)	重合收 縮率 (%)	成形性
		発色 濃度	退色 半減期 (sec)	繰り返し 耐久性 残存率(%)			
78	13.2	1.2	68	92	62	7.5	○
79	12.6	1.2	62	90	82	7.0	○
80	14.6	1.2	60	91	58	8.0	○
81	8.4	1.1	70	90	115	8.2	○
82	10.1	1.1	66	90	48	7.5	○
83	11.0	1.1	62	88	135	6.8	△
84	12.0	1.1	72	92	76	7.7	○

[0174] <比較例4～5>

表12に示したシルセスキオキサン成分(A1)、2官能ラジカル重合性单量体(A2)及びその他の重合性单量体(A3)を用いてラジカル重合性成分(A)を調製した以外は、実施例78と同様の操作を行い、各物性を評価した。結果を表13に示す。

[0175] [表12]

比較例 No.	(A) ラジカル重合性成分(質量部)					成分(B) (ラジカル重合性成分の総量 を100質量部としたときの質 量部)	
	成分(A1)	成分(A2)			成分(A3)		
		成分(A2')	成分(A2'')	a+b の平均値			
4	—	BPE500(10)	BPE100(60) 4G(30)	3.2	GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0.04)	
5	PMS1 (20)	—	—	—	M90G(10) GMA(1) α MS(8) MSD(1)	PC1 (0.04)	

[0176] [表13]

比較例 No.	ビッカース 硬度 10gf*30秒	フォトクロミック特性			粘度 (cPs)	重合收 縮率 (%)	成形性
		発色 濃度	退色 半減期 (sec.)	繰り返し 耐久性 残存率(%)			
4	8.0	0.8	165	91	52	8.4	○
5	10.0	0.9	95	43	135	5.0	×

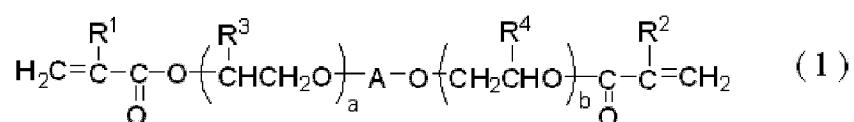
[0177] 比較例4では、シルセスキオキサン成分(A1)が使用されていない。このため、本フォトクロミック硬化性組成物を用いて作製した硬化体は十分な発色濃度と退色速度を示さなかった。また、ビッカース硬度も低かった。

比較例5では、2官能ラジカル重合性单量体(A2)が使用されていない。このため、本フォトクロミック硬化性組成物を用いて作製された硬化体は、十分な発色濃度を示さず、耐久性も悪かった。さらに成形性も悪かった。

請求の範囲

[請求項1] ラジカル重合性成分（A）として、ラジカル重合性基を有するシリセスキオキサン成分（A1）及び下記一般式（1）で表される2官能ラジカル重合性单量体（A2）を含み、さらにフォトクロミック化合物（B）を含有していることを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物。

[化1]



式中、

$a + b$ の平均値が 2 ~ 30 であることを条件として、 a は 0 ~ 30 及び b は 0 ~ 30 の数である、

R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ、水素原子又はメチル基であり、

A は、炭素数が 1 ~ 20 であることを条件として、下記の群から選択される 2 倍の有機基である、

アルキレン基；

非置換のフェニレン基；

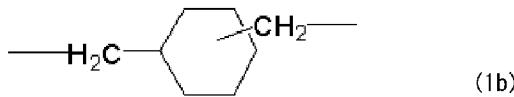
置換基としてハロゲン原子あるいは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を有するフェニレン基；及び

下記式（1a）、（1b）または（1c）で表される 2 倍の基；

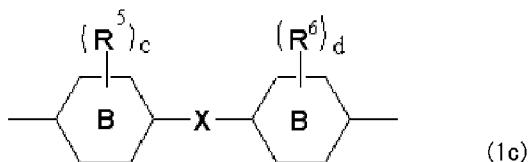
[化2]



[化3]



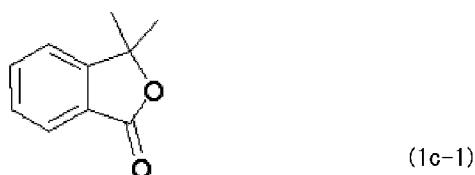
[化4]



式 (1c) 中、

R^5 及び R^6 は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はハロゲン原子、
 c 及び d は、0 ~ 4 の整数、
六員環 B は、ベンゼン環又はシクロヘキサン環、
該六員環 B がベンゼン環であるときには、X は、
 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、
 $-CH_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、
 $-C(CH_3)(C_6H_5)-$ または下記式
(1c-1) ;

[化5]



で示される 2 倍の基であり、

該六員環 B が、シクロヘキサン環であるときは、X
は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ または
 $-C(CH_3)_2-$ で示される 2 倍の基。

[請求項2] 前記シリセスキオキサン成分 (A1) は、ケイ素原子に結合している置換基の合計数当り 10 ~ 100 % の個数割合で前記ラジカル重合

性基を含んでいる請求項 1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項3] 前記シルセスキオキサン成分（A 1）がケージ構造を有しているシルセスキオキサンを含有している請求項 2 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項4] 前記シルセスキオキサン成分（A 1）は、1500～20000の重量平均分子量を有している請求項 1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項5] 前記 2 官能ラジカル重合性单量体（A 2）が、前記一般式（1）における $a + b$ の平均値が 6～30 の長鎖 2 官能ラジカル重合性单量体（A 2'）を含むものである請求項 1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項6] 前記長鎖 2 官能ラジカル重合性单量体（A 2'）が、単独重合体の L スケールロックウェル硬度が 40 以下となる低硬度モノマーである請求項 5 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項7] 前記フォトクロミック化合物（B）が、インデノ[2, 1-f]ナフト[1, 2-b]ピラン骨格を有する化合物である請求項 1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項8] 前記フォトクロミック化合物（B）を、前記ラジカル重合性成分（A）100 質量部当り 0.01～20 質量部の量で含有している請求項 1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

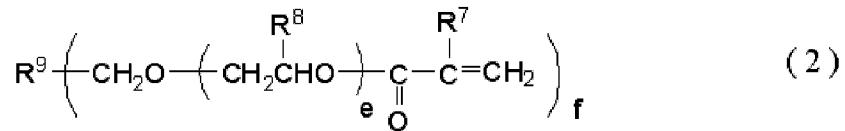
[請求項9] 前記シルセスキオキサン成分（A 1）を、前記 2 官能ラジカル重合性单量体（A 2）100 質量部当り、1～300 質量部の量で含有している請求項 8 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項10] さらに、光重合開始剤または熱重合開始剤を含有している請求項 1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項11] 前記シルセスキオキサン成分（A 1）及び前記 2 官能ラジカル重合性单量体（A 2）には該当しない他のラジカル重合性单量体（A 3）を、前記 2 官能ラジカル重合性单量体（A 2）100 質量部当り 1～

300質量部の量で含んでいる請求項9に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項12] 他のラジカル重合性单量体（A3）が、下記一般式（2）
[化6]



式中、

R^7 及び R^8 は、水素原子又はメチル基であり、

R^9 は、炭素数1～10の有機基であり、

eは、0～3の数であり、

fは、3～6の整数である、

で示される多官能ラジカル重合性单量体を含む請求項11に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

[請求項13] 請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物からなるコーティング剤。

[請求項14] 20～500cps (25°C) の粘度を有する請求項13に記載のコーティング剤。

[請求項15] レンズ基材の面上に、請求項13に記載のコーティング剤を硬化させて得られるフォトクロミックコーティング層を有するフォトクロミックレンズ。

[請求項16] 請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物を硬化させて得られるフォトクロミック硬化体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, G02B5/23(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)

C08F2/00-2/60, C08F290/00-290/14, C09D4/00-201/10, G02B5/23

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2012</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2012</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2012</i>

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 Y	JP 6-56948 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 01 March 1994 (01.03.1994), claims 1, 2; paragraphs [0019], [0027], [0028] (Family: none)	1-6, 8-16 7
Y	JP 2005-309410 A (Tokuyama Corp.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims 1 to 8 & US 2008/0226883 A1 & EP 1731947 A1 & WO 2005/091055 A	7
A	JP 2005-15605 A (Olympus Corp.), 20 January 2005 (20.01.2005), claims 1, 2; paragraphs [0024] to [0026], [0052] to [0054] (Family: none)	1-16

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
31 August, 2012 (31.08.12)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2012-82393 A (JSR Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims 1 to 9 (Family: none)	1-16
A	WO 2010/116841 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1 to 11 & EP 2415794 A1	1-16
A	JP 7-97499 A (Hoya Corp.), 11 April 1995 (11.04.1995), claims 1, 2; paragraph [0014] (Family: none)	1-16
A	JP 61-159753 A (Toshiba Corp.), 19 July 1986 (19.07.1986), claims 1 to 18; page 7, lower left column to page 10, lower left column (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D171/02(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, G02B5/23(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（IPC））

Int.Cl. C08F2/00-2/60, C08F290/00-290/14, C09D 4/00-201/10, G02B5/23

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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 6-56948 A (昭和電工株式会社)	1-6, 8-16
Y	1994.03.01, 請求項1, 2, 【0019】,【0027】,【0028】 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2005-309410 A (株式会社トクヤマ) 2005.11.04, 請求項1-8 & US 2008/0226883 A1 & EP 1731947 A1 & WO 2005/091055 A	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 31.08.2012	国際調査報告の発送日 11.09.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許序審査官（権限のある職員） 久保田 英樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4 J 3776

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
A	JP 2005-15605 A (オリンパス株式会社) 2005.01.20, 請求項1, 2, 【0024】-【0026】,【0052】-【0054】 (ファミリーなし)	1-16
P, A	JP 2012-82393 A (J S R株式会社) 2012.04.26, 請求項1-9 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2010/116841 A1 (昭和電工株式会社) 2010.10.14, 請求項1-11 & EP 2415794 A1	1-16
A	JP 7-97499 A (ホーヤ株式会社) 1995.04.11, 請求項1, 2, 【0014】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 61-159753 A (株式会社東芝) 1986.07.19, 特許請求の範囲1-18, 第7頁左下欄-第10頁左下欄 (ファミリーなし)	1-16