

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6029580号

(P6029580)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日 (2016.10.28)

|              |               |                  |                    |
|--------------|---------------|------------------|--------------------|
| (51) Int.Cl. |               | F I              |                    |
| <b>C09K</b>  | <b>9/02</b>   | <b>(2006.01)</b> | <b>C09K</b> 9/02 B |
| <b>C08F</b>  | <b>299/06</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C08F</b> 299/06 |
| <b>G02C</b>  | <b>7/10</b>   | <b>(2006.01)</b> | <b>G02C</b> 7/10   |
| <b>G02B</b>  | <b>5/23</b>   | <b>(2006.01)</b> | <b>G02B</b> 5/23   |

請求項の数 14 (全 58 頁)

|               |                              |           |                         |
|---------------|------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2013-510992 (P2013-510992) | (73) 特許権者 | 000003182               |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年4月16日 (2012.4.16)       |           | 株式会社トクヤマ                |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2012/060272            |           | 山口県周南市御影町1番1号           |
| (87) 国際公開番号   | W02012/144460                | (74) 代理人  | 110001494               |
| (87) 国際公開日    | 平成24年10月26日 (2012.10.26)     |           | 前田・鈴木国際特許業務法人           |
| 審査請求日         | 平成27年1月16日 (2015.1.16)       | (72) 発明者  | 平連 利光                   |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2011-92235 (P2011-92235)   |           | 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |
| (32) 優先日      | 平成23年4月18日 (2011.4.18)       | (72) 発明者  | 森 力宏                    |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                     |           | 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |
|               |                              | (72) 発明者  | 清水 康智                   |
|               |                              |           | 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック組成物、及び該組成物を使用した光学物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に重合性基を有するウレタンポリマー (A)、フォトクロミック化合物 (B)、及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーとを含むフォトクロミック組成物であって、前記重合性基が、シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成する基、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる基であって、かつ、フォトクロミック組成物に含まれる重合性基を有する全成分100グラム当たりの重合性基のモル数が、以下の(1)または(2)を満足するフォトクロミック組成物。

(1) ウレタンポリマー (A) が有する重合性基が、シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成する基である場合には、該シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成する基のモル数が10ミリモル以上200ミリモル以下である、または

(2) ウレタンポリマー (A) が有する重合性基が、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる基である場合には、該(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる基のモル数が10ミリモル以上200ミリモル以下である。

【請求項2】

前記ウレタンポリマー (A) が、

分子内に2つ以上の水酸基を有し、前記重合性基を有しない、数平均分子量400～3000のポリオール化合物 (A1) と、

分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物 (A2) と、

分子内にイソシアネート基と反応しうる基を2つ以上有する分子量50～300の鎖延長剤(A3)と、

分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つ、または2つ有し、かつ、分子内に前記重合性基を有する化合物(A4)

とを反応して得られるプレポリマーである請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項3】

前記ウレタンポリマー(A)を得る際に使用する(A1)成分、(A2)成分、(A3)成分、及び(A4)成分の量比が、

前記(A1)成分に含まれる水酸基の総モル数を $n_1$ とし、

前記(A2)成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_2$ とし、

前記(A3)成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を $n_3$ とし、

前記(A4)成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を $n_4$ としたときに、

$n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 0.33 \sim 0.85 : 1 : 0.1 \sim 0.65 : 0.01 \sim 0.3$  (但し、 $0.9 \leq n_1 + n_3 + n_4 \leq 1.1$ ) となる量比である請求項2に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項4】

さらに、重合開始剤を含む請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項5】

さらに、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物(C)を含む請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項6】

前記イソシアネート化合物(C)の分子量が100以上1000未満である請求項5に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項7】

さらに、有機溶媒(D)を含む請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項8】

前記ウレタンポリマー(A)100質量部に対して、前記フォトクロミック化合物(B)を0.1～20質量部含む請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項9】

前記ウレタンポリマー(A)100質量部に対して、前記フォトクロミック化合物(B)を0.1～20質量部、重合性基を有するモノマー0.1～30質量部含む請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項10】

前記ウレタンポリマー(A)100質量部に対して、さらに、前記イソシアネート化合物(C)を0.1～20質量部含む請求項5に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項11】

前記ウレタンポリマー(A)100質量部に対して、さらに有機溶媒(D)を5～900質量部含む請求項7に記載のフォトクロミック組成物。

【請求項12】

互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムが請求項1に記載のフォトクロミック組成物から得られる接着層を介して接合されてなる積層構造を含んでなる光学物品。

【請求項13】

前記積層構造における、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの少なくとも一方が、ポリカーボネート樹脂よりなることを特徴とする請求項12に記載の光学物品。

【請求項14】

請求項12に記載の光学物品を製造する方法であって、

平滑な基材上に請求項7に記載のフォトクロミック組成物を延展せしめた後に、乾燥して有機溶媒(D)を除去し、さらに平滑な基材を剥離して前記ウレタンポリマー(A)、

10

20

30

40

50

フォトクロミック化合物（B）及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーとを含むフォトクロミック接着シートを準備する工程、及び

互いに対向する２枚の光学シート又は光学フィルムの間に前記フォトクロミック接着シートを介在させて、該２枚の光学シート又は光学フィルムを接合した後、重合性基を重合させて積層構造を作製する工程、

とを含む光学物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、新規なフォトクロミック組成物に関する。具体的には、ポリカーボネート樹脂製などの光学シート又はフィルム同士を接合するためのフォトクロミック接着剤として好適に使用できる新規なフォトクロミック組成物に関する。また、本発明は、該フォトクロミック組成物からなる接着シート（層）を介して光学シート又は光学フィルムが互いに接合されてなる積層構造を含む光学物品に関する。

10

【背景技術】

【０００２】

近年米国を中心として、透明で優れた耐衝撃性を有するポリカーボネート樹脂を用いたプラスチック製レンズが、防眩性を有するサングラス用途において、急速に需要を伸ばしている。そして、このようなプラスチック製サングラスは、フォトクロミック化合物を含有させることによって、周囲の明るさに応じて透過率が変化して防眩性を調節できる、プラスチック製フォトクロミックサングラス（フォトクロミックレンズ）が急速に人気を得ている。

20

【０００３】

このようなフォトクロミックレンズは、様々な方法で製造されている。具体的には、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むコーティング組成物を塗布する方法、プラスチックレンズの材質自体にフォトクロミック化合物を混合し、レンズを形成する方法が挙げられる。

【０００４】

また、部分的な加工ができること、平滑なフォトクロミック層を形成できること、及び射出成型でプラスチックレンズを製造する際に、同時にフォトクロミック特性を付与できるという点で、以下の方法も検討が進んでいる。つまり、フォトクロミック化合物とウレタンポリマーとを含むフォトクロミック接着剤を使用する方法である。具体的には、該フォトクロミック接着剤をポリカーボネート樹脂などの光学シートに積層した「フォトクロミック積層体」を作製し、次いで、該積層体をレンズ成型用の金型内に装着し、射出成型や熱圧着を行う方法である。この方法によれば、該積層体を有するプラスチック製フォトクロミックサングラスを製造することができる（特許文献１～４参照）。該方法により得られるフォトクロミックレンズ（光学物品）は、射出成型、または熱圧着により該積層体とプラスチックレンズとを接合しているため、該積層体と該レンズとの界面の密着性は非常に高いものとなる。

30

【０００５】

しかしながら、前記特許文献１、及び２に記載された方法で製造された光学物品においては、使用したウレタンポリマーの構造によるものと考えられるが、光学シートとフォトクロミック接着剤の密着性が十分でないため、光学シートが剥離する問題があった（フォトクロミック積層体そのものの密着性が十分でないため、光学シートが剥離する場合があった）。さらに、該ウレタンポリマーの耐熱性が十分ではないため、射出成型や熱圧着を行う際に光学歪が生じたりするといった問題もあった。そのため、該接着剤からなる層のマトリックス樹脂（ウレタンポリマー）自体の耐熱性を向上することが求められていた。

40

【０００６】

一方、特許文献３、及び４に記載された方法では、２液型のウレタンポリマー（末端にイソシアネート基を有する化合物と末端に水酸基を有する化合物との混合物）を採用して

50

いる。この方法は、2液型のウレタンポリマー、及びフォトクロミック化合物を含む組成物を光学シート上へ積層し、この積層後に、2液型のウレタンポリマーを反応させて、高分子量のウレタン樹脂層（接着剤層）を形成している。この方法によれば、積層前の前記組成物は比較的分子量が低いため、該組成物自体の溶解性、及びフォトクロミック化合物の溶解性を低下させないという利点がある。さらに、積層後に、2液型のウレタンポリマーを反応させて高分子量ウレタンポリマーとするため、耐熱性も向上できる。

#### 【0007】

しかしながら、この方法で得られるフォトクロミック接着剤であっても、フォトクロミック積層体そのものの密着性が十分ではなく、光学シートが剥離する問題を解消できなかった。プラスチック製フォトクロミックサングラスは、日常生活で使用するにあたり、高湿度下や、温水と接触する場合があります、このような状況下におかれても、光学シートと該接着剤との密着性が高くなければならない。つまり、フォトクロミック積層体自体が、前記のような状況下におかれても、光学シートが強固に接合していることが望まれる。しかしながら、前記2液型のウレタンポリマーを反応させて得られるフォトクロミック接着剤では、高いフォトクロミック特性を維持したまま、例えば、熱水と接触させた後、光学シートと該接着剤が高い密着性を維持することは困難であり、改善の余地があった。

#### 【0008】

また、前記の射出成型や熱圧着以外の方法であって、「フォトクロミック積層体」を使用してレンズを製造する方法として、以下の方法が提案されている。具体的には、重合性モノマー中にフォトクロミック積層体を浸漬させた後、該重合性モノマーを重合、硬化することにより、プラスチックレンズを形成する方法である（特許文献5、6参照）。この方法によれば、重合性モノマーの種類を変えることによって、得られるレンズの性能を簡単に変えることができ、様々な性能を付与したレンズを製造することができる。また、射出成型、熱圧着と比べ、比較的低温でフォトクロミックレンズを作製できるため、熱によるレンズの歪を低減することもできる優れた方法である。

#### 【0009】

しかしながら、本発明者等の検討によれば、特許文献5、6に記載された方法では、以下の点で改善の余地があることが分かった。特許文献5、6には、フォトクロミック接着剤として、イソシアネート基を有するウレタンポリマーと硬化剤からなる2液型の熱硬化性ウレタンポリマーを使用することが示されている。この特許文献5、6に記載された熱硬化性ウレタンポリマーを使用したところ、重合性モノマーの種類、重合条件によっては、フォトクロミック積層体から熱硬化性ウレタンポリマー、フォトクロミック化合物が重合性モノマー中に溶出する場合があった。この溶出は、フォトクロミック積層体の端部分で生じる。フォトクロミック積層体の溶出が生じた部分は、レンズから取り除く必要があるため、この溶出部分が大きくなればなるほど、レンズの有効面積がより小さくなってしまふ。また、溶出した部分をレンズから取り除くと、フォトクロミック積層体の端面がフォトクロミックレンズの端面と同一面上に存在することになるが、該熱硬化性ウレタンポリマーでは、接着性が十分ではない場合があり、レンズが剥離するといった問題が生じるおそれがあった。

#### 【0010】

さらに、特許文献7には、ジイソシアネート化合物とアクリロイル基を有するジオール化合物とをフォトクロミック化合物の存在下に反応させて、側鎖にアクリロイル基を有するフォトクロミックウレタンポリマーを得、これを基材表面にコートしてフォトクロミックレンズを製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法で使用するフォトクロミックウレタンポリマーは、その中に含まれる前記アクリロイル基の量が、フォトクロミックウレタンポリマー100g中210～400mmolであった。このためと考えられるが、基材表面にコートされたフォトクロミックウレタンポリマーと基材との密着性が悪いためにフォトクロミックウレタンポリマーが剥離するといった問題が生じる恐れがあった。

#### 【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】 米国特許公開2004096666号公報

【特許文献2】 特表2003-519398公報

【特許文献3】 米国公開特許20050233153号公報

【特許文献4】 米国公開特許20020006505号公報

【特許文献5】 特開2005-181426公報

【特許文献6】 特開2005-215640公報

【特許文献7】 特表2006-513276公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

以上の通り、フォトクロミック積層体を使用してフォトクロミックレンズを製造する方法において、従来技術では、フォトクロミック接着剤（フォトクロミック組成物）の光学シートとの密着性、およびそのものの耐熱性を改善する必要があった。また、重合してレンズの母材となる重合性モノマーに対する耐溶解性（以下、耐溶剤性とする場合もある）を向上させる必要があった。これらの性能を満足するフォトクロミック組成物は、射出成型・熱圧着によるフォトクロミックレンズの製造方法、及び重合性モノマー中に埋設させる方法の両方に使用できるようになる。

【0013】

20

したがって、本発明の第一の目的は、光学シート又はフィルムを接合するときの接着層（接着剤）として使用した場合に、優れた密着性、耐熱性、及び耐溶剤性に優れ、かつ優れたフォトクロミック性を発揮するフォトクロミック組成物を提供することにある。

【0014】

また、本発明の第二の目的は、光学シート又はフィルムがフォトクロミック性を有する接着層により接合された積層構造（例えば、フォトクロミック積層体）を含んでなる光学物品であって、密着性、耐熱性、およびフォトクロミック特性に優れた光学物品を提供することにある。

【0015】

さらに、本発明の第三の目的は、前記したような光学物品を製造するに当たり、光学シート又はフィルムとしてポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を使用した場合であっても、外観不良を起こすことなく、光学物品を製造することができる方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者等は前記課題を解決すべく、フォトクロミック接着層の構造と得られる光学物品の特性との関係について検討を行った。その結果、分子内に特定の重合性基を有するウレタンポリマーを使用し、かつ、その重合性基を特定の割合で存在させたフォトクロミック組成物が、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

40

さらに、有機溶媒を使用しないで前記フォトクロミック接着層を形成するか、或いは有機溶媒を用いてキャスト膜を形成した後、乾燥（溶媒除去）することによって、前記フォトクロミック接着層となる“フォトクロミック化合物が分散した特定のウレタンポリマーを含んでなるフォトクロミック接着シート”を別途準備し、該“フォトクロミック接着シート”を用いてフォトクロミック積層体を製造した場合には、溶媒による悪影響が回避でき、フォトクロミック性が低下しないこと、を見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】

即ち、第一の本発明は、分子内に重合性基を有するウレタンポリマー（A）、フォトクロミック化合物（B）、及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーとを含むフォトクロミック組成物であって、前記重合性基が、シラノール基あるいは加水分解して

50

シラノール基を形成しうる基、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる基であって、かつ、フォトクロミック組成物に含まれる重合性基を有する全成分100グラム当たりの重合性基のモル数が、

(1) 重合性基がシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基のときは10ミリモル以上250ミリモル以下であり、

(2) 重合性基が(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基のときは10ミリモル以上200ミリモル以下である

ことを特徴とするフォトクロミック組成物である。

#### 【0019】

また、第一の本発明は、前記ウレタンポリマー(A)が、

分子内に2つ以上の水酸基を有する数平均分子量400～3000のポリオール化合物(A1)と、

分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(A2)と、

分子内にイソシアネート基と反応しうる基を2つ以上有する分子量50～300の鎖延長剤(A3)と、

分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つ、または2つ有し、かつ、分子内に前記重合性基を有する化合物(A4)

とを反応して得られるウレタンポリマー(A)であることが好ましい。

#### 【0020】

さらに、第一の本発明は、重合開始剤、イソシアネート化合物(C)、有機溶媒(D)を含むことが好ましい。

#### 【0021】

第二の本発明は、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムが前記フォトクロミック組成物から得られる接着層を介して接合されてなる積層構造を有する光学物品である。

#### 【0022】

さらに、第三の本発明は、前記光学物品を製造する方法であって、

平滑な基材上に有機溶媒を含む前記フォトクロミック組成物を延展せしめた後に、乾燥して有機溶媒(D)を除去し、さらに平滑な基材を剥離して前記ウレタンポリマー(A)、フォトクロミック化合物(B)及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーを含むフォトクロミック接着シートを準備する工程、及び

互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの間に前記フォトクロミック接着シートを介在させて、該2枚の光学シート又は光学フィルムを接合した後、重合性基を重合させて積層構造を作製する工程、

を含んでなることを特徴とする方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明のフォトクロミック組成物は、接着剤またはバインダーとして機能する。該組成物からなる接着層でポリカーボネート樹脂製などの光学シート又はフィルムを接合して得られる積層体(フォトクロミック積層体)に、分子内に特定の重合性基を有するウレタンポリマーを使用し、その重合性基を特定割合としているため、優れた密着性、フォトクロミック特性(発色濃度、退色速度、耐久性)、耐熱性、及び耐溶剤性を示す。

#### 【0024】

また、前記接着層は、優れた耐熱性を示すため、前記積層体を金型に装着し、次いで該金型にポリカーボネート樹脂の熱可塑性樹脂を射出成形することによって光学物品を製造した場合でも、密着性やフォトクロミック特性が低下し難く、光学歪が生じ難い。

#### 【0025】

さらに、前記フォトクロミック積層体は、透明な熱硬化性樹脂を形成する重合性モノマー中に埋設し、熱硬化によってレンズを作製する手法においても有用である。つまり、本発明のフォトクロミック組成物から得られる接着層(シート)は、耐溶剤性が向上してい

10

20

30

40

50

るため、重合性モノマー中に長時間曝されても、接着層のマトリックスであるウレタンポリマーの重合体、及びフォトクロミック化合物の溶出を抑制することができる。その結果、フォトクロミックレンズの有効面積を向上させることができ、生産性を高めることができる。

#### 【0026】

また、本発明の製造方法によれば、耐溶剤性に劣るポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂からなる光学シート又はフィルムを使用しても、有機溶媒による悪影響が回避できるので、フォトクロミック性を低下させることがない。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0027】

本発明のフォトクロミック組成物は、分子内に重合性基を有するウレタンポリマー（A）（以下、単にA成分とする場合もある。）、フォトクロミック化合物（B）（以下、単にB成分とする場合もある。）、及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーを含むフォトクロミック組成物である。以下、これらA成分、及びB成分について説明する。

#### 【0028】

（A成分：分子内に重合性基を有するウレタンポリマー）

本発明で使用するウレタンポリマー（A成分）が有する重合性基は、シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基（重縮合する基）、（メタ）アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる基である。以下、単にこれらの基をまとめて「重合性基」とする場合もある。なお、加水分解してシラノール基を形成しうる基とは、アルコキシシリル基などである。また、（メタ）アクリレート基とは、アクリレート基、又はメタアクリレート基を指す。

#### 【0029】

従来技術において、フォトクロミック接着剤に使用するウレタンポリマーは、イソシアネート基を有する反応性ウレタンポリマー（プレポリマー）と、イソシアネート基と反応しうる基を有するプレポリマー（ポリオール）を混合し、塗膜を形成後、両者を反応させて高分子量化するものであった。しかし、この方法により得られる接着層は、密着性、耐熱性、耐溶剤性が不十分であるという問題があった。さらに、イソシアネート基は、反応性が高く、雰囲気中の水分と反応するため、目的のポリマーを得られない場合があり、得られる接着層の物性がばらつくことがあった。また、この理由により、イソシアネート基を有する反応性ウレタンポリマーは、保存安定性という点でも改良すべき点があった。

#### 【0030】

これに対し、本発明で使用するウレタンポリマー（A成分）は、分子内にシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基、（メタ）アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる重合性基を有する。そして、これらの重合性基は、フォトクロミック組成物から接着層（シート）を形成した際、および該接着シートにより光学シート又は光学フィルム同士を接合した際に、重合して架橋構造を有するウレタンポリマーを形成するものと推定される。その結果、接着層の主成分となるA成分の重合体は、耐熱性、耐溶剤性が向上し、前記の問題点を解決できるものと推定される。さらに、A成分は、下記に詳述するが、常温では比較的安定であり、開始剤の存在下、熱源や光源により重合を開始できるので、物性の制御が容易である。

#### 【0031】

A成分において、重合性基の数は、優れた効果を発揮するためには、ウレタンポリマー1分子内に2つ以上であることが好ましく、特に、2～5以下となることが好ましい。

#### 【0032】

このA成分は、特に制限されるものではないが、以下の方法で製造することが好ましい。具体的は、A成分は、耐熱性、耐溶剤性、密着性、およびフォトクロミック特性の観点から、

（A1）分子内に2つ以上の水酸基を有する数平均分子量400～3000のポリオール

化合物（以下、単にA 1成分ともいう。）と、

（A 2）分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（以下、単にA 2成分ともいう。）と、

（A 3）分子内にイソシアネート基と反応しうる基を2つ以上有する分子量50～300の鎖延長剤（以下、単にA 3成分ともいう。）と、

（A 4）分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つ、または2つ有し、かつ、分子内に前記重合性基を有する化合物（以下、単にA 4成分ともいう。）

とを反応させて製造することが好ましい。このA 4成分を使用することにより、重合性基を有するウレタンポリマー（A）を製造できる。以下、これらの成分について説明する。

#### 【0033】

（A 1成分：ポリオール化合物）

A 1成分のポリオール化合物は、重合性基を有するウレタンポリマー（A成分）が高架橋体になり過ぎないようにするために分子中に含まれる水酸基数は2～6であることが好ましい。更に、有機溶剤への溶解性を考慮すれば、該水酸基数は2～3であることがより好ましい。

#### 【0034】

A 1成分の数平均分子量は、400～3000であることが好ましい。このA 1成分はポリマーであり、そのため、分子量は数平均分子量で示す。得られるA成分の耐熱性、及びフォトクロミック組成物のフォトクロミック特性（発色濃度、退色速度、耐候性など）、中でも、フォトクロミック化合物の耐候性の観点から、数平均分子量は、400～2500であることが好ましく、400～1500であることがより好ましい。

#### 【0035】

また、A 1成分としては公知のポリオール化合物を何ら制限なく使用することが可能である。具体的には、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオールなどのポリオール化合物を使用することが好ましい。これらは単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。その中でも、耐熱性、密着性、耐候性、耐加水分解性などの観点から、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオールを使用することが好ましい。以下、A 1成分として使用される各種化合物について詳しく説明する。

#### 【0036】

（ポリエーテルポリオール）

A 1成分として使用されるポリエーテルポリオールとしては、“分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物”と“アルキレンオキシド”との反応により得られるポリエーテルポリオール化合物及び該ポリエーテルポリオール化合物の変性体であるポリマーポリオール、ウレタン変性ポリエーテルジポリオール、ポリエーテルエステルコポリマーポリオール等を挙げることが出来る。

#### 【0037】

なお、前記“分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物”としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。また、前記“アルキレンオキシド”としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物が挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。

#### 【0038】

このようなポリエーテルポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、旭硝子株式会社製「エクセノール（登録商標）」シリーズ、「エマルスター（登録商標）」、株式会社ADEKA製「アデカポリエーテル」シリーズなどを挙げることができる。

10

20

30

40

50

## 【0039】

(ポリカーボネートポリオール)

A1成分として使用されるポリカーボネートポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、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, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-4-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス(β-ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、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の低分子ポリオール類の1種類以上ポリオールのホスゲン化より得られるポリカーボネートポリオール、或いはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、及びジフェニルカーボネートによるエステル交換法により得られるポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。

10

## 【0040】

これらポリカーボネートポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノール(登録商標)」シリーズ、株式会社クラレ製「クラレポリオール(登録商標)」シリーズ、ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル(登録商標)」シリーズ、日本ポリウレタン工業株式会社製「ニッポラン(登録商標)」シリーズ、宇部興産株式会社製「ETERNACOLL(登録商標)」シリーズなどを挙げることができる。

20

## 【0041】

本発明のA1成分としては、耐熱性、密着性、耐候性、耐加水分解性などの観点から、ポリカーボネートポリオールを使用することが好ましい。特に、ポリカーボネート樹脂からなる光学シート又はフィルムを接合して積層体を製造する場合においては、接着層と被接着層とが同じ骨格を有し、親和性が向上することにより密着性が安定するため、ポリカーボネートポリオールを用いたA1成分を使用することが好ましい。

## 【0042】

(ポリカプロラクトンポリオール)

A1成分として使用されるポリカプロラクトンポリオールとしては、ε-カプロラクトンの開環重合により得られる化合物が使用できる。

30

## 【0043】

このようなポリカプロラクトンポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル(登録商標)」シリーズなどを挙げることができる。

## 【0044】

(ポリエステルポリオール)

A1成分として使用されるポリエステルポリオールとしては、“多価アルコール”と“多塩基酸”との縮合反応により得られるポリエステルポリオールなどを挙げることができる。ここで、前記“多価アルコール”としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3, 3'-ジメチロールヘブタン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、3, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ヘブタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。また、前記“多塩基酸”としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わな

40

50

い。

#### 【0045】

これらポリエステルジオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、DIC株式会社製「ポリライト（登録商標）」シリーズ、日本ポリウレタン工業株式会社製「ニッポラン（登録商標）」シリーズ、川崎化成工業株式会社製「マキシモール（登録商標）」シリーズなどを挙げることができる。

#### 【0046】

（A2成分：ポリイソシアネート化合物）

本発明でA2成分として使用される“分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物”としては、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、耐候性の観点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び脂環式ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネート化合物を使用することが好ましい。また、特に耐候性を向上させる観点から、A2成分のポリイソシアネート化合物の30質量%以上、特に50質量%以上が、脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び脂環式ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネート化合物であることが好ましい。最も好ましい態様としては、A2成分の100質量%が、脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び脂環式ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネート化合物である。

#### 【0047】

A2成分のポリイソシアネート化合物において、分子内に含まれるイソシアネート基の数は2以上であればよい。ただし、得られるウレタンポリマー（A成分）の溶解性などを考慮すると、分子内に含まれるイソシアネート基の数は2であることが好ましい。分子内に3つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を主として使用した場合には、得られるウレタンポリマー（A成分）の架橋密度が高くなり、有機溶剤への溶解性が低下する傾向にある。

#### 【0048】

A2成分として好適に使用できるポリイソシアネート化合物を例示すれば、ジエチレンジイソシアネート、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1, 8-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート化合物；シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2, 6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートの異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 9-ジイソシアナト-5-メチルノナン、1, 1-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2-イソシアナト-4-[(4-イソシアナトシクロヘキシル)メチル]-1-メチルシクロヘキサン、2-(3-イソシアナトプロピル)シクロヘキシルイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート化合物；フェニルシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の異性体混合物、トルエン-2, 3-ジイソシアネート、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、フェニレン-1, 3-ジイソシアネート、フェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナトメチルベンゼン、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビス(1, 1'-ビフェニル)、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビスフェニル、1, 2-ジイソシアナトベンゼン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)-2

、3, 5, 6-テトラクロロベンゼン、2-ドデシル-1, 3-ジイソシアナトベンゼン、1-イソシアナト-4-[(2-イソシアナトシクロヘキシル)メチル]2-メチルベンゼン、1-イソシアナト-3-[(4-イソシアナトフェニル)メチル]-2-メチルベンゼン、4-[(2-イソシアナトフェニル)オキシ]フェニルイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート化合物；を挙げることができる。

#### 【0049】

これらの中でも、得られるフォトクロミック組成物の耐候性の観点から、前記の通り、A2成分のポリイソシアネート化合物の30質量%以上、特に50質量%以上が、脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び脂環式ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネート化合物であることが好ましい。好適な化合物を具体的に例示すると、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1, 8-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2, 6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートの異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネートが挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

#### 【0050】

また、このポリイソシアネート化合物は、分子内に以下の重合性基を有する化合物であってもよい。この重合性基は、シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる基である。なお、該重合性基がシラノール基である場合、イソシアネート基と反応して制御が困難となるため、加水分解してシラノール基を形成しうる基、例えば、アルコキシ基であることが好ましい。

#### 【0051】

加水分解してシラノール基を形成しうる基を有するジイソシアネート化合物を例にして、該化合物の製造方法を説明する。該ジイソシアネート化合物としては、分子内に3つのイソシアネート基を有するトリイソシアネート化合物と、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基(アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基)と加水分解してシラノール基を形成しうる基を有する化合物との反応生成物が挙げられる。トリイソシアネート化合物としては、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、2-イソシアナートエチル(2, 6-ジイソシアナート)ヘキサノエート、1-メチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネートなどを挙げることができる。また、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基と加水分解してシラノール基を形成しうる基を有する化合物としては、下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。前記トリイソシアネート化合物のイソシアネート基と、例えば、一般式(1)で示された化合物の1つのイソシアネート基と反応しうる基とを反応させることにより、分子内に2つのイソシアネート基と加水分解してシラノール基を形成しうる基が存在する化合物(ジイソシアネート化合物)を得ることができる。

#### 【0052】

また、前記トリイソシアネート化合物と反応させる化合物として、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基と、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、またはビニル基等の重合性基とを有する化合物を使用することもできる。これら化合物を使用することにより、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、またはビニル基の重合性基を有するジイソ

シアネート化合物となる。

【0053】

なお、前記のような重合性基を有するジイソシアネート化合物をA2成分として使用することにより、重合性基を有するA成分を合成できる。そのため、A2成分として、重合性基を有する該ジイソシアネート化合物を使用する場合、下記に詳述するA4成分（重合性基付与化合物）を使用してもよいし、使用しなくてもよい。

【0054】

これらのジイソシネート化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

【0055】

（A3成分：鎖延長剤）

A3成分として使用される鎖延長剤は、分子内にイソシアネート基と反応しうる基を2つ以上有する分子量50～300の化合物である。なお、鎖延長剤はポリマーではないため、該分子量は、鎖延長剤そのものの分子量を指す。

【0056】

該A3成分は、ウレタンポリマー（A）を合成する際の鎖延長剤として機能するものである。A3成分を用いることにより、本発明の重合性基を有するウレタンポリマー（A）の分子量、耐熱性、フォトクロミック特性などの制御が可能となる。該鎖延長剤の分子量が50未満の場合には、得られるウレタンポリマー（A）が硬くなりすぎる傾向がある。また、得られるフォトクロミック組成物の耐熱性は向上するものの、密着性やフォトクロミック特性が低下する傾向にある。一方で、該鎖延長剤の分子量が300を越える場合には、得られるウレタンポリマー（A）が柔らかくなりすぎる傾向がある。そのため、得られるフォトクロミック組成物の耐熱性、密着性、フォトクロミック特性のいずれも低下する傾向にある。以上のことから、該鎖延長剤の分子量は、50～250であることがより好ましく、55～200であることが最も好ましい。

【0057】

本発明におけるA3成分は、ジアミン化合物、トリアミン化合物、アミノアルコール化合物、アミノカルボン酸化合物、アミノチオール化合物、ジオール化合物、及びトリオール化合物から選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤であることが好ましい。以下、ジアミン化合物、トリアミン化合物、アミノアルコール化合物、アミノカルボン酸化合物、アミノチオール化合物をまとめて、アミノ基含有化合物とする場合もある。アミノ基含有化合物としては、分子内に少なくとも2つ以上のイソシアネート基と反応する基を有し、その内の少なくとも1つがアミノ基（ $-\text{NH}_2$ 基、及び $-\text{NH}(\text{R})$ 基、Rは置換基）であり、アミノ基以外のイソシアネート基との反応性基は、水酸基（ $-\text{OH}$ 基）、メルカプト基（ $-\text{SH}$ 基：チオール基）、カルボキシル基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基〕、又は酸クロライド基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCl}$ 基〕である。

【0058】

A3成分のアミノ基含有化合物として好適に使用される化合物を例示すれば、ジアミン化合物、及びトリアミン化合物として、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、N,N-ビス（2-アミノエチル）ピペラジン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（4-アミノ-3-ブチルシクロヘキシル）メタン、1,2-、1,3-及び1,4-ジアミノシクロヘキサン、ノルボルネンジアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジン、フェニレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタレンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジブチルエチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、1,2,5-ペンタントリアミン等を挙げることができる。

【0059】

また、アミノアルコール化合物としては、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、2-ピペリジンメタノール、3-ピペリジンメタノール、4-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、4-ピペリジンエタノール等を挙げることができる。

【0060】

アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、リシン、ロイシン等を挙げることができる。

【0061】

アミノチオールとしては、1-アミノチオール、2-アミノエタンチオール等を挙げることができる。

【0062】

また、A3成分のジオール化合物、及びトリオール化合物として好適に使用される化合物を例示すれば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,4-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-ビス(ヒドロキシエチル)-シクロヘキサン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。

【0063】

以上のアミノ基含有化合物、ジオール化合物、及びトリオール化合物などの鎖延長剤は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

【0064】

前記鎖延長剤においては、耐熱性、密着性、フォトクロミック化合物の耐久性などの観点から、アミノ基含有化合物を使用することが好ましく、特にジアミン化合物を使用することがより好ましい。この理由は、A成分を合成する際に、アミノ基含有化合物を用いることにより、ウレタンポリマー(A成分)がウレア結合を有することになり、分子の剛直性が高くなると共に、分子鎖間の水素結合がより強固になると考えられる。その結果、フォトクロミック組成物の耐熱性が向上するものと推定している。また、フォトクロミック化合物の耐久性が向上することに関しては、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合がより強固となることによって、空気中の酸素が該ウレタンポリマー(A成分)中へ拡散し難くなり、フォトクロミック化合物の一般的な劣化機構として知られている光酸化劣化が抑制されたためであると推定している。さらに、密着強度が向上することに関しては、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合が強固となって樹脂の凝集破壊が起こりにくくなったためであると推定している。

【0065】

また、鎖延長剤としては、後述する一般式(5)、(6)、(7)、及び(8)等の重合性基を側鎖に導入可能な化合物を用いることもできる。そのため、A3成分として、前述のような重合性基を有する鎖延長剤を使用する場合、下記に詳述するA4成分(重合性基付与化合物)を使用してもよいし、使用しなくてもよい。

【0066】

(A4成分：分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1、または2つ有し、かつ、重合性基を有する化合物(重合性基付与化合物))

本発明は、重合性基を有するウレタンポリマー(A)を使用することにより、フォトクロミック接着シート(層)を形成するウレタンポリマーの架橋密度を向上させることができる。そのため、該ウレタンポリマーの耐熱性、耐溶剤性の向上とともに、フォトクロミ

10

20

30

40

50

ック化合物の耐久性、及び光学シートとフォトクロミック接着シート（層）との密着性を向上できる。

【0067】

A 4 成分は、分子内にイソシアネート基と反応しうる基を 1、または 2 つ有し、かつ、重合性基を有する化合物（重合性基付与化合物）である。前述のイソシアネート基と反応しうる基とは、アミノ基（ $-\text{NH}_2$  基）、水酸基（ $-\text{OH}$  基）、メルカプト基（ $-\text{SH}$  基）、カルボキシル基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  基〕及び酸クロライド基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCl}$  基〕から選ばれる。

【0068】

前記重合性基は、シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基、（メタ）アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる基である。A 4 成分は、該重合性基を分子内に少なくとも 1 つ以上有することで、ウレタンポリマー（A）に重合性基を導入できる。以下、A 4 成分として使用される各種化合物について詳しく説明する。先ず、ウレタンポリマー（A）の末端に重合性基を導入できる化合物について説明する。

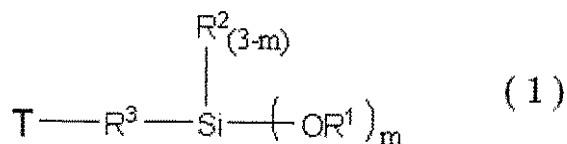
【0069】

（ウレタンポリマーの末端に重合性基を導入できる重合性基付与化合物（A 4 成分））  
（シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基を末端に導入する重合性付与化合物）

この化合物としては、下記一般式（1）で示される化合物が挙げられる。

【0070】

【化 1】



【0071】

（式中、

$\text{R}^1$  は、水素原子、又は炭素数 1～5 のアルキル基であり、

$\text{R}^2$  は、炭素数 1～5 のアルキル基であり、

$\text{R}^3$  は、炭素数 1～20 のアルキレン基、又は炭素数 3～20 のポリメチレン基であり、

、

T は、イソシアネート基と反応しうる基であり、

m は、1～3 の整数である。）。

【0072】

前記一般式（1）において、 $\text{R}^1$  は、水素原子、又は炭素数 1～5 のアルキル基である。中でも、得られるフォトクロミック組成物の保存安定性、操作性を考慮すると、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましい。特に、好ましくは、メチル基、またはエチル基である。

【0073】

$\text{R}^2$  は、炭素数 1～5 のアルキル基であり、特に、メチル基、またはエチル基であることが好ましい。

【0074】

$\text{R}^3$  は、炭素数 1～20 のアルキレン基、又は炭素数 3～20 のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数 1～10 のアルキレン基、又は炭素数 3～10 のポリメチレン基である。

【0075】

T は、イソシアネート基と反応しうる基であり、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基である。中でも、イソシアネート基との反応性、入手の容易さなどの観点からアミノ基であることが好適である。

## 【0076】

mは、1～3の整数であり、ウレタンポリマー（A）から形成されるポリウレタン樹脂層（接着層）の架橋密度が向上することから、2又は3であることが好ましい。

## 【0077】

前記一般式（1）で示される化合物を例示すれば、

アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、β-アミノエチルトリメトキシシラン、β-アミノエチルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリプロポキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルトリブトキシシラン等のアミノアルキルトリアルコキシシラン；β-アミノエチルメチルジメトキシシラン、β-アミノエチルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジプロポキシシラン等の（アミノアルキル）アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するアミノアルキルジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

10

## 【0078】

また、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、β-メルカプトエチルトリメトキシシラン、β-メルカプトエチルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリプロポキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリブトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン；β-メルカプトエチルメチルジメトキシシラン、β-メルカプトエチルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジプロポキシシラン等の（メルカプトアルキル）アルキルジアルコキシシランやこれらに対応するメルカプトアルキルジアルキル（モノ）アルコキシシランなどが挙げられる。

20

## 【0079】

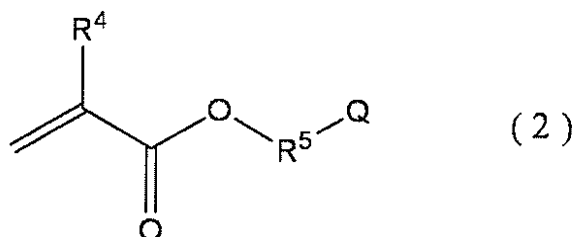
（（メタ）アクリレート基を末端に導入する重合性付与化合物）

この化合物としては、下記一般式（2）で示される化合物が挙げられる。

## 【0080】

## 【化2】

30



## 【0081】

（式中、

R<sup>4</sup>は、水素原子、又はメチル基であり、

40

R<sup>5</sup>は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数3～20のポリメチレン基であり、

Qは、イソシアネート基と反応しうる基である。）。

## 【0082】

前記一般式（2）において、R<sup>4</sup>は、水素原子、またはメチル基である。

## 【0083】

また、R<sup>5</sup>は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数3～20のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数3～10のポリメチレン基である。

## 【0084】

50

Qは、イソシアネート基と反応しうる基であり、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基などが挙げられるが、化合物の安定性の観点から、水酸基であることが好適である。

前記一般式(2)で示される化合物を例示すれば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノアクリレート等のアクリル酸エステルモノオール；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノメタクリレート等のメタクリル酸エステルモノオールが挙げられる。

【0085】

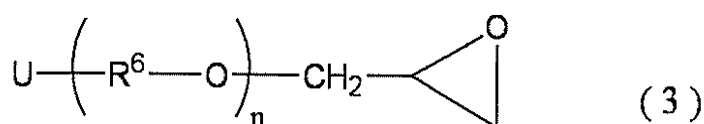
10

(エポキシ基を末端に導入する重合性基付与化合物)

この化合物としては、下記一般式(3)で示される化合物が挙げられる。

【0086】

【化3】



【0087】

(式中、

20

$R^6$ は、炭素数1~20のアルキレン基、又は炭素数3~20のポリメチレン基であり、 $n$ は0~3の整数であり、 $U$ はイソシアネート基と反応しうる基である。)

【0088】

前記一般式(3)において、 $R^6$ は、炭素数1~20のアルキレン基、又は炭素数3~20のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数1~10のアルキレン基、又は炭素数3~10のポリメチレン基である。

【0089】

$n$ は0~3の整数であり、0または1の整数であることが好ましい。特に、 $n$ が0の場合には、 $U$ は直接メチレン基に結合している。

【0090】

30

$U$ は、イソシアネート基と反応しうる基であり、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基であるが、入手の容易さなどの観点から水酸基であることが好ましい。

【0091】

前記一般式(3)で示される化合物は、例えば、2価のアルコールとエピクロルヒドリンとの反応によって合成することができる。本発明にかかる合成方法を特に制限するものではないが、いずれの合成においても、2価のアルコール1モルに対してエピクロルヒドリン1モルが結合したものとなる。2価のアルコールとエピクロルヒドリンとの反応において、対応する副生成物が生じるが、従来の分離方法により単離することが可能である。

【0092】

前記一般式(3)で示される化合物を例示すれば、グリシドール、ブタンジオールモノグリシジルエーテル、ヘキサンジオールモノグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテル等が挙げられる。

40

【0093】

(ビニル基を末端に導入する重合性付与化合物)

この化合物としては、下記一般式(4)で示される化合物が挙げられる。

【0094】

【化4】



【0095】

50

(式中、

$R^7$  は炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、又は炭素数 3 ～ 20 のポリメチレン基であり、  
V は、イソシアネート基と反応しうる基である。 ) 。

【0096】

前記一般式 (4) において、 $R^7$  は、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、又は炭素数 3 ～ 20 のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、又は炭素数 3 ～ 10 のポリメチレン基である。

【0097】

V は、イソシアネート基と反応しうる基であり、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基である。

10

【0098】

前記一般式 (4) で示される化合物を例示すれば、アリルアルコール等が挙げられる。

【0099】

次に、ウレタンポリマー (A) の側鎖に重合性基を導入できる化合物について説明する。

【0100】

(ウレタンポリマーの側鎖に重合性基を導入できる重合性付与化合物 (A4) )

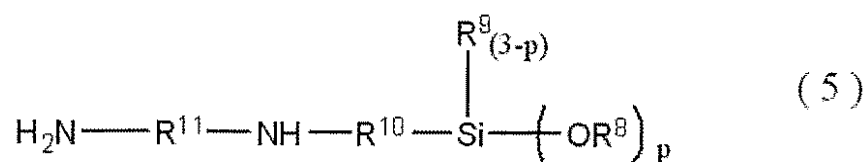
(シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基を側鎖に導入する重合性付与化合物)

この化合物としては、下記一般式 (5)、または (6) で示される化合物を挙げること

20

【0101】

【化5】



【0102】

(式中、

$R^8$  は、水素原子、又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、

$R^9$  は、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、

$R^{10}$ 、及び  $R^{11}$  は、それぞれ、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、又は炭素数 3 ～ 20 のポリメチレン基であり、

p は、1 ～ 3 の整数である。 ) 。

【0103】

前記一般式 (5) において、 $R^8$  は、水素原子、又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。中でも、得られるフォトクロミック組成物の保存安定性、操作性を考慮すると、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましい。特に、好ましくは、メチル基、またはエチル基である。

30

40

【0104】

$R^9$  は、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基であり、好ましくはメチル基、またはエチル基である。

$R^{10}$ 、及び  $R^{11}$  は、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、又は炭素数 3 ～ 20 のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、又は炭素数 3 ～ 10 のポリメチレン基である。

【0105】

p は、1 ～ 3 の整数であり、ウレタンポリマー (A) から形成されるポリウレタン樹脂層 (接着層) の架橋密度が向上することから、2 又は 3 であることが好ましい。

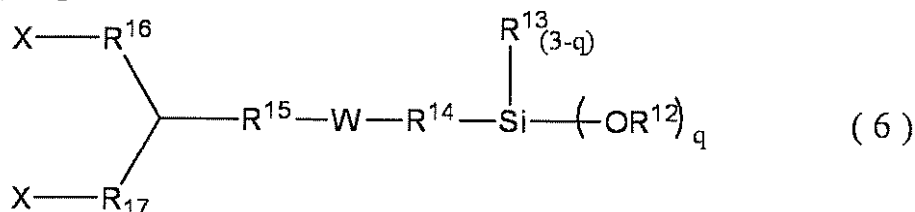
【0106】

50

前記一般式（５）で示される化合物を例示すれば、 $N-\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等の $N$ -（アミノアルキル）アミノアルキルトリアルコキシシラン； $N-\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の $N$ -（アミノアルキル）アミノアルキルアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。

【０１０７】

【化６】



10

【０１０８】

（式中、

$\text{R}^{12}$  は、水素原子、又は炭素数１～５のアルキル基であり、

$\text{R}^{13}$  は、炭素数１～５のアルキル基であり、

$\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び $\text{R}^{17}$  は、それぞれ、炭素数１～２０のアルキレン基、又は炭素数３～２０のポリメチレン基であり、

20

$q$  は、１～３の整数であり、 $W$  は、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$ 、または $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$ であり、

$X$  はイソシアネートと反応しうる基である。）。

【０１０９】

前記一般式（６）において、 $\text{R}^{12}$  は、水素原子、又は炭素数１～５のアルキル基である。中でも、得られるフォトクロミック組成物の保存安定性、操作性を考慮すると、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。特に、好ましくは、メチル基、またはエチル基である。

【０１１０】

$\text{R}^{13}$  は、炭素数１～５のアルキル基であり、好ましくはメチル基、またはエチル基である。

30

$\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、及び $\text{R}^{17}$  は、炭素数１～２０のアルキレン基、又は炭素数３～２０のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数１～１０のアルキレン基、又は炭素数３～１０のポリメチレン基である。

【０１１１】

$q$  は、１～３の整数であり、ウレタンポリマー（Ａ）から形成されるポリウレタン樹脂層（接着層）の架橋密度が向上することから、２又は３であることが好ましい。

【０１１２】

$W$  は、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$ 、または $-\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{NH}-$ であり、イソシアネート基と、水酸基、またはアミノ基の反応によって形成される。

40

【０１１３】

$X$  は、イソシアネート基と反応しうる基であり、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基である。中でも、イソシアネート基との反応性、合成の容易さなどの観点からアミノ基、または水酸基であることが好適である。

【０１１４】

前記一般式（６）で示される化合物としては、分子内に３つのイソシアネート基と反応しうる基を有する化合物（３価のアルコール、または３価のアミン）と、分子内にイソシアネート基と加水分解してシラノール基を形成しうる基を有する化合物（イソシアネート基を有するアルコキシシラン化合物）の反応により得られる。本発明にかかる合成方法を特に制限するものではないが、いずれの合成においても、分子内に３つのイソシアネート

50

基と反応しうる基を有する化合物 1 モルに対して、分子内にイソシアネート基とシラノール基、または加水分解してシラノール基を形成しうる基を有する化合物 1 モルが反応したものである。

【0115】

分子内に 3 つのイソシアネート基と反応しうる基を有する化合物をしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の 3 価のアルコール；2, 2', 2''-トリアミノトリエチルアミン、4-アミノメチルオクタシ-1, 8-ジアミン等の 3 価のアミンが挙げられる。分子内にイソシアネート基と加水分解してシラノール基を形成しうる基を有する化合物としては、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

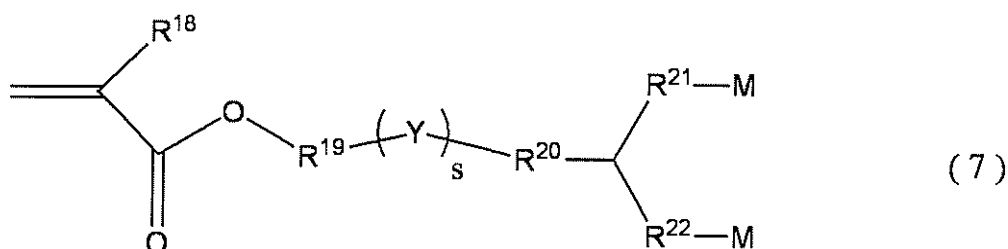
【0116】

( (メタ) アクリレート基を側鎖に導入する重合性付与化合物)

この化合物としては、下記一般式 (7) で示される化合物が挙げられる。

【0117】

【化 7】



20

【0118】

(式中

$R^{18}$  は、水素原子、又はメチル基であり、

$R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び  $R^{22}$  は、それぞれ、炭素数 1～20 のアルキレン基、又は炭素数 3～20 のポリメチレン基であり、

$s$  は、0、または 1 の整数であり、

$Y$  は、 $-O(C=O)NH-$ 、または  $-NH(C=O)NH-$  であり、

$M$  は、イソシアネートと反応しうる基である。)

30

【0119】

前記一般式 (7) において、 $R^{18}$  は、水素原子、またはメチル基である。

【0120】

また、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、及び  $R^{22}$  は、それぞれ、炭素数 1～20 のアルキレン基、又は炭素数 3～20 のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数 1～10 のアルキレン基、又は炭素数 3～10 のポリメチレン基である。

【0121】

$s$  は、0、または 1 の整数であり、 $s$  が 0 の場合には、 $R^{19}$  と  $R^{20}$  が直接結合する。

$Y$  は、 $-O(C=O)NH-$  であり、イソシアネート基と、水酸基の反応によって形成される。

40

【0122】

$M$  は、イソシアネート基と反応しうる基であり、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基などが挙げられるが、化合物の安定性の観点から、水酸基であることが好適である。

【0123】

前記一般式 (7) で示される化合物としては、3 価のアルコールと (メタ) アクリル酸、または分子内にイソシアネート基と (メタ) アクリレート基を有する化合物の反応生成物が挙げられる。本発明にかかる合成方法を特に制限するものではないが、いずれの合成においても、3 価のアルコール 1 モルに対して (メタ) アクリル酸、または分子内にイソ

50

シアネート基と（メタ）アクリレート基を有する化合物 1 モルが結合したものとなる。

【0124】

使用される 3 価のアルコールを例示すれば、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等が挙げられる。使用される分子内にイソシアネート基と（メタ）アクリレート基を有する化合物としては、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

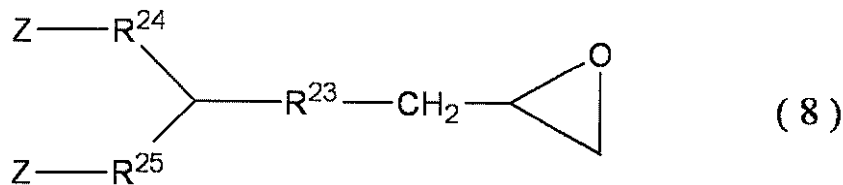
【0125】

（エポキシ基を側鎖に導入する重合性付与化合物）

この化合物としては、下記一般式（8）で示される化合物を挙げることができる。

【0126】

【化 8】



【0127】

（式中、

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、及び  $R^{25}$  は、それぞれ、炭素数 1～20 のアルキレン基、又は炭素数 3～20 のポリメチレン基であり、

Z は、イソシアネート基と反応する基である。）

前記一般式（8）において、

$R^{23}$ 、 $R^{24}$ 、及び  $R^{25}$  は、それぞれ、炭素数 1～20 のアルキレン基、又は炭素数 3～20 のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数 1～10 のアルキレン基、又は炭素数 3～10 のポリメチレン基である。

【0128】

Z は、イソシアネート基と反応しうる基であり、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基であるが、入手の容易さなどの観点から水酸基であることが好ましい。

【0129】

前記一般式（8）で示される化合物としては、3 価のアルコールとエピクロルヒドリンとの反応により合成することができる。本発明にかかる合成方法を特に制限するものではないが、いずれの合成においても、3 価のアルコール 1 モルに対してエピクロルヒドリン 1 モルが結合したものとなる。3 価のアルコールとエピクロルヒドリンとの反応において、対応する副生成物が生じるが、従来の分離方法により単離することが可能である。ウレタンポリマー側鎖にエポキシ基を導入しうる化合物を合成するために使用される 3 価のアルコールを例示すれば、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等が挙げられる。

【0130】

以上のような A 4 成分を使用してウレタンポリマー（A）を製造することにより、該ウレタンポリマーが重合性基を有するものとなる。この A 4 成分は、ウレタンポリマー（A）から形成される接着層の耐熱性、耐溶剤性、密着性の向上を目的として、得られるウレタンポリマー（A）の分子末端、および側鎖のどちらにも導入することが可能である。

【0131】

本発明で使用するウレタンポリマー（A）は、前記 A 1、A 2、A 3、及び A 4 成分から合成することができるが、以下に示す A 5 成分（分子内にイソシアネート基と反応しうる基を 1 つ有する反応停止剤）を使用することもできる。次に、この A 5 成分（反応停止剤）について説明する。

【0132】

（A 5 成分：分子内に 1 つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤（反応停止剤））

本発明で用いるウレタンポリマー（A）を合成する際に、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤（以下、単にA5成分ともいう。）を併用することも可能である。

#### 【0133】

A5成分としては、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤であり、該A5成分を用いることにより、ウレタンポリマー（A）の末端をイソシアネート基以外の非重合性基に変換することができる。ただし、ウレタンポリマー（A）は、分子内に必ず前記重合性基を有するものでなければならない。

#### 【0134】

前記イソシアネート基と反応しうる基とは、アミノ基（ $-NH_2$ 基、及び $-NH(R)$ 基）、水酸基（ $-OH$ 基）、メルカプト基（ $-SH$ 基：チオール基）、カルボキシル基〔 $-C(=O)OH$ 基〕、又は酸クロライド基〔 $-C(=O)OCl$ 基〕が挙げられる。

#### 【0135】

この反応停止剤は、イソシアネート基と反応しうる基を分子内に1つだけ有する。2つ以上該基が存在すると、A4成分との反応により得られるA成分が高分子量化し、有機溶剤希釈時に高粘度になるため、塗膜が困難になる場合がある。また、得られるフォトクロミック接着剤の接着性（光学シートとの密着性）を低下させる傾向にある。該反応停止剤を、本発明のウレタン樹脂末端に導入することにより、ウレタン樹脂の数平均分子量を制御することが可能となり、密着性、耐熱性、及びフォトクロミック特性を容易に目的の物性に調整できる。

#### 【0136】

また、該反応停止剤は、その分子内に、ピペリジン構造、ヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、またはベンゾトリアゾール構造を有する化合物を用いることが好ましい。その理由は、前記のピペリジン構造、ヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、またはベンゾトリアゾール構造が、光安定化効果（ピペリジン構造）、酸化防止効果（ヒンダードフェノール構造）、または紫外線吸収効果（トリアジン構造、又はベンゾトリアゾール構造）を発揮する部位となるからである。これらの構造を有する反応停止剤を使用することにより、A成分であるウレタンポリマー自体、及びフォトクロミック化合物の耐久性（光安定性、酸化防止性能、紫外線吸収性能）を向上することができる。また、ヒンダードアミンや酸化防止剤といった添加剤の添加量を減少させることができるため、添加剤の添加による密着性の低下を改善することができる。中でも、フォトクロミック化合物の耐久性を向上させるためには、ピペリジン構造を有する化合物を使用することが好ましい。

#### 【0137】

A5成分として好適に使用される反応停止剤としては、例えば、ピペリジン構造を有するものとしては、以下の化合物が挙げられる。具体的には、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリジンなどのピペリジン構造を分子内に有し、1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤が挙げられる。また、この他、ヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、またはベンゾトリアゾール構造を分子内に有し、1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤を使用することもできる。

#### 【0138】

また、その他のA5成分としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、tert-ブチルアミンなどの反応停止剤が挙げられる。これらアミン系の化合物は、通常、室温ではイソシアネート基1モルに対して1モルしか反応しないため、反応停止剤となりうる。

#### 【0139】

前記A5成分は、得られるフォトクロミック組成物の耐候性の向上を目的として、ウレタンポリマー（A）の分子末端に導入することが好ましい。分子末端に導入することによ

り、ウレタン樹脂本来の耐熱性、機械的強度（剥離強度）を損なわないという利点が考えられる。

#### 【0140】

以上の反応停止剤は、単独で用いても、2種類以上を混合して用いても構わないが、ウレタンポリマー（A）、及びフォトクロミック化合物の耐久性を向上させるという観点から、ピペリジン構造を有する反応停止剤を用いることが好適である。

#### 【0141】

（A成分の合成方法）

これらA1成分、A2成分、A3成分、及びA4成分、さらに必要に応じてA5成分を反応させてA成分を得る場合には、所謂ワンショット法またはプレポリマー法を採用することができ、例えば次のような方法によって好適にA成分を得ることができる。

10

#### 【0142】

（合成方法1：（末端に重合性基を有するA成分））

A1成分とA2成分とを反応させてウレタンプレポリマーを得、次いで該ウレタンプレポリマーとA3成分を反応させる。得られたポリマーに残存する末端イソシアネート基と、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有するA4成分と、必要に応じて、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤（A5）を反応させることにより、A成分を製造することができる。

#### 【0143】

前記方法において、A1成分とA2成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）などの有機溶媒が使用できる。反応に際しては、A2成分であるポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基と不純物としての水との反応を避けるため、各種反応試剤及び溶媒は、予め脱水処理を行い、十分に乾燥しておくことが好ましい。また、前記反応を行う際には、ジラウリル酸ジブチルスズ、ジメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、テトラメチル-1,6-ヘキサジアミン、テトラメチル-1,2-エタンジアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンなどの触媒を添加してもよい。触媒を使用する際の添加量としては、該A成分の合計100質量部に対して0.001～1質量部であることが好ましい。

20

30

#### 【0144】

このようにして得られたウレタンプレポリマーとA3成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

#### 【0145】

さらに、得られたポリマーとA4成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

40

#### 【0146】

前記反応により、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマー（A）が生成した場合には、そのまま使用することもできる。ただし、フォトクロミック組成物の保存安定性、さらなる耐候性を向上させるためには、A5成分と該イソシアネート基とを反応させることが好ましい。A5成分と前記ウレタンポリマー（A）との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、

50

ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

#### 【0147】

(合成方法2：(側鎖に重合性基を有するA成分))

A1成分とA2成分とを反応させてウレタンプレポリマーを得、さらに分子内に2つのイソシアネート基と反応しうる基を有するA4成分を混合・反応させることにより、側鎖に重合性基を有するウレタンプレポリマーを得、次いで該ウレタンプレポリマーとA3成分を反応させることにより、A成分を製造することができる。

#### 【0148】

前記方法において、A1成分とA2成分との反応は、前述の合成方法1記載の方法と同様にして行うことができる。

#### 【0149】

次いで、前記反応液に側鎖に重合性基を導入可能なA4成分を添加し、前述の合成方法1記載のA1成分とA2成分との反応と同様にして行うことにより、プレポリマーが得られる。

#### 【0150】

このようにして得られたウレタンプレポリマーとA3成分との反応、次に実施されるA4成分との反応、さらには適宜実施されるA5成分との反応は、前述の合成方法1記載の方法と同様にして行うことができる。

#### 【0151】

(各成分の配合割合、A成分の特性)

前記方法において反応に使用するA1成分、A2成分、A3成分、A4成分、及び必要に応じて使用するA5成分の量比は、適宜決定すればよいが、得られるフォトクロミック組成物、及び該組成物から得られるフォトクロミック接着シート(層)の耐熱性、接着強度、フォトクロミック特性(発色濃度、退色速度、耐候性など)のバランスの観点から、次のような量比とすることが好ましい。A1成分、A2成分、及びA3成分の量比は、

A1成分に含まれる水酸基の総モル数を $n_1$ とし、

前記A2成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_2$ とし、

前記A3成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を $n_3$ とし、

前記A4成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を $n_4$ とし、

前記A5成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を $n_5$ としたときに、

$n_1 : n_2 : n_3 : n_4 : n_5 = 0.33 \sim 0.85 : 1.0 : 0.1 \sim 0.65 : 0.01 \sim 0.3 : 0 \sim 0.2$ となる量比とすることが好ましい。得られるフォトクロミック組成物(フォトクロミック接着剤)が、優れた密着性、耐熱性、フォトクロミック特性を発揮するためには、好ましくは、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 : n_5 = 0.4 \sim 0.85 : 1.0 : 0.1 \sim 0.55 : 0.02 \sim 0.25 : 0.01 \sim 0.15$ 、より好ましくは、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 : n_5 = 0.45 \sim 0.8 : 1.0 : 0.15 \sim 0.5 : 0.04 \sim 0.2 : 0.01 \sim 0.1$ である。ここで、前記 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$ 及び $n_5$ は、各成分として用いる化合物の使用モル数と該化合物1分子中に存在する各基の数の積として求めることができる。但し、上記式中、 $0.9 \leq n_1 + n_3 + n_4 \leq 1.1$ であることが好適であり、さらに、 $n_1 + n_3 + n_4 = 1$ であることが最適である。

#### 【0152】

つまり、A5成分を使用しない場合には、保存安定性を考慮すると、 $n_2 = n_1 + n_3 + n_4$ となることが好ましい。また、A5成分を使用した場合には、同様に保存安定性を考慮すると、 $n_2 = n_1 + n_3 + n_4 + n_5$ となることが好ましい。

#### 【0153】

このような反応により得られたウレタンポリマー(A)は、反応溶媒に溶解しているまま使用しても構わないが、必要に応じて溶媒を留去する、或いは水などの貧溶媒中に反応液を滴下し、ウレタンポリマー(A)を沈降・濾過後、乾燥させるなどの後処理を行って

、A成分として使用すればよい。

【0154】

A成分は、形成される接着層の耐熱性、接着強度、フォトクロミック特性（発色濃度、退色速度、耐候性など）などの観点から、その分子量は、2千～10万であることが好ましく、さらに3千～5万であることが好ましく、特に4千～3万であることが最も好ましい。なお、前記ウレタンポリマーの分子量は、ポリエチレンオキシド換算によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）を用いて、カラム：Shodex KD-805、KD-804（昭和電工株式会社製）、溶離液：LiBr（10mmol/L）/DMF溶液、流速：1ml/min、検出器：RI検出器、ウレタンポリマー試料溶液：0.5%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液の条件により測定したピークトップの分子量を意味する。

10

【0155】

本発明のフォトクロミック組成物は、下記に詳述するが、このA成分に含まれる重合性基を含めて、フォトクロミック組成物に含まれる重合性基を有する全成分100グラム（g）当たりの重合性基のモル数が、

（1）重合性基がシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基のときは10ミリモル以上250ミリモル以下であり、

（2）重合性基が（メタ）アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基のときは10ミリモル以上200ミリモル以下

でなければならない。

20

【0156】

（B成分：フォトクロミック化合物）

本発明のフォトクロミック組成物でB成分として用いるフォトクロミック化合物としては、クロメン化合物、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物などの公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することが出来る。これらは、単独使用でもよく、2種類以上を併用しても良い。

【0157】

前記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、WO94/22850号パンフレット、WO96/14596号パンフレットなどに記載されている化合物を挙げることができる。

30

【0158】

特に、クロメン化合物としては前記特許文献に記載されたもの以外にも、優れたフォトクロミック性を有するクロメン化合物が知られており、このようなクロメン化合物はB成分として好適に使用できる。このようなクロメン化合物としては、特開2001-031670号、特開2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-344761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2000-219678号、特開2000-219686号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171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、米国特許5645767号公報、米国特許5658501号公報、米国特許5961892号公報、米国特許6296785号公報、日本国特許第4424981号公報、日本国特許第4424962号公報、WO2009/136668号パンフレット、WO2008/023828号パンフレット、日本国特許第4369754号公報、日本国特許第4301621号公報、日本国特許第4256985号公報、WO2007/086532号パンフレット、特開平2009-120536号、特開2009-67754号、特開2009-67680号、特開2009-57300号、日本国特許4195615号公報、日本国特許4158881号公報、日本国特許

40

50

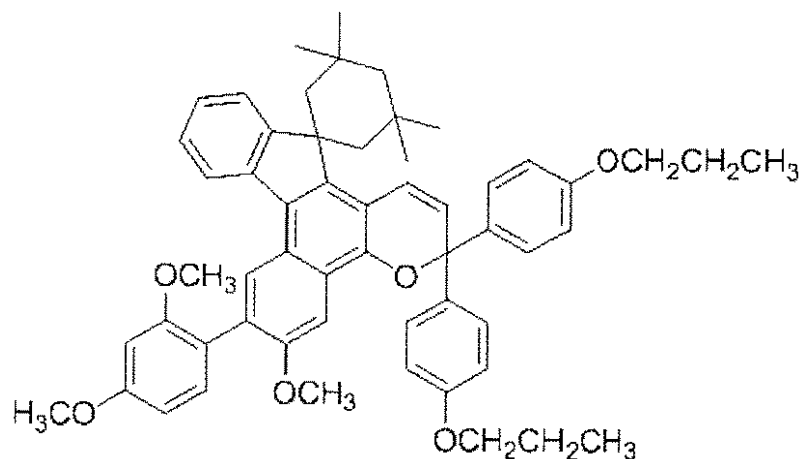
4157245号公報、日本国特許4157239号公報、日本国特許4157227号公報、日本国特許4118458号公報、特開2008-74832号、日本国特許3982770号公報、日本国特許3801386号公報、WO2005/028465号パンフレット、WO2003/042203号パンフレット、特開2005-289812号、特開2005-289807号、特開2005-112772号、日本国特許3522189号公報、WO2002/090342号パンフレット、日本国特許第3471073号公報、特開2003-277381号、WO2001/060811号パンフレット、WO00/71544号パンフレット等に掲載されている。

【0159】

これら他のフォトクロミック化合物の中でも、発色濃度、初期着色、耐久性、退色速度などのフォトクロミック特性の観点から、インデノナフト「2, 1-f」ナフト「2, 1-b」ピラン骨格を有するクロメン化合物を1種類以上用いることがより好ましい。さらにこれらクロメン化合物中でもその分子量が540以上の化合物は、発色濃度および退色速度に特に優れるため好適である。その具体例として、以下のものが挙げられる。

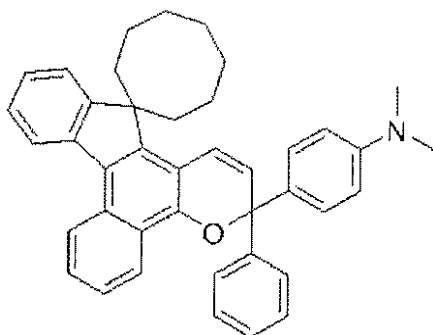
【0160】

【化9】



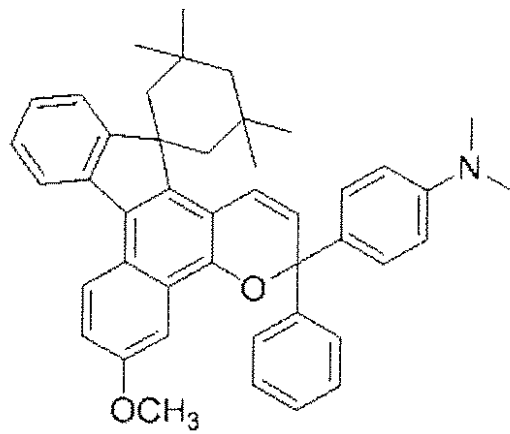
【0161】

【化10】



【0162】

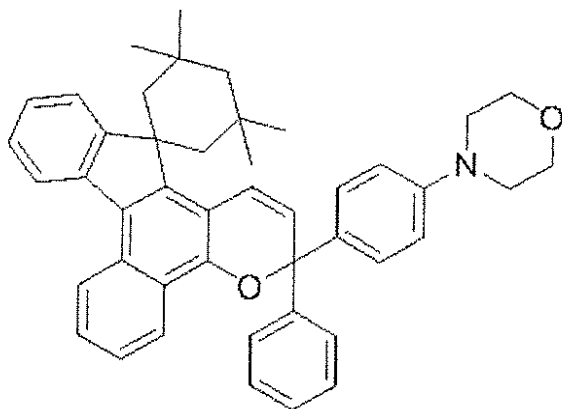
【化 1 1】



10

【 0 1 6 3】

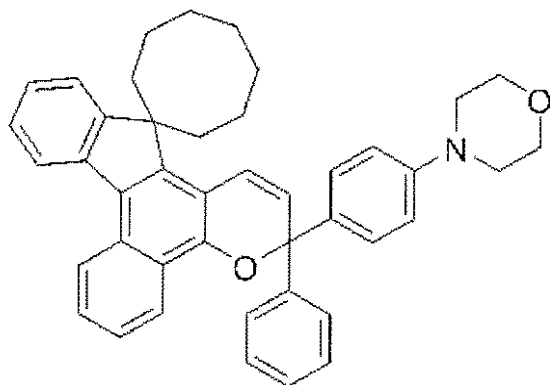
【化 1 2】



20

【 0 1 6 4】

【化 1 3】

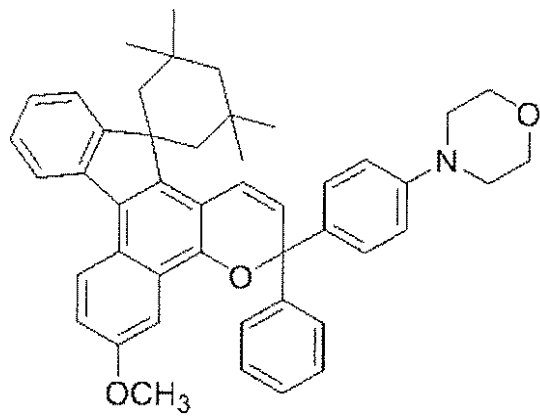


30

【 0 1 6 5】

40

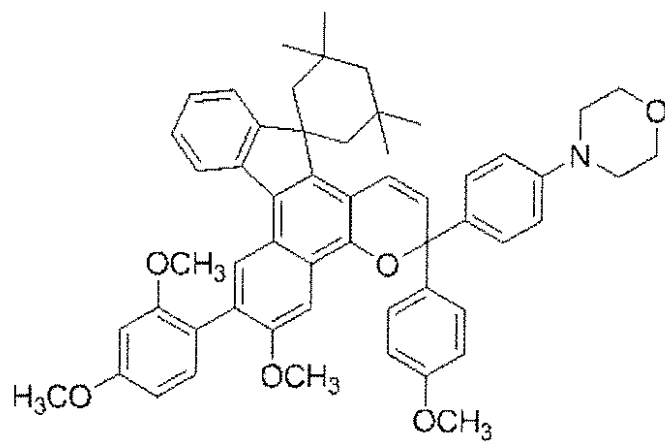
【化 1 4】



10

【 0 1 6 6】

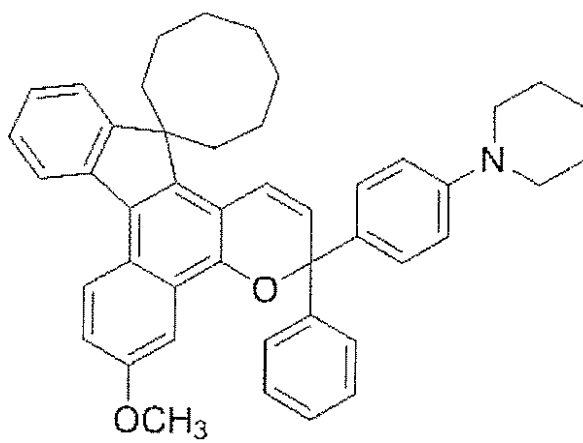
【化 1 5】



20

【 0 1 6 7】

【化 1 6】

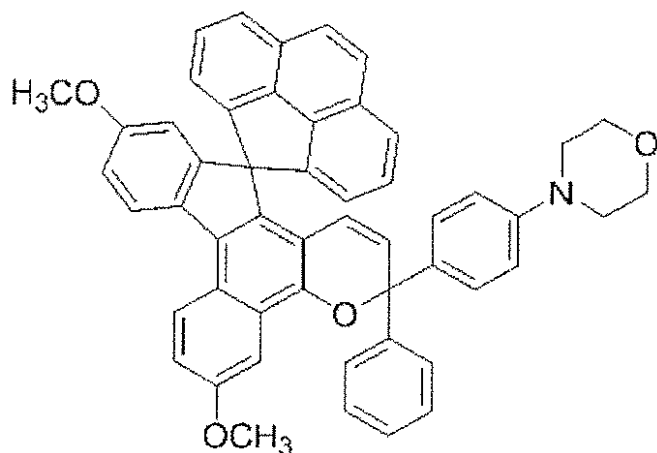


30

【 0 1 6 8】

40

## 【化 17】



## 【0169】

(B成分の配合量)

本発明のフォトクロミック組成物におけるB成分の配合量は、フォトクロミック特性の観点から、A成分100質量部に対して0.1～20質量部とすることが好適である。前記配合量が少なすぎる場合には、十分な発色濃度や耐久性が得られない傾向があり、多すぎる場合には、フォトクロミック化合物の種類にもよるが、A成分に対しフォトクロミック組成物が溶解しにくくなり、組成物の均一性が低下する傾向があるばかりでなく、接着力（密着力）が低下する傾向もある。発色濃度や耐久性といったフォトクロミック特性を維持したまま、プラスチックフィルムなどの光学基材との密着性を十分に保持するためには、B成分の添加量はA成分100質量部に対して、0.5～10質量部、特に1～5質量部とすることがより好ましい。

## 【0170】

(任意成分)

本発明のフォトクロミック組成物は、A成分、及びB成分以外に、任意成分として（C）イソシアネート化合物（以下、単にC成分ともいう。）、（D）有機溶媒（以下、単にD成分ともいう。）、その他成分を含んでいてもよい。以下、これら任意成分について説明する。

## 【0171】

（C成分：分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物）

本発明のフォトクロミック組成物には、C成分を配合することにより、より優れた密着性、フォトクロミック特性を発揮する。該C成分としては、公知のイソシアネート化合物を何ら制限なく使用することができる。これらは、単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

## 【0172】

該C成分を配合することにより、優れた密着性を発揮する要因については定かではないが、下記のように考えられる。該C成分に含まれるイソシアネート基の一部が、本発明のフォトクロミック組成物中に含まれる水分や、環境中の湿度（すなわち、水分の存在下）により加水分解してアミノ基を生じる。この生じたアミノ基が、C成分に残存するイソシアネート基と反応することによりウレア結合を有する反応生成物となる。ここで生じた反応生成物のウレア基が、A成分中に存在するウレア結合、及びウレタン結合との間に水素結合を形成することで、フォトクロミック接着層の凝集力が向上し、密着性、及び耐熱性が向上すると考えられる。特に、熱水と接触させた後でも、密着性（光学シートと該接着層との密着性）を高く維持することができる。

## 【0173】

前記のイソシアネート化合物としては、前述のA2成分として例示したポリイソシアネート化合物に加えて、1-アダマンチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソ

10

20

30

40

50

プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、tert-ブチルイソシアネート、ヘキサンイソシアネート、ノニルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、4-メチルシクロヘキシルイソシアネート等の分子内に1つのイソシアネート基を有する化合物を挙げることができる。

【0174】

また、1, 3, 5-トリス(6-イソシアナトヘキシル)ピュレット、(2, 4, 6-トリオキトリアジン-1, 3, 5(2H, 4H, 6H)トリイル)トリス(ヘキサメチレン)イソシアネート、等の分子内に3つのイソシアネート基を有する化合物を挙げることができる。

【0175】

また、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するイソシネート化合物に対して、前述のA3成分を反応させて得られる、イソシアネート化合物(C') (以下、単にC'成分ともいう。)を本発明のC成分として用いることもできる。

【0176】

前記C'成分を合成する際には、ジイソシアネート化合物である前述のA2成分と、前述のA3成分のうちアミノアルコール化合物、またはジオール化合物とを反応させたものであることが好ましい。

【0177】

該C'成分は、分子内に1つ以上のイソシアネート基が存在していなければならない。そのため、該C'成分を合成する際には、A2成分のイソシアネート基の総モル数が、A3成分のイソシアネート基と反応しうる基の総モル数よりも、大きくななければならない。

【0178】

前記C成分に含まれるイソシアネート基は、ブロック剤で保護されている状態でも使用することもできる。ブロック剤としては、例えば、酸アミド系、ラクタム系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系化合物などが使用できる。具体的には、アセトアニリド、酢酸アミド、ε-カプロラクタム、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、ジメチルピラゾール、チオ尿素、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシムなどを挙げる事ができる。

【0179】

C成分(C'成分)に含まれるイソシアネート基の数は、1つでも構わないが、2つ以上であることが好ましい。C成分の分子内に、2つ以上のイソシアネート基を有することにより、フォトリソミック接着剤層を形成する際に、分子量が大きいウレタ樹脂(C成分の反応生成物)を形成できる。その結果、C成分の反応生成物とA成分との凝集力が向上するため密着性向上の効果が大きい。一方で、C成分の分子内に、4つ以上のイソシアネート基が存在する場合には、網目状に架橋したウレタ樹脂で形成するため、A成分との間で相分離が生じやすくなり、本発明のフォトリソミック接着剤層が白濁する傾向がある。そのため、C成分(C'成分を含む)は、分子内に2つ、または3つのイソシアネート基を有する化合物が好ましく、特に、2つのイソシアネート基を有する化合物が好ましい。

【0180】

また、該C成分は、耐候性の観点から脂肪族イソシアネート化合物、および脂環式イソシアネート化合物から選ばれるイソシアネート化合物であることが好ましい。芳香族イソシアネート化合物は、A成分との間で相分離が生じやすく、本発明のフォトリソミック接着剤層が白濁する傾向が見られる。これは、芳香族イソシアネート化合物が脂肪族イソシアネート化合物、脂環式イソシアネート化合物よりも反応性が速く、さらに凝集力が高いことに起因していると考えている。この白濁の観点からも、C成分は、脂肪族イソシアネート化合物、および脂環式イソシアネート化合物から選ばれるイソシアネート化合物であることが好ましい。

【0181】

本発明において、前記C成分(前記C'成分を含む)の分子量は、特に制限されるもの

10

20

30

40

50

ではないが、1000未満であることが好ましい。該C成分の分子量が1000以上の場合、得られるフォトクロミック接着層の耐熱性、及び膜強度が低下する傾向がある。これは、高分子量化したイソシアネート化合物を配合すると、C成分の反応生成物におけるウレタ結合以外の構造部が影響するものと考えられる。また、密着性を向上させるために、イソシアネート基のモル数にある一定量以上存在させようとした場合、分子量が大きいイソシアネート化合物ではA成分に対する配合量が増加する。その結果、該反応生成物のウレタ結合以外の構造部が影響を与え易くなると考えられる。この点からも、C成分の分子量は、1000未満であることが好ましい。以上のことから、C成分の分子量は、より好ましくは750以下、最も好ましくは600以下である。当然のことながら、前記C'成分の分子量も、同様の理由で1000未満であることが好ましい。このC成分(C'成分)は、前記の通り、ポリマーではない方が好ましい。そのため、前記C成分(C'成分)の分子量は、C成分(C'成分)そのものの分子量を指す。C成分の分子量の下限は、その単体化合物の分子量であり、特に制限されるものではないが、100である。

10

**【0182】**

(C成分の配合量)

本発明のフォトクロミック組成物におけるC成分の配合量は、密着性、耐熱性、及びフォトクロミック特性の観点から、A成分100質量部に対して0.1～20質量部とすることが好適である。前記配合量が少なすぎる場合には、十分な密着性、及び耐熱性の向上効果が得られず、多すぎる場合には、該フォトクロミック組成物から得られる接着層の白濁、密着性の低下、フォトクロミック化合物の耐久性低下などが起こる傾向がある。発色濃度や耐久性といったフォトクロミック特性を維持したまま、プラスチックフィルムなどの光学基材との密着性を向上させるためには、C成分の配合量は、A成分100質量部に対して0.1～10質量部、特に0.5～5質量部とすることが好ましい。この際、C成分に含まれるイソシアネート基の割合は、A成分100質量部に対して、0.01～10.0質量部、より好ましくは0.02～5.0質量部、もっとも好ましくは0.1～3.0質量部である。

20

**【0183】**

また、C成分を使用する場合には、フォトクロミック組成物に水を配合することもできる。水の量は、C成分が加水分解する有効量であれば十分であり、通常、C成分に含まれるイソシアネート基のモル数に対して、0.01倍モル～5倍モルであればよい。また、この水は、光学シート又は光学フィルム同士をフォトクロミック接着シートで接合する際の大気中に含まれる水分(湿気)で代用することもできる。

30

**【0184】**

(D成分：有機溶媒)

本発明のフォトクロミック組成物に有機溶媒を配合することにより、重合性基を有するウレタンポリマー(A成分)、及びフォトクロミック化合物(B成分)さらには、必要に応じて添加されるイソシアネート化合物(C成分)、及びその他の成分が混合しやすくなる。その結果、フォトクロミック組成物の均一性を向上させることができる。さらに、有機溶媒を使用することにより、フォトクロミック組成物の粘度を適度に調製することができる。そして、光学シート又はフィルムに本発明のフォトクロミック組成物を塗布するときの操作性および塗布膜の厚みの均一性を高くすることもできる。

40

**【0185】**

光学シート又はフィルムとして有機溶媒に侵され易い材質のものを使用した場合には、外観不良が生じたり、フォトクロミック特性が低下したりするという問題が発生することが懸念される。ただし、このような問題は、下記に記述する本発明の方法を採用することにより回避することが出来る。また、本発明のフォトクロミック組成物においては、後述するように、様々な種類の溶媒が使用できる。そのため、有機溶媒として光学シート又はフィルムを侵し難い溶媒を選択して使用することによっても前記問題の発生を防止することができる。

**【0186】**

50

D成分として好適に使用できる有機溶媒を例示すれば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテル等の多価アルコール誘導体；ジアセトンアルコール；メチルエチルケトン；ジエチルケトン；トルエン；ヘキサン；ヘプタン；酢酸エチル；ジメチルホルムアミド（DMF）；ジメチルスルホキシド（DMSO）；テトラヒドロフラン（THF）；シクロヘキサノン；及びこれらの組み合わせを挙げることができる。これらの中から、使用するA成分の種類や光学シート又はフィルムの材質に応じて適宜選定して使用すればよい。たとえば、光学シート又はフィルムとしてポリカーボネート樹脂製のものを使用し、直接本発明のフォトクロミック組成物を塗布する場合には、溶媒としては、アルコール類、又は多価アルコール誘導体を使用することが好ましい。

10

#### 【0187】

光学シート又はフィルムに本発明のフォトクロミック組成物を塗布した際の塗布層の平滑性、又は下記に記述する本発明の方法を採用した場合のフォトクロミック接着性層（シート）の平滑性を考慮すると、前記有機溶媒は、90℃未満の沸点を有する有機溶媒と、90℃以上の沸点を有する有機溶剤を混合して用いることが好適である。このような組み合わせの有機溶媒を使用することにより、前記平滑性に加え、有機溶媒の除去が容易となり、乾燥速度を速めることもできる。沸点が90℃未満、90℃以上の有機溶媒の配合割合は、使用する他の成分に応じて適宜決定すればよい。中でも、優れた効果を発揮するためには、全有機溶媒量を100質量%としたとき、沸点が90℃未満の有機溶媒が20～80質量%、沸点が90℃以上の有機溶媒が80～20質量%とすることが好ましい。

20

#### 【0188】

また、D成分を使用する場合の配合量は、前記したようなD成分添加により得られる効果の観点から、A成分100質量部に対して、5～900質量部、特に100～750質量部とすることが好ましく、200～600質量部とすることが最も好ましい。

#### 【0189】

また、本発明のフォトクロミック組成物は、ウレタンポリマー（A）が有する重合性基に応じて、各種重合開始剤を配合することが好ましい。さらに、重合性基のモル数が下記に詳述するモル数を満足すれば、他の重合性基を有するモノマーを配合することもできる。

30

#### 【0190】

（重合開始剤）

本発明のフォトクロミック組成物には、ウレタンポリマー（A）に含まれる重合性基、及び重合性基を有するモノマーを配合した場合には該モノマーに含まれる重合性基を効率的に架橋させるために、各種重合開始剤を添加させても構わない。

#### 【0191】

（シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基の重合開始剤）

ウレタンポリマー（A）が加水分解してシラノール基を形成しうる基を有する場合には、酸水溶液を添加することが好ましい。このような酸としては、特に制限されるものではないが、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸等の無機酸；酢酸、プロピオン酸等の有機酸が代表的であり、特に加水分解性の観点から、塩酸が好適であり、さらには0.0001～0.1規定の塩酸水溶液が好適に用いられる。酸水溶液の添加量は、加水分解してシラノール基を形成しうる基の全ての加水分解性基が加水分解するのに必要な量の0.1～3モル倍になるように添加することが好ましい。

40

#### 【0192】

さらに、ウレタンポリマー（A）がシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を

50

形成しうる基を有する場合には、重合開始剤として、アセチルアセトナート錯体、過塩素酸塩、有機金属塩、各種ルイス酸などの硬化触媒を使用することが好ましい。

【0193】

アセチルアセトナート錯体としては、アルミニウムアセチルアセトナート、リチウムアセチルアセトナート、インジウムアセチルアセトナート、クロムアセチルアセトナート、ニッケルアセチルアセトナート、チタニウムアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナート、等を挙げることができる。これらの中では、アルミニウムアセチルアセトナート、チタニウムアセチルアセトナートが好適である。

【0194】

過塩素酸塩としては、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸アルミニウム、過塩素酸亜鉛、過塩素酸アンモニウム等を例示することができる。

【0195】

有機金属塩としては、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛等を例示することができる。

【0196】

ルイス酸としては、塩化第二錫、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アンチモン等を例示することができる。

【0197】

本発明においては、比較的低温でも短時間で架橋させるという観点から、アセチルアセトナート錯体が、特に好適である。

【0198】

これら硬化触媒の使用量は、A成分100質量部に対して0.001～3質量部の範囲で用いることが好適である。前記硬化触媒は単独で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0199】

( (メタ) アクリレート基、又はビニル基の重合開始剤)

ウレタンポリマー(A)が(メタ)アクリレート基、又はビニル基を有する場合には、重合開始剤として、熱重合開始剤、または光重合開始剤を用いることが好ましい。

【0200】

前記ウレタンプレポリマー(A)を熱によって硬化させる場合には、熱重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、等のジアシルパーオキシド；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-s e c-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(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(シクロヘキサノ-1-カーボニトリル)などのアゾ化合物等を使用することができる。

【0201】

これら熱重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、重合性基の種類や含有量によって異なるが、A成分100質量部に対して0.001～1質量部の範囲で用いることが好適である。前記熱重合開始剤は単独で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0202】

また、紫外線等の光照射により重合させる場合には、光重合開始剤として、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、アセトフェノン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-

10

20

30

40

50

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 - ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニル - ホスフィンオキサイド、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン等を使用することができる。

#### 【0203】

これらの光重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、重合性基の種類や含有量によって異なるが、A成分100質量部に対して0.001~0.5質量部の範囲で用いることが好適である。前記ラジカル重合開始剤は単独で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

10

#### 【0204】

前記に示す光重合開始剤を使用した場合には、フォトクロミック接着シート(層)で光学シート又は光学フィルム同士を接合する際に、光照射することにより、重合を促進させることができる。具体的には、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、キセノンランプ等の有電極ランプ、または無電極ランプ等を光源として用い、光重合開始剤を含むフォトクロミック接着シート(層)で接合された2枚の光学シート又は光学フィルムに対し、光照射を実施すればよい。光照射する雰囲気は、酸素存在下でも構わないが、窒素などの不活性ガスで置換することも可能である。さらに、光照射後に、加熱処理などを実施しても構わない。

20

#### 【0205】

(エポキシ基の重合開始剤)

ウレタンポリマー(A)がエポキシ基を有する場合には、重合開始剤として、従来のエポキシ化合物の重合に用いられる硬化剤を制限なく使用することができる。

#### 【0206】

エポキシ樹脂の硬化剤としては、フェノール樹脂系硬化剤、ポリアミン系硬化剤、ポリカルボン酸系硬化剤、イミダゾール系硬化剤等を挙げることができる。

#### 【0207】

具体的には、フェノール樹脂系のものとしては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリp-ビニルフェノール等があげられ、ポリアミン系硬化剤としてはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジシアンジアミド、ポリアミドアミン(ポリアミド樹脂)、メラミン樹脂、ケチミン化合物、イソホロンジアミン、m-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等があげられ、ポリカルボン酸系硬化剤としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサクロルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチル-3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸があげられ、またイミダゾール系硬化剤としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルヘキシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウム・トリメリテート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート等があげられる。

30

40

#### 【0208】

これらの硬化剤の使用量は、A成分100質量部に対して0.001~1.0質量部の範囲で用いることが好適である。前記硬化剤は単独で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

#### 【0209】

前記に示す硬化触媒、熱重合開始剤、及び硬化剤などの重合開始剤を使用した場合には、フォトクロミック接着シート(層)で光学シート又は光学フィルム同士を接合する際に

50

、オープンなどで加熱することにより重合を促進することができる。具体的には、90℃以上で30分以上加熱することが好ましく、より好ましくは100℃以上で1時間以上加熱を行うのが良い。

#### 【0210】

(重合性基を有するモノマー)

本発明のフォトクロミック組成物では、重合性基を有するウレタンポリマー(A成分)以外に、重合性基を有するモノマーを別途添加することが可能である。

#### 【0211】

重合性基を有するモノマーの重合性基は、既述のシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基、(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる。重合性基を有するモノマーとしては、上記した重合性基を有するモノマーであればよいが、例えば、公知のアルコキシシラン化合物、(メタ)アクリレートモノマー、エポキシ系モノマー、及びビニルモノマーを何ら制限なく使用することができる。

#### 【0212】

A成分にシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基を有するウレタンポリマーを使用する場合には、重合性基を有するモノマーとしてアルコキシシラン化合物を使用することが好ましい。該アルコキシシラン化合物を例示すれば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン等のアルコキシシラン化合物が挙げられる。

#### 【0213】

A成分に(メタ)アクリレート基、ビニル基を有するウレタンポリマーを使用する場合には、重合性基を有するモノマーとして(メタ)アクリレートモノマー、及びビニルモノマーを使用することが好ましい。該(メタ)アクリレートモノマー、及び該ビニルモノマーを例示すれば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチレングリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリシジル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、平均分子量250~1000のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、平均分子量250~1000のポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、平均分子量250~1000のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ・ポリエトキシ]フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ・ジエトキシ]フェニル]プロパン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、スチレン、α-メチルスチレン、メチルビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、α-クロロスチレン、クロロビニルベンゼン、ビニルベンジルクロライド、パラジビニルベンゼン、メタジビニルベンゼンなどが挙げられる。

#### 【0214】

また、各種ウレタン(メタ)アクリレートモノマーを使用することもでき、該ウレタン(メタ)アクリレートモノマーとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロン

10

20

30

40

50

ジイソシアネート、リジンイソシアネート、2, 2, 4-ヘキサメチレンジイソシアネート、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またはメチルシクロヘキサンジイソシアネートと、炭素数2~4のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ヘキサメチレンオキシドの繰り返し単位を有するポリアルキレングルコール、或いは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の公知のジオール類とを反応させたウレタンプレポリマーを、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレートで更に反応させ、分子量を1300~10000の範囲で調整したウレタンジ(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

#### 【0215】

A成分にエポキシ基を有するウレタンポリマーを使用する場合には、重合性基を有するモノマーとしてエポキシ系モノマーを使用することが好ましい。該エポキシ系モノマーを例示すれば、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールヒドロキシヒバリン酸エステルのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールジグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのジグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物；イソホロンジオールジグリシジルエーテル、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等の脂環族エポキシ化合物；レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、オルトフタル酸ジグリシジルエステル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0216】

なお、前記重合性基を有するモノマーは、フォトクロミック組成物に含まれる重合性基を有する全成分100g当たり、重合性基のモル数が前記範囲を満足するように配合する必要がある。前記ウレタンポリマー(A)のみで重合性基のモル数が前記範囲を満足する場合には、重合性基を有するモノマーは、配合しなくてもよいし、重合性基を有する全成分100g当たり、重合性基のモル数が前記範囲を満足するように配合することもできる。重合性基を有するモノマーを配合する場合、好ましい範囲としては、前記範囲を満足し、かつ、重合性基を有するウレタンポリマー(A)100質量部に対して、0.1~30質量部、好ましくは1~15質量部である。

#### 【0217】

(その他の成分)

さらに、本発明で使用するフォトクロミック組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や製膜性のために、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を添加しても良い。添加するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

#### 【0218】

例えば、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、フォトクロミック組成物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。好適に使用できるノニオン性界面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、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、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単一鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル、さらにはシリコン系やフッ素系の界面活性剤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よい。界面活性剤の添加量は、重合性基を有するウレタンポリマー（A成分）100質量部に対し、0.001～1質量部の範囲が好ましい。

10

#### 【0219】

また、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、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捕捉剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、トリアジン系化合物、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を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用しても良い。さらにこれらの添加剤の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、重合性基を有するウレタンポリマー（A成分）100質量部に対し、0.001～20質量部の範囲が好ましい。但し、これらの添加剤を使用しすぎると、ポリカーボネート樹脂製の光学シート又はフィルムなどへのフォトクロミック組成物の密着性が低下するため、その添加量は好ましくは7質量部以下、より好ましくは3質量部以下、最も好ましくは1質量部以下である。

20

#### 【0220】

本発明で使用するフォトクロミック組成物には、フォトクロミック接着シートと光学シートの密着性を向上させる目的で、粘着剤を添加してもよい。具体的には、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノール樹脂、水添テルペン樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤などが挙げられる。

30

#### 【0221】

本発明で使用するフォトクロミック組成物には、フォトクロミック接着シートの耐熱性の向上、及び重合性モノマーへの溶解性を低減させる目的で、無機酸化物微粒子、及び有機／無機複合材料などを添加してもよい。無機酸化物微粒子としては、メタノール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの等の有機溶剤に分散したシリカゾルなどの金属酸化物ゾル、有機／無機ハイブリッド材料としては、シリカ／メラミンハイブリッド材料、シリカ／ウレタンハイブリッド材料、シリカ／アクリルハイブリッド材料、シリカ／エポキシ樹脂ハイブリッド材料等が挙げられる。

40

#### 【0222】

（フォトクロミック組成物の製造方法）

本発明のフォトクロミック組成物は、前記A成分、及びB成分、並びに必要なに応じて使用するC成分、D成分、重合性基を有するモノマー及びその他の成分を混合することにより製造できる。各成分を混合する順序は、特に制限されるものではない。ただし、重合開始剤を配合する場合には、該フォトクロミック組成物を使用する直前に混合することが好ましい。

#### 【0223】

50

たとえば、有機溶媒を使用しない場合、各成分を溶融混練してフォトクロミック組成物としペレット化することも可能である。また、そのままシート成型することも可能である。また、有機溶剤を使用する場合には、各成分を有機溶剤に溶かすことでフォトクロミック組成物を得ることができる。

#### 【0224】

(フォトクロミック組成物に含まれる重合性基のモル数)

以上のような方法により得られる本発明のフォトクロミック組成物は、該フォトクロミック組成物に含まれる重合性基を有する全成分100g当たりの重合性基のモル数が、

(1) 重合性基がシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基のときは10ミリモル以上250ミリモル以下であり、

(2) 重合性基が(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基のときは10ミリモル以上200ミリモル以下

でなければならない。

#### 【0225】

中でも、重合性基が(メタ)アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基の場合では、前記範囲は、より好ましくは10ミリモル以上150ミリモル、最も好ましくは20ミリモル以上100ミリモル以下である。

#### 【0226】

一方、重合性基がシラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基の場合では、前記範囲は、より好ましくは20ミリモル以上200ミリモル以下であり、最も好ましくは30ミリモル以上150ミリモル以下である。なお、重合性基のモル数は、重合に関与する部分のモル数を指す。そのため、例えば、重合性基がジアルコキシシリル基の場合、ジアルコキシシリル基が1ミリモル存在するのであれば、重合性基は2ミリモルと換算する。

#### 【0227】

本発明は、このように重合性基のモル数を特定の割合とすることにより優れた効果を発揮する。このモル数は、本発明のフォトクロミック組成物に含まれる重合性基を有する全成分100g当たりのモル数であり、全成分とは、ウレタンポリマー(A成分)と任意に配合する前記重合性基を有するモノマーとを合計したものである。そして、該モル数は、下記式により各成分(ウレタンポリマー(A成分)、及び重合性基を有するモノマー)に含まれる重合性基のモル数を算出した後、それらの総和より求めた値である。

#### 【0228】

各成分の重合性基のモル数 = (当該成分1分子中に含まれる重合性基の数) × {重合性基を有する全成分100g当たりの当該成分の使用量(g)} / (当該成分の分子量)。

#### 【0229】

なお、A成分の分子量には、GPCより得られたピークトップの分子量を用いた。

#### 【0230】

フォトクロミック組成物に含まれる重合性基を有する全成分100g当たりの重合性基のモル数は、ウレタンポリマー(A成分)に導入する重合性基の数、使用量、及びピークトップの分子量、並びに、必要に応じて混合される重合性基を有するモノマーの配合量、重合性基の数、分子量によって調製することができる。そのため、全成分100g当たりの重合性基のモル数は、1分子に含まれる重合性基の数が同じである場合、低分子量のウレタンポリマー(A成分)を使用すれば高くなり、高分子量のウレタンポリマー(A成分)を使用すれば低くなる。

#### 【0231】

該フォトクロミック組成物に含まれる重合性基のモル数が前記範囲の下限未満の場合には、得られるフォトクロミック接着層の架橋密度が十分ではないため、重合性モノマーに対する耐溶剤性が十分ではない。また、重合性基のモル数が前記範囲の上限を超える場合には、得られるフォトクロミック接着層の架橋密度が高くなり、該接着層が硬くなるため、光学シートまたは光学フィルムへの密着性が低下する。

## 【0232】

このようにして得られた本発明のフォトクロミック組成物は、フォトクロミック接着剤、特にポリカーボネート樹脂製の光学シート又はフィルムどうしを接合するためのフォトクロミック接着剤として好適に使用できる。そして、本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層を介して光学シート又は光学フィルムを互いに接合することにより、本発明の光学物品を得ることができる。以下、該本発明の光学物品及び該光学物品の製造方法について説明する。

## 【0233】

(本発明の光学物品)

本発明の光学物品は、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムが本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層を介して接合されてなる積層構造を含んでなる。このような光学物品としては、

前記積層構造のみからなるフォトクロミック積層シート又はフィルム（以下、単に、フォトクロミック積層体ともいう。）；

これらフォトクロミック積層体に光学シート又はフィルムを更に積層したり、表面にハードコート層などのコート層を形成したりした複合積層体；

これらフォトクロミック積層体、及び複合積層体をプラスチックレンズ本体などの光学基材と一体化した光学物品

などを挙げることができる。プラスチックレンズ本体などの光学基材と一体化する方法としては、たとえば、前記フォトクロミック積層体を金型内に装着した後にポリカーボネート樹脂などの光学基材（たとえばレンズ本体）を構成するための熱可塑性樹脂を射出成形する方法（以下、単に射出成形法ともいう。）、光学基材の表面に接着剤などにより前記フォトクロミック積層体等を貼付する方法、フォトクロミック積層体を重合性モノマー中に埋設し、重合性モノマーを重合する方法などを挙げることができる。以下、本発明の光学物品を構成するこれら材料或いは部材について説明する。

## 【0234】

(光学シート、及びフィルム)

本発明において、光学シート、及び光学フィルムとしては、光透過性を有するシート、及びフィルムが特に制限なく使用できるが、入手の容易性および加工のし易さなどの観点から樹脂製のものを使用することが好適である。光学シート、及び光学フィルムの原料として好適な樹脂を例示すれば、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ナイロン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などが挙げられる。その中でも、密着性が良好で射出成形法に対する適用性が高いという理由からポリカーボネート樹脂が特に好ましい。また、偏光フィルム（例えば、ポリビニルアルコール製の偏光フィルムをトリアセチルセルロース樹脂フィルムではさんだもの）も、本発明の光学フィルムとして使用することが可能である。

## 【0235】

また、本発明における互いに対向する2枚の光学シートは、同一の樹脂からなるシートであってもよいし、異なる樹脂からなるシートであってもよい。

## 【0236】

この光学シート又は光学フィルムの厚みは、特に制限されるものではないが、通常、 $50\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ であり、 $0.1\text{mm}$ ～ $0.5\text{mm}$ であることが好ましい。 $50\mu\text{m}$ より薄い場合には、母材となる重合性モノマー中に該光学シートまたはフィルムを埋設した状態で硬化させる際に、光学シート又はフィルムに歪が生じる場合がある。その一方で、光学シート又はフィルムの厚さが $1\text{mm}$ を超える場合、得られるフォトクロミックレンズが厚くなり、また曲面加工が困難となる場合がある。

## 【0237】

また、本発明で使用される光学シート又は光学フィルムは、公知の手法で改質したものをを使用することもできる。例えば、前記フォトクロミック組成物による密着性をさらに向

上させるため、表面を改質したものを使用することができる。改質の手法としては、特に限定されないが、プラズマ放電処理、コロナ処理、火炎処理、酸、アルカリ薬液等による化学的処理などを挙げることができる。また、密着性向上の他、その他の機能を持たせるために、多層の光学シート又はフィルム、塗膜層を有する光学シート又はフィルムを使用することもできる。

#### 【0238】

(フォトクロミック積層体の製造方法)

本発明におけるフォトクロミック積層体は、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムを本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層(フォトクロミック接着シートともいう)を介して接合させることにより製造される。なお、前記接着層の厚さは、フォ

10

#### 【0239】

前記接着層は、用いるフォトクロミック組成物の性状に応じて、次のような方法により得ることができる。すなわち、有機溶媒を配合することなどにより本発明のフォトクロミック組成物が適度の粘度に調製されている場合には、一方の光学シート又は光学フィルム上に本発明のフォトクロミック組成物を塗布し、必要に応じて(加熱)乾燥をなした後、他の光学シート又は光学フィルムを圧着(加熱圧着)すればよい。このとき、フォトクロミック組成物の塗布方法としては、スピコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ディップスピンコート法、ドライラミネート法などの公知の方法が何ら制限なく用

20

#### 【0240】

また、有機溶媒を含む本発明のフォトクロミック組成物を使用する場合には、

平滑な基材上に本発明のフォトクロミック組成物を延展せしめた後に、乾燥して有機溶媒(D)を除去し、さらに平滑な基材を剥離することによって、重合性基を有するポリウレタン樹脂(A)、フォトクロミック化合物(B)及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーを含むフォトクロミック接着シートを準備する工程、及び互いに対向

30

#### 【0241】

前記平滑な基材の材質としては、本発明で使用する溶剤に耐性があるもの、また本発明のウレタンポリマーが剥離しやすいものが好ましく、具体的に例示すれば、ガラス、ステンレス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、さらにはシリコン系やフッ素系などの剥離性を向上させるコート層を積層させたプラスチックフィルムなどが挙げられる。このような方法を採用した場合には、溶媒の種類及び光学シート又は光学フィルムの種類によらず、溶媒の使用に起因する悪影響

40

#### 【0242】

次に、平滑な基材上で作製したフォトクロミック接着シートは、該基材から剥離し、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの上に介在させる。そして、光学シート又は光学フィルムを、公知の方法、例えば、圧着(加熱圧着)することにより、接合すればよい。この際、フォトクロミック接着シートに含まれる前記ウレタンポリマー及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーの重合性基が重合する条件下にすることにより、積層構造を形成する。

#### 【0243】

前記ウレタンポリマー(A)及び必要に応じて配合される重合性基を有するモノマーの

50

重合性基が重合する条件下とは、各重合性基が重合するような条件下にしてやればよい。通常、前記重合性基は重合性がよいため、重合開始剤を含む状態で加熱、光照射を行えばよい。重合開始剤は、各重合性基に応じて適用すればよく、前記に説明したものを使用すればよい。具体的には、加熱を行う場合には、40℃以上130℃以下とすることが好ましく、対流式オープン中などで加熱処理を行えばよい。

また、光照射を行う場合には、不活性ガス、または空気中で、メタルハライド、高圧水銀ランプ、または無電極ランプ等の光源を用い、光照射を実施すればよい。さらに、光照射後に、加熱処理などを実施しても構わない。前述の加熱、及び／又は光照射を実施することにより、光学フィルム又は光学フィルムをより強固に接合することができる。

#### 【0244】

なお、有機溶媒を含まない本発明のフォトクロミック組成物を使用する場合には、共押し出し成型などにより、フォトクロミック接着シートを作製することも可能である。

#### 【0245】

以上のような方法により得られたフォトクロミック積層体は、そのまま使用することもできるが、以下の方法により、その状態を安定化させて使用することもできる。この安定化処理の際に、重合性基を反応させることもできる。具体的には、接合したばかりの積層体を20℃以上60℃以下の温度で12時間以上静置しておくことが好ましい。静置する時間の上限は、特に制限されるものではないが、50時間もあれば十分である。また、静置に際しては、常圧で静置することも可能であるし、真空下で静置することも可能である。さらに、この静置した積層体を80℃以上130℃以下の温度下、30分以上3時間以下放置しておくことが好ましい（以下、加熱処理とする）。この加熱処理により、重合性基は、ほとんど重合すると考えられる。そのため、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの間に前記フォトクロミック接着シートを介在させ、その後、接合した積層体を、前記条件で静置した後、前記加熱処理を行うことにより、フォトクロミック積層体とすることもできる。

#### 【0246】

また、光重合開始剤を使用した場合には、該加熱処理を光照射下で実施することもできるし、該加熱処理後、光照射を行うこともできる。また、前記イソシアネート化合物（C）を使用する場合には、前記フォトクロミック積層体に残存するイソシアネート基を完全に消失させるために、温度20～100℃、湿度40～100％RH下に追加で放置しておくことが好ましい。さらには、加湿処理後に、常圧下、もしくは真空下において、40～130℃で静置することにより、積層シート中に存在する過剰の水分を除去することができる。

#### 【0247】

また、本発明においては、密着性を向上させる観点から、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物（C）成分を本発明のフォトクロミック組成物に添加することが好ましく、この場合においても前記と同様にして本発明のフォトクロミック積層体を製造することができる。この際、フォトクロミック接着性シート、及び該フォトクロミック積層体を準備する工程を水分（湿気）の存在下にて実施した場合には、該フォトクロミック接着性シート、及び該フォトクロミック積層体に含まれる前記イソシアネート化合物（C）は、少なくとも一部が反応生成物になっている。

#### 【0248】

（フォトクロミック積層体の使用例（フォトクロミックレンズの製造））

前記フォトクロミック積層シートは、少なくともその一方の面に、光学基材を接合して使用することが好ましい。該光学基材としては、上述のようなポリカーボネート樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられる。この場合、射出成型・熱圧着により、熱可塑性樹脂をフォトクロミック積層体上に積層することができる。本発明のフォトクロミック組成物よりなる接着シートは、密着性、耐熱性が向上しているため、このような方法でフォトクロミックレンズを製造する場合に好適に使用できる。

また、前記フォトクロミック積層体は、重合性モノマー中に埋設した後、該重合性モノ

10

20

30

40

50

マーを硬化させることにより、熱硬化性樹脂を該積層体上に積層することができる。重合性モノマーとしては、(メタ)アクリレートモノマー組成物、アリルモノマー組成物、チオウレタン系モノマー組成物、ウレタン系モノマー組成物、チオエポキシ系モノマー組成物などの熱硬化性樹脂を形成できるものを挙げることができる。本発明のフォトクロミック組成物よりなる接着シートは、耐溶剤性が向上しているため、このような方法でフォトクロミックレンズを製造する場合にも好適に使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0249】

以下に例示するいくつかの実施例によって、本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例は、単に、本発明を説明するためのものであり、本発明の精神及び範囲は、これら実施例に限定されるものではない。以下に、実施例及び比較例で各成分として使用した化合物等の略号を纏める。

#### 【0250】

(A1成分；ポリオール化合物)

PL1：旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノール（登録商標）」（1,5-ペンタンジオールとヘキサジオールを原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量800）。

PL2：ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル（登録商標）」（ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量830）。

PL3：旭硝子株式会社製ポリプロピレンジオール（数平均分子量700）。

#### 【0251】

(A2成分；ポリイソシアネート化合物)

NCO1：イソホロンジイソシアネート。

NCO2：ジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネート。

NCO3：トルエン-2,4-ジイソシアネート。

#### 【0252】

(A3成分；鎖延長剤)

CE1：イソホロンジアミン。

CE2：4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルアミン）。

#### 【0253】

A4成分；重合性基を有する重合性付与化合物

RC1：アミノプロピルトリメトキシシラン。

RC2：2-ヒドロキシエチルアクリレート。

RC3：ブタンジオールモノグリシジルエーテル。

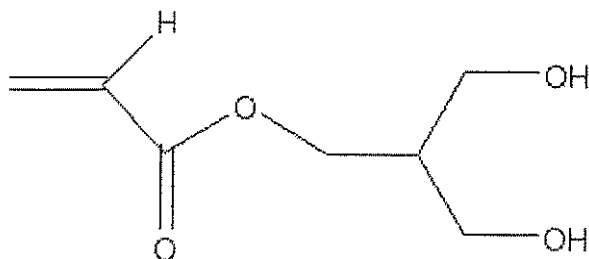
RC4：アリルアルコール。

RC5：N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリエメトキシシラン。

RC6：下記式で示される化合物

#### 【0254】

#### 【化18】



#### 【0255】

RC7：下記式で示される化合物

#### 【0256】

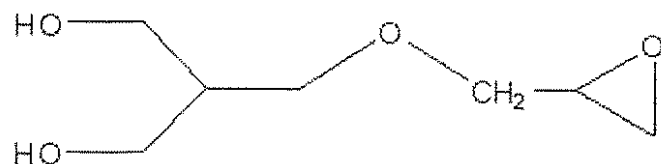
10

20

30

40

【化 1 9】



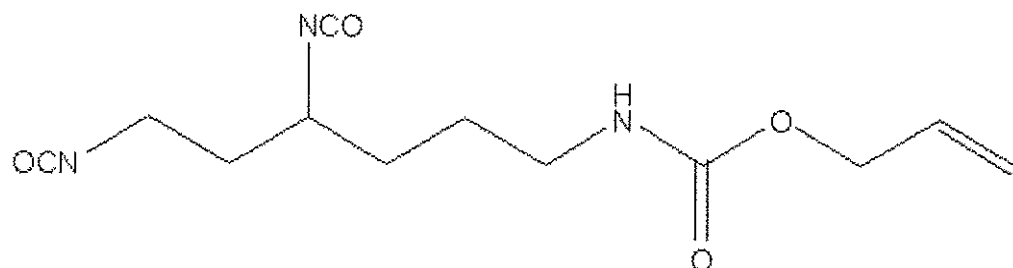
【 0 2 5 7】

R C 8：下記式で示される化合物

【 0 2 5 8】

【化 2 0】

10

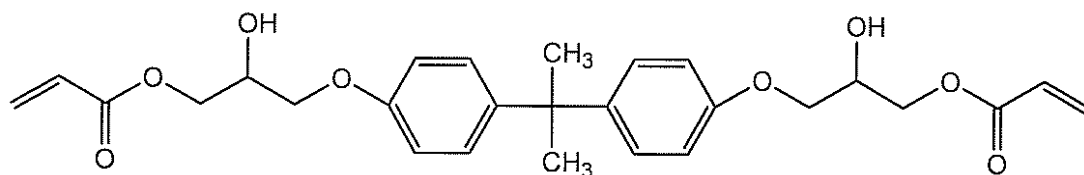


【 0 2 5 9】

R C 9：下記式で示される化合物

【化 2 1】

20



30

(A 5 成分；反応停止剤)

S 1；1-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリジン。

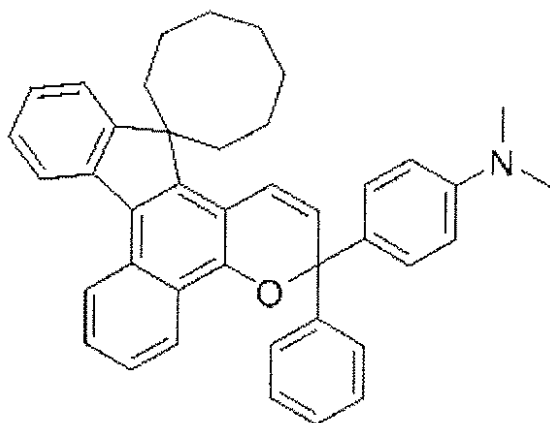
【 0 2 6 0】

(B 成分：フォトクロミック化合物)

P C 1：下記式で示される化合物。

【 0 2 6 1】

【化 2 2】



40

【 0 2 6 2】

50

(C成分；イソシアネート化合物)

C 1：イソホロンジイソシアネート（分子量 222）。

C 2：ジシクロヘキシルメタン 4, 4'-ジイソシアネート（分子量 262）。

【0263】

(D成分：有機溶媒)

D 1：プロピレングリコールモノメチルエーテル。

D 2：THF（テトラヒドロフラン）。

【0264】

(重合性基を有するモノマー)

M 1：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

M 2：メチルトリメトキシシラン。

M 3：エチレングリコールジアクリレート。

M 4：1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル。

【0265】

(重合開始剤)

P 1：0.001N塩酸水溶液。

P 2：ジ-tert-ブチルパオキシジカーボネート。

P 3：ジエチレントリアミン。

P 4：ジイソプロピルパーオキシジカーボネート。

P 5：Irgacure 1800 {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-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイドの混合物(重量比3:1)}。

【0266】

(A成分：重合性基を有するウレタンポリマー(U1)の合成)

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリカーボネートポリオール(PL1)234g、イソホロンジイソシアネート(NC1)100gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で6時間反応させ、プレポリマーを得た。その後、THF1500mlを加えた後、窒素雰囲気下でイソホロンジアミン(CE1)15.3gを滴下しながら加え、滴下終了後25℃で1時間反応させ、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマーを合成した。

【0267】

次いで、前記溶液に窒素雰囲気下にて、アミノプロピルトリメトキシシラン(RC1)16.1gを加え、25℃にて1時間反応させた後、溶媒を減圧留去することで、ウレタン樹脂の末端にトリメトキシシリル基を有するウレタンポリマー(U1)を得た。得られた重合性基を有するウレタンポリマーの分子量は、ポリオキシエチレン換算で5千(理論値；5千)であった。ここで言う分子量の理論値とは、原料に用いたA1成分、A2成分、A3成分、及びA4成分が、架橋することなく理論的に直線状にウレタンポリマーを生成した場合の分子量のことである。

【0268】

(A成分：重合性基を有するウレタンポリマー(U2~U4、U14~U21、及びU26)の合成)

表1に示すポリオール化合物(A1成分)、ポリイソシアネート化合物(A2成分)、鎖延長剤(A3成分)、重合性基を有する化合物(A4成分)、及び反応溶媒を用い、表1に示す反応条件を用いた以外は、前述のU1の合成方法と同様にして、U2~U4、U14~U21、及びU26の合成を実施した。得られた重合性基を有するウレタンポリマーの合成条件についても表1に示した。

【0269】

(A成分：重合性基を有するウレタンポリマー(U5)の合成)

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリカーボネートポリオール(PL1)234g、イソホロンジイソシアネート(N

10

20

30

40

50

CO1) 100 gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で6時間反応させ、プレポリマーを得た。その後、THF 1500 mlを加えた後、窒素雰囲気下でイソホロンジアミン (CE1) 15.3 gを滴下しながら加え、滴下終了後25℃で1時間反応させ、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンポリマーを合成した。

#### 【0270】

次いで、前記溶液に窒素雰囲気下にて、アミノプロピルトリメトキシシラン (RC1) 16.1 gを加え、25℃にて1時間反応させた後、1-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-アミノピペリジン (S1) 7.7 gを加え、25℃にて1時間反応させた後、溶媒を減圧留去することで、ウレタン樹脂の末端にトリメトキシシリル基とピペリジン環を有するウレタンポリマー (U5)を得た。得られた重合性基を有するウレタンポリマー (U5)の分子量は、ポリオキシエチレン換算で5千 (理論値; 5千)であった。

10

#### 【0271】

(A成分: 重合性基を有するウレタンポリマー (U6~U13)の合成)

表1に示すポリオール化合物 (A1成分)、ポリイソシアネート化合物 (A2成分)、鎖延長剤 (A3成分)、重合性基を有する化合物 (A4成分)、反応停止剤 (A5成分)、及び反応溶媒を用い、表1に示す反応条件を用いた以外は、前述のU5の合成方法と同様にして、U6~U13の合成を実施した。得られた重合性基を有するウレタンポリマーの合成条件についても表1に示した。

#### 【0272】

(A成分: 重合性基を有するウレタンポリマー (U22)の合成)

20

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリカーボネートポリオール (PL1) 234 g、イソホロンジイソシアネート (NCO1) 100 gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で6時間反応させ、プレポリマーを得た。その後、THF 1500 mlを加えた後、窒素雰囲気下でN-β (アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン (RC5)を15 g滴下しながら加え、滴下終了後25℃で2時間反応させ、さらに、イソホロンジアミン (CE1) 11.5 gを滴下しながら加え、滴下終了後25℃で1時間反応させ、その後1-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-アミノピペリジン (S1) 7.7 gを加え、25℃にて1時間反応させ、溶媒を減圧留去することで、ウレタンポリマーの側鎖にトリメトキシシリル基を有するウレタンポリマー (U22)を得た。得られた重合性基を有するウレタンポリマー (U22)の分子量は、ポリオキシエチレン換算で1.7万 (理論値; 1.6万)であった。

30

#### 【0273】

(A成分: 重合性基を有するウレタンポリマー (U23、U24、及びU27)の合成)

表1に示すポリオール化合物 (A1成分)、ポリイソシアネート化合物 (A2成分)、鎖延長剤 (A3成分)、重合性基を有する化合物 (A4成分)、反応停止剤 (A5成分)、及び反応溶媒を用い、表1に示す反応条件を用いた以外は、前述のU22の合成方法と同様にして、U23、U24、及びU27の合成を実施した。得られた重合性基を有するウレタンポリマーの合成条件についても表1に示した。

#### 【0274】

40

(A成分: 重合性基を有するウレタンポリマー (U25)の合成)

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリカーボネートポリオール (PL1) 234 g、イソホロンジイソシアネート (NCO1) 85 g、アリルアルコールと1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネートの反応から得られたジイソシアネート化合物 (RC8) 18 gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で6時間反応させ、プレポリマーを得た。その後、THF 1500 mlを加えた後、窒素雰囲気下でイソホロンジアミン (CE1) 23 gを滴下しながら加え、滴下終了後25℃で1時間反応させ、その後1-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-アミノピペリジン (S1) 7.7 gを加え、25℃にて1時間反応させ、溶媒を減圧留去することで、ウレタン樹脂の側鎖にアリル基を有するウレタンポリマー (U25)を得た。得

50

られた重合性基を有するウレタンポリマー（U 2 5）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で1. 5万（理論値；1. 6万）であった。

【0 2 7 5】

また、得られたポリウレタン樹脂U 1～U 2 7のA 1、A 2、A 3、A 4及びA 5成分の配合割合、分子量、及び重合性基の含有量の結果を表2にまとめた。

【0 2 7 6】

【表1】

表1

| ウレタン<br>ポリマー | ウレタンプレポリマー<br>合成条件 |            |      |            |            |           | 希釈溶媒 |             | 鎖延長剤<br>反応条件 |            |            |           | 重合性基付与化合物<br>反応条件 |            |            |           | 反応停止剤<br>反応条件 |            |            |           |
|--------------|--------------------|------------|------|------------|------------|-----------|------|-------------|--------------|------------|------------|-----------|-------------------|------------|------------|-----------|---------------|------------|------------|-----------|
|              | A1                 |            | A2   |            | 反応条件       |           |      |             | A3           |            | 反応条件       |           | A4                |            | 反応条件       |           | A5            |            | 反応条件       |           |
|              | 種類                 | 添加量<br>(g) | 種類   | 添加量<br>(g) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(h) | 種類   | 添加量<br>(ml) | 種類           | 添加量<br>(g) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(h) | 種類                | 添加量<br>(g) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(h) | 種類            | 添加量<br>(g) | 温度<br>(°C) | 時間<br>(h) |
|              |                    |            |      |            |            |           |      |             |              |            |            |           |                   |            |            |           |               |            |            |           |
| U1           | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 15.3       | 25         | 1         | RC1               | 16.1       | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U2           | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | DMF  | 1500        | CE1          | 15.3       | 25         | 1         | RC2               | 10.5       | 110        | 6         | -             | -          | -          | -         |
| U3           | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | DMF  | 1500        | CE1          | 15.3       | 25         | 1         | RC3               | 13.1       | 110        | 6         | -             | -          | -          | -         |
| U4           | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | DMF  | 1400        | CE1          | 15.3       | 25         | 1         | RC4               | 5.2        | 110        | 6         | -             | -          | -          | -         |
| U5           | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 15.3       | 25         | 1         | RC1               | 16.1       | 25         | 1         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U6           | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | DMF  | 1500        | CE1          | 15.3       | 25         | 1         | RC2               | 10.5       | 110        | 6         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U7           | PL1                | 252        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 14.6       | 25         | 1         | RC1               | 9.8        | 25         | 1         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U8           | PL1                | 252        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 16.9       | 25         | 1         | RC1               | 4.9        | 25         | 1         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U9           | PL1                | 230        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 13.8       | 25         | 1         | RC1               | 21.0       | 25         | 1         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U10          | PL1                | 223        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 12.3       | 25         | 1         | RC1               | 27.4       | 25         | 1         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U11          | PL1                | 212        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | DMF  | 1400        | CE1          | 10         | 25         | 1         | RC2               | 24.0       | 110        | 10        | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U12          | PL1                | 205        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | DMF  | 1400        | CE1          | 7.7        | 25         | 1         | RC2               | 29.2       | 110        | 10        | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U13          | PL1                | 187        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | DMF  | 1400        | CE1          | 7.7        | 25         | 1         | RC2               | 34.5       | 110        | 10        | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U14          | PL1                | 126        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1100        | CE1          | 46         | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U15          | PL1                | 152        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1200        | CE1          | 41         | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U16          | PL1                | 180        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1300        | CE1          | 34         | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U17          | PL1                | 281        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1600        | CE1          | 13         | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U18          | PL1                | 299        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1700        | CE1          | 9          | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U19          | PL2                | 252        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 19         | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U20          | PL1                | 213        | NCO2 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1400        | CE1          | 19         | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U21          | PL1                | 213        | NCO2 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1400        | CE2          | 20         | 25         | 1         | RC1               | 8.3        | 25         | 1         | -             | -          | -          | -         |
| U22          | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 11.5       | 25         | 1         | RC5               | 15.0       | 25         | 2         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U23          | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 11.5       | 25         | 1         | RC6               | 10.8       | 80         | 5         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U24          | PL1                | 234        | NCO1 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 11.5       | 25         | 1         | RC7               | 10.9       | 80         | 5         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U25          | PL1                | 234        | NCO1 | 85         | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 23         | 25         | 1         | RC8               | 18.0       | 80         | 6         | S1            | 7.7        | 25         | 1         |
| U26          | PL1                | 213        | NCO2 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | CE1          | 19         | 25         | 1         | -                 | -          | -          | -         | -             | -          | -          | -         |
| U27          | PL1                | 45.8       | NCO2 | 100        | 80         | 6         | THF  | 1500        | -            | -          | -          | 1         | -                 | -          | -          | -         | -             | -          | -          | -         |
| U28-a        | PL3                | 211        | NCO  | 118        | 80         | 9         | -    | -           | -            | -          | -          | -         | RC9               | 147.7      | 80         | 5         | -             | -          | -          | -         |
| U28-b        | PL3                | 241        | NCO  | 30         | 80         | 9         | -    | -           | -            | -          | -          | -         | -                 | -          | -          | -         | -             | -          | -          | -         |
| U29-a        | PL1                | 289        | NCO  | 120        | 80         | 9         | -    | -           | -            | -          | -          | -         | -                 | -          | -          | -         | -             | -          | -          | -         |
| U29-b        | PL1                | 276        | NCO3 | 30         | 80         | 9         | -    | -           | -            | -          | -          | -         | -                 | -          | -          | -         | -             | -          | -          | -         |

【0 2 7 7】

10

20

30

40

【表 2】

表2

| 反応性基含有<br>ポリウレタン樹脂 | 分子量             |        | A1/A2/A3/A4/A5          | 重合性基<br>含有量<br>(mmol/100g) |
|--------------------|-----------------|--------|-------------------------|----------------------------|
|                    | ポリオキシエチレン<br>換算 | 理論値    |                         |                            |
| U1                 | 5,000           | 5,000  | 0.65/1.0/0.2/0.1/0      | 74                         |
| U2                 | 5,000           | 5,000  | 0.65/1.0/0.2/0.1/0      | 25                         |
| U3                 | 6,000           | 5,000  | 0.65/1.0/0.2/0.1/0      | 25                         |
| U4                 | 6,000           | 5,000  | 0.65/1.0/0.2/0.1/0      | 25                         |
| U5                 | 5,000           | 5,000  | 0.65/1.0/0.2/0.1/0.05   | 73                         |
| U6                 | 5,000           | 5,000  | 0.65/1.0/0.2/0.1/0.05   | 25                         |
| U7                 | 8,000           | 9,000  | 0.7/1.0/0.19/0.06/0.05  | 42                         |
| U8                 | 10,000          | 11,000 | 0.7/1.0/0.22/0.03/0.05  | 21                         |
| U9                 | 5,000           | 5,000  | 0.64/1.0/0.18/0.13/0.05 | 95                         |
| U10                | 5,000           | 4,000  | 0.62/1.0/0.16/0.17/0.05 | 125                        |
| U11                | 3,000           | 3,000  | 0.59/1.0/0.13/0.23/0.05 | 59                         |
| U12                | 3,000           | 2,000  | 0.57/1.0/0.1/0.28/0.05  | 72                         |
| U13                | 3,000           | 2,000  | 0.52/1.0/0.1/0.33/0.05  | 88                         |
| U14                | 12,000          | 11,000 | 0.35/1.0/0.6/0.05/0     | 50                         |
| U15                | 12,000          | 13,000 | 0.42/1.0/0.53/0.05/0    | 46                         |
| U16                | 15,000          | 14,000 | 0.5/1.0/0.45/0.05/0     | 43                         |
| U17                | 18,000          | 18,000 | 0.78/1.0/0.17/0.05/0    | 35                         |
| U18                | 18,000          | 18,000 | 0.83/1.0/0.12/0.05/0    | 33                         |
| U19                | 18,000          | 17,000 | 0.7/1.0/0.25/0.05/0     | 37                         |
| U20                | 19,000          | 18,000 | 0.7/1.0/0.25/0.05/0     | 41                         |
| U21                | 19,000          | 18,000 | 0.7/1.0/0.25/0.05/0     | 41                         |
| U22                | 17,000          | 16,000 | 0.65/1.0/0.15/0.15/0.05 | 55                         |
| U23                | 18,000          | 16,000 | 0.65/1.0/0.15/0.15/0.05 | 19                         |
| U24                | 15,000          | 16,000 | 0.65/1.0/0.15/0.15/0.05 | 18                         |
| U25                | 15,000          | 16,000 | 0.65/0.85/0.3/0.15/0.05 | 18                         |
| U26                | 16,000          | 16,000 | 0.7/1.0/0.25/0/0        | 0                          |
| U27                | 14,000          | 15,000 | 0.15/1.0/0/0.85/0       | 227                        |
| U28-a              | 2,200           | 2,200  | 0.67/1/0/0/0            | 0                          |
| U28-b              | 1,600           | 1,600  | 1/0.5/0/0/0             | 0                          |
| U29-a              | 2,300           | 2,300  | 0.67/1/0/0/0            | 0                          |
| U29-b              | 1,800           | 1,800  | 1/0.5/0/0/0             | 0                          |

## 【0278】

## 実施例 1

(フォトクロミック組成物の調製)

重合性基を有するウレタンポリマー (U1) 5 g に、有機溶剤として THF 20 g を添加し、60℃で攪拌しながら、超音波により溶解した。重合性基を有するウレタンポリマー (U1) が溶解したのを確認後、室温まで冷却し、フォトクロミック化合物 (PC1) 0.25 g、重合開始剤として 0.001 N 塩酸水溶液 0.05 g を加え、攪拌混合してフォトクロミック組成物を得た。

## 【0279】

(フォトクロミック積層体 (光学物品) の作製)

得られたフォトクロミック組成物を、PET 製フィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製ピューレックスフィルム、シリコン塗膜付) に塗布し、湿気の下 (23℃、湿度 50%) の実験室において、50℃で 30 分乾燥させ、厚み約 40 μm のフォトクロミック接着シートを得た。次いで、得られたフォトクロミック接着シートを、厚み 400 μm のポリカーボネートシート 2 枚の間に挟み、40℃で 24 時間静置した後、さらに 110℃で 60 分加熱処理することにより、目的のフォトクロミック特性を有する積層体を得た

。

## 【0280】

得られたフォトクロミック積層体を下記に示す方法にて評価したところ、剥離強度は初期が130N/25mm、煮沸試験後が120N/25mmであった。また、耐溶剤性については、いずれの重合性モノマー組成物に対しても、下記評価基準で1であり、良好であった。

## 【0281】

〔評価項目；フォトクロミック積層体〕

（剥離強度）

得られた積層体を、25×100mmの接着部分を有する試験片とし、試験機（オートグラフAG5000D、島津製作所製）に装着し、クロスヘッドスピード100mm/minで引張り試験を行い、剥離強度を測定した。試験片として用いたフォトクロミック積層体は、煮沸試験前後のものである。なお、煮沸試験のフォトクロミック積層体とは、フォトクロミック積層体を煮沸した湯の中に1時間放置したものを指す。

10

## 【0282】

（耐溶剤性）

得られたフォトクロミック積層体を、直径65mmの円形に切断し、下記に示す各種重合性モノマー組成物（Z1～Z5）中に12時間室温で浸漬させた後、フォトクロミック積層体の外観を目視により評価した。さらに、フォトクロミック化合物の溶出量に関しては、高速液体クロマトグラフィーを用いて定量した。評価基準は、下記に示す通り、1～4の4段階評価で実施した。

20

## 【0283】

（耐溶剤性の評価基準）

1；フォトクロミック積層体の端から0.2mm以下の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られるが、光学シートとフォトクロミック接着剤層間の剥離は見られない。フォトクロミック化合物の溶出量は、フォトクロミック積層体全体に含まれる量のうち、0.5wt%以下であった。

## 【0284】

2；フォトクロミック積層体の端から0.5mm以下の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られるが、光学シートとフォトクロミック接着剤層間の剥離は見られない。フォトクロミック化合物の溶出量は、フォトクロミック積層体全体に含まれる量のうち、1.0wt%以下であった。

30

## 【0285】

3；フォトクロミック積層体の端から1.0mm未満の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られるが、光学シートとフォトクロミック接着剤層間の剥離は見られない。フォトクロミック化合物の溶出量は、フォトクロミック積層体全体に含まれる量のうち、2.0wt%未満であった。

## 【0286】

4；フォトクロミック積層体の端から1.0mm以上の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られ、さらに光学シートとフォトクロミック接着剤層間の剥離が見られる。フォトクロミック化合物の溶出量は、フォトクロミック積層体全体に含まれる量のうち、2.0wt%以上であった。

40

## 【0287】

（耐溶剤性の評価に使用した重合性モノマー組成物）

Z1（アクリレートモノマー組成物）；トリメチロールプロパントリメタクリレート20質量部、平均分子量522のポリエチレングリコールジアクリレート40質量部、及びウレタンアクリレート（ダイセル化学工業製EBECRYL4858）40質量部の混合物。

## 【0288】

Z2（アリルモノマー組成物）；ジエチレングリコールビスアリルカーボネート。

50

## 【0289】

Z3（チオウレタン系モノマー組成物）；ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート100質量部、及び1, 2-ビス〔（2-メルカプトエチル）チオ〕-3-メルカプトプロパン63.0質量部の混合物。

## 【0290】

Z4（ウレタン系モノマー組成物）；アジピン酸と1, 6-ヘキサンジオールからなる数平均分子量1000のポリエステルポリオール 100質量部、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートの異性体混合物78質量部、及び芳香族ジアミン硬化剤としての2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン/2, 6-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン17質量部の混合物。

10

## 【0291】

Z5（チオエポキシ系モノマー組成）；ビス（ $\beta$ -エピチオプロピルチオ）エタン95質量部、2-メルカプトエタノール5質量部の混合物。

## 【0292】

（フォトクロミックレンズ（光学物品）の製造）

次いで、得られたフォトクロミック積層体を、直径65mmの円形に裁断し、ガasketを有するガラスモールド内（0.00D、レンズ径70mm、肉厚3.0mmに設定）に設置し、該ガラスモールド内に設置した積層体の上下に、熱硬化性組成物として準備した、重合開始剤としてのジイソプロピルパーオキシジカーボネート3重量部とジエチレングリコールビスアリルカーボネート100重量部の混合物を充填した。

20

## 【0293】

前記熱硬化性組成物を充填したガラスモールドを空気炉中に設置し、40～90℃まで20時間かけて徐々に昇温し、さらに90℃で1時間保持して重合を実施した。重合終了後、ガasketとモールドを取り外したのち、120℃で2時間熱処理を実施することにより、フォトクロミックレンズを得た。

## 【0294】

得られたフォトクロミックレンズを下記方法にて評価したところ、フォトクロミック特性としての発色濃度は1.2であり、退色速度は55秒であり、耐久性は95%であった。また、得られたフォトクロミックレンズの外観は、フォトクロミック化合物やポリウレタン樹脂層の溶出は見られず、下記評価基準の1であり、良好であった。

30

## 【0295】

〔評価項目；フォトクロミックレンズ〕

（フォトクロミック特性）

得られたフォトクロミックレンズを試料とし、これに、（株）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23℃、積層体表面でのビーム強度 $365\text{nm}=2.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $245\text{nm}=24\mu\text{W}/\text{cm}^2$ で120秒間照射して発色させ、フォトクロミックレンズのフォトクロミック特性を測定した。

## 【0296】

最大吸収波長（ $\lambda_{\text{max}}$ ）：（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディレクターMCPD1000）により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

40

## 【0297】

発色濃度〔 $\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$ 〕：前記最大吸収波長における、120秒間照射した後の吸光度 $\varepsilon(120)$ と最大吸収波長における未照射時の吸光度 $\varepsilon(0)$ との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れていると言える。

## 【0298】

退色速度〔 $t_{1/2}(\text{sec.})$ 〕：120秒間照射後、光の照射をとめたときに、試料の前記最大波長における吸光度が〔 $\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$ 〕の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

50

## 【0299】

耐久性(%) =  $[(A48/A0) \times 100]$  : 光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られた積層体をスガ試験器(株)製キセノンウェザーメーターX25により48時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度(A0)および試験後の発色濃度(A48)を測定し、 $[(A48/A0) \times 100]$ の値を残存率(%)とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

## 【0300】

(外観評価)

得られたフォトクロミックレンズを目視により評価した。評価基準は、下記に示す通り、1～4の4段階評価で実施した。

10

## 【0301】

1; フォトクロミック積層体の端から0.2mm以下の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られるが、「光学シートとフォトクロミック接着剤層間」、及び「光学シートと熱硬化性樹脂間」のいずれにおいても剥離は見られない。

## 【0302】

2; フォトクロミック積層体の端から0.5mm以下の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られるが、「光学シートとフォトクロミック接着剤層間」、及び「光学シートと熱硬化性樹脂間」のいずれにおいても剥離は見られない。

20

## 【0303】

3; フォトクロミック積層体の端から1.0mm未満の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られるが、「光学シートとフォトクロミック接着剤層間」、及び「光学シートと熱硬化性樹脂間」のいずれにおいても剥離は見られない。

## 【0304】

4; フォトクロミック積層体の端から1.0mm以上の部分で、少なくとも一部にウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物の溶出が見られ、さらに「光学シートとフォトクロミック接着剤層間」、及び「光学シートと熱硬化性樹脂間」のいずれかにおいて剥離が見られる。

30

## 【0305】

以上の結果を表3、及び表4にまとめた。

## 【0306】

実施例2～40

表3、及び表5に示す重合性基を有するウレタンポリマー(A成分)、イソシアネート化合物(C成分)、有機溶剤(D成分)、重合開始剤、及び重合性基を有するモノマーを用いた以外は、実施例1と同様の方法でフォトクロミック組成物を調製した。なお、実施例1と同じく、フォトクロミック化合物(PC1)を重合性基を有するウレタンポリマー(A成分)に対して5質量部(実使用量0.25g)を配合した。また、得られたフォトクロミック組成物を使用して、実施例1と同様の方法でフォトクロミック積層体を作製し、さらにフォトクロミックレンズを作製した。なお、重合開始剤として、Irgacure 1800(P5)を使用した場合には、下記の手順にてフォトクロミック積層体を作製した。それらの得られた各種フォトクロミック積層体、及びフォトクロミックレンズの評価結果を表4、及び表6に示した。

40

## 【0307】

(フォトクロミック積層体(光学物品)の作製)

得られたフォトクロミック組成物を、PET製フィルム(帝人デュポンフィルム株式会社製ピューレックスフィルム、シリコン塗膜付)に塗布し、湿気の下(23℃、湿度50%)の実験室において、50℃で30分乾燥させ、厚み約40μmのフォトクロミッ

50

ク接着シートを得た。次いで、得られたフォトクロミック接着シートを、厚み400 $\mu\text{m}$ のポリカーボネートシート2枚の間に挟み、40 $^{\circ}\text{C}$ で24時間静置した後、さらに110 $^{\circ}\text{C}$ で60分加熱処理し、さらにポリカーボネートシート表面の405nmにおける出力が150mW/cm<sup>2</sup>になるように調整したメタルハライドランプを用いて、3分間光照射することにより、目的のフォトクロミック特性を有する積層体を得た。

【0308】

【表3】

表3

| 実施例<br>No. | A成分 |            | C成分 |            | D成分   |            | 重合開始剤 |            |
|------------|-----|------------|-----|------------|-------|------------|-------|------------|
|            | 種類  | 添加量<br>(g) | 種類  | 添加量<br>(g) | 種類    | 添加量<br>(g) | 種類    | 添加量<br>(g) |
| 実施例1       | U1  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例2       | U2  | 5          | —   | —          | D1/D2 | 6/14       | P5    | 0.01       |
| 実施例3       | U3  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P3    | 0.02       |
| 実施例4       | U4  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P4    | 0.03       |
| 実施例5       | U5  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例6       | U6  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P5    | 0.01       |
| 実施例7       | U7  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.03       |
| 実施例8       | U8  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.01       |
| 実施例9       | U9  | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.06       |
| 実施例10      | U10 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.07       |
| 実施例11      | U11 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P5    | 0.01       |
| 実施例12      | U12 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P5    | 0.01       |
| 実施例13      | U13 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P5    | 0.01       |
| 実施例14      | U14 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例15      | U15 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例16      | U16 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例17      | U17 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例18      | U18 | 5          | —   | —          | D1/D2 | 6/14       | P1    | 0.05       |
| 実施例19      | U19 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例20      | U20 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例21      | U21 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例22      | U22 | 5          | —   | —          | D1/D2 | 6/14       | P1    | 0.05       |
| 実施例23      | U23 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P2    | 0.02       |
| 実施例24      | U24 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P3    | 0.02       |
| 実施例25      | U25 | 5          | —   | —          | D2    | 20         | P4    | 0.03       |
| 実施例26      | U5  | 5          | C1  | 0.15       | D2    | 20         | P1    | 0.05       |
| 実施例27      | U6  | 5          | C1  | 0.15       | D2    | 20         | P2    | 0.02       |
| 実施例28      | U7  | 5          | C1  | 0.15       | D2    | 20         | P1    | 0.01       |
| 実施例29      | U8  | 5          | C2  | 0.15       | D2    | 20         | P1    | 0.01       |
| 実施例30      | U9  | 5          | C1  | 0.15       | D2    | 20         | P1    | 0.06       |
| 実施例31      | U10 | 5          | C1  | 0.15       | D2    | 20         | P1    | 0.07       |
| 実施例32      | U11 | 5          | C2  | 0.15       | D2    | 20         | P5    | 0.01       |
| 実施例33      | U12 | 5          | C1  | 0.15       | D2    | 20         | P5    | 0.01       |
| 実施例34      | U20 | 5          | C1  | 0.15       | D1/D2 | 6/14       | P1    | 0.05       |
| 実施例35      | U21 | 5          | C1  | 0.15       | D2    | 20         | P1    | 0.05       |

【0309】

【表 4】

表4

| 実施例<br>No. | 剥離強度<br>(N/25mm) |           | 耐溶剤性 |    |    |    |    | フォトクロミック特性    |          |          |     | 外観 |
|------------|------------------|-----------|------|----|----|----|----|---------------|----------|----------|-----|----|
|            | 初期               | 煮沸<br>試験後 | Z1   | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | $\lambda$ max | 発色<br>濃度 | 退色<br>速度 | 耐久性 |    |
| 実施例1       | 130              | 120       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.2      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例2       | 130              | 120       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 94  | 1  |
| 実施例3       | 125              | 120       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 50       | 93  | 1  |
| 実施例4       | 125              | 115       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 50       | 93  | 1  |
| 実施例5       | 130              | 115       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.2      | 50       | 98  | 1  |
| 実施例6       | 130              | 120       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 50       | 98  | 1  |
| 実施例7       | 120              | 110       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.2      | 50       | 97  | 1  |
| 実施例8       | 105              | 90        | 2    | 2  | 2  | 2  | 2  | 585           | 1.1      | 50       | 95  | 2  |
| 実施例9       | 140              | 130       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 98  | 1  |
| 実施例10      | 150              | 135       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 98  | 1  |
| 実施例11      | 120              | 110       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 98  | 1  |
| 実施例12      | 110              | 100       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 60       | 98  | 1  |
| 実施例13      | 90               | 80        | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 65       | 98  | 1  |
| 実施例14      | 100              | 90        | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.2      | 80       | 95  | 1  |
| 実施例15      | 110              | 100       | 1    | 2  | 1  | 1  | 2  | 585           | 1.1      | 65       | 95  | 1  |
| 実施例16      | 120              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例17      | 120              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 45       | 95  | 1  |
| 実施例18      | 115              | 105       | 1    | 2  | 1  | 1  | 2  | 585           | 1.1      | 40       | 90  | 1  |
| 実施例19      | 120              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例20      | 120              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例21      | 120              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例22      | 125              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 50       | 98  | 1  |
| 実施例23      | 120              | 105       | 1    | 2  | 1  | 1  | 2  | 585           | 1.2      | 50       | 98  | 2  |
| 実施例24      | 120              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 2  | 585           | 1.1      | 50       | 98  | 2  |
| 実施例25      | 120              | 110       | 1    | 2  | 1  | 1  | 2  | 585           | 1.1      | 50       | 98  | 2  |
| 実施例26      | 150              | 140       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.2      | 50       | 98  | 1  |
| 実施例27      | 150              | 140       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 50       | 98  | 1  |
| 実施例28      | 120              | 100       | 2    | 2  | 2  | 2  | 2  | 585           | 1.2      | 50       | 95  | 2  |
| 実施例29      | 130              | 110       | 1    | 2  | 2  | 2  | 2  | 585           | 1.1      | 50       | 95  | 1  |
| 実施例30      | 170              | 160       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 98  | 1  |
| 実施例31      | 180              | 165       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 98  | 1  |
| 実施例32      | 140              | 130       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 98  | 1  |
| 実施例33      | 125              | 110       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 60       | 98  | 1  |
| 実施例34      | 140              | 115       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例35      | 145              | 115       | 1    | 2  | 1  | 1  | 1  | 585           | 1.1      | 55       | 95  | 1  |

【0 3 1 0】

【表 5】

表5

| 実施例<br>及び<br>比較例<br>No. | A成分 |            | C成分 |            | D成分   |            | 重合性モノマー |            | 重合性基<br>モル数<br>(mmol/100g) | 重合開始剤 |            |
|-------------------------|-----|------------|-----|------------|-------|------------|---------|------------|----------------------------|-------|------------|
|                         | 種類  | 添加量<br>(g) | 種類  | 添加量<br>(g) | 種類    | 添加量<br>(g) | 種類      | 添加量<br>(g) |                            | 種類    | 添加量<br>(g) |
| 実施例36                   | U1  | 5          | -   | -          | D2    | 20         | M1      | 0.4        | 173                        | P1    | 0.08       |
| 実施例37                   | U1  | 5          | -   | -          | D2    | 20         | M2      | 0.3        | 171                        | P1    | 0.08       |
| 実施例38                   | U5  | 5          | -   | -          | D2    | 20         | M2      | 0.3        | 193                        | P1    | 0.08       |
| 実施例39                   | U2  | 5          | -   | -          | D1/D2 | 6/14       | M3      | 0.16       | 50                         | P5    | 0.01       |
| 実施例40                   | U3  | 5          | -   | -          | D2    | 20         | M4      | 0.25       | 62                         | P3    | 0.06       |
| 比較例1                    | U26 | 5          | -   | -          | D2    | 20         | -       | -          | 0                          | -     | -          |
| 比較例2                    | U27 | 5          | -   | -          | D2    | 20         | -       | -          | 227                        | P5    | 0.04       |

【0 3 1 1】

10

20

30

【表 6】

| 表6<br>実施例<br>及び<br>比較例<br>No. | 剥離強度<br>(N/25mm) |           | 耐溶剤性 |    |    |    |    | フोटクロミック特性       |          |          |     | 外観 |
|-------------------------------|------------------|-----------|------|----|----|----|----|------------------|----------|----------|-----|----|
|                               |                  |           |      |    |    |    |    |                  |          |          |     |    |
|                               | 初期               | 煮沸<br>試験後 | Z1   | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | $\lambda_{\max}$ | 発色<br>濃度 | 退色<br>速度 | 耐久性 |    |
| 実施例36                         | 140              | 130       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585              | 1.0      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例37                         | 140              | 135       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585              | 1.1      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例38                         | 130              | 120       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585              | 1.2      | 50       | 98  | 1  |
| 実施例39                         | 150              | 140       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585              | 1.0      | 55       | 95  | 1  |
| 実施例40                         | 130              | 125       | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585              | 1.1      | 55       | 94  | 1  |
| 比較例1                          | 80               | 30        | 3    | 3  | 2  | 3  | 3  | 585              | 1.1      | 55       | 90  | 3  |
| 比較例2                          | 30               | 20        | 1    | 1  | 1  | 1  | 1  | 585              | 1.0      | 65       | 93  | 1  |

## 【0312】

## 比較例1、及び2

表5に示すウレタンポリマーを用いた以外は、実施例1と同様の方法でフोटクロミック組成物を調製した。なお、実施例1と同じく、フोटクロミック化合物（PC1）を、重合性基を有するウレタンポリマー（A成分）に対して5質量部（実使用量0.25g）、及びテトラヒドロフラン（有機溶剤、D成分；実使用量20g）を配合した。また、得られたフोटクロミック組成物を使用して、実施例1と同様の方法でフोटクロミック積層体を作製し、さらにフोटクロミックレンズを作製した。それらの得られた各種フोटクロミック積層体、及びフोटクロミックレンズの評価結果を表6に示した。

## 【0313】

## 比較例3

以下の方法により、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（U28-a）、及び分子鎖の末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー（U28-b）を合成した。

## 【0314】

## （ウレタンプレポリマー（U28-a）の合成）

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量700のポリオール化合物（PL3：ポリプロピレングリコール）211g、ジシクロヘキシルメタン4，4'-ジイソシアネート（NCO2）118gを仕込み、窒素雰囲気下、8

0℃で9時間反応させ、末端にNCO基を有するウレタンプレポリマー（U28-a）を得た。ウレタンプレポリマー（U28-a）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で2,200（理論値；2,200）であった。

#### 【0315】

（ウレタンプレポリマー（U28-b）の合成）

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量700のポリオール化合物（PL3：ポリプロピレングリコール）241g、トルエン-2,4-ジイソシアネート（NCO3）30gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で9時間反応させ、末端にOH基を有するウレタンプレポリマー（U28-b）を得た。ウレタンプレポリマー（U28-b）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で1,600（理論値；1,600）であった。

10

#### 【0316】

以上のようにして得られたウレタンプレポリマー（U28-a）、及びウレタンプレポリマー（U28-b）を表7に示す配合量で使用し、有機溶媒としてのTHF（D2）20g、及びフォトクロミック化合物（PC1）0.25gを使用し、実施例1と同様の方法でフォトクロミック組成物を調整した。また、得られたフォトクロミック組成物を使用して、実施例1と同様の方法でフォトクロミック積層体を作製し、さらにフォトクロミックレンズも作製した。それらの評価結果を表7に示した。なお、使用したウレタンプレポリマーの合成条件については表1に示し、該ウレタンプレポリマーの各成分の割合、その他物性は表2に示した。

20

#### 【0317】

比較例4

以下の方法により、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（U29-a）、及び分子鎖の末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー（U29-b）を合成した。

#### 【0318】

（ウレタンプレポリマー（U29-a）の合成）

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリオール化合物（PL1：ポリカーボネートジオール）289g、イソホロンジイソシアネート（NCO1）120gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で9時間反応させ、末端にNCO基を有するウレタンプレポリマー（U29-a）を得た。ウレタンプレポリマー（U29-a）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で2,300（理論値；2,300）であった。

30

#### 【0319】

（ウレタンプレポリマー（U29-b）の合成）

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリオール化合物（PL1：ポリカーボネートジオール）276g、トルエン-2,4-ジイソシアネート（NCO3）30gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で9時間反応させ、末端にOH基を有するウレタンプレポリマー（U29-b）を得た。ウレタンプレポリマー（U29-b）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で1,800（理論値；1,800）であった。

40

#### 【0320】

以上のようにして得られたウレタンプレポリマー（U29-a）、及びウレタンプレポリマー（U29-b）を表7に示す配合量で使用し、有機溶媒としてのTHF（D2）20g、及びフォトクロミック化合物（PC1）0.25gを使用し、実施例1と同様の方法でフォトクロミック組成物を調整した。また、得られたフォトクロミック組成物を使用して、実施例1と同様の方法でフォトクロミック積層体を作製し、さらにフォトクロミックレンズも作製した。それらの評価結果を表7に示した。なお、使用したウレタンプレポリマーの合成条件については表1に示し、該ウレタンプレポリマーの各成分の割合、その他物性は表2に示した。

50

## 【0321】

## 比較例5

(フォトクロミック組成物の調製)

以下の方法により、(メタ)アクリレートモノマーを用いたフォトクロミック組成物を調整した。(メタ)アクリレートモノマーである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/ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量532)/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート(新中村化学社工業製U-6HA、分子量1019)/グリシジルメタクリレートをそれぞれ40g/10g/25g/20g/5gの配合割合で配合した。この(メタ)アクリレートモノマーの混合物5gに対して、フォトクロミック化合物(PC1) 0.25gを加え、十分に混合した後に、重合開始剤であるIrgacure1800{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-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイドの混合物(重量比3:1)}を、0.015gを添加し、十分に混合した。該フォトクロミック組成物に含まれる重合性基のモル数は、重合性基を有する全成分100g当たり510ミリモルであった。

10

## 【0322】

(フォトクロミック積層体(光学物品)の作製)

得られたフォトクロミック組成物を、厚み400 $\mu$ mのポリカーボネートシート上に、スピコート法により塗布し、窒素ガス雰囲気中で、ポリカーボネートシート表面の405nmにおける出力が150mW/cm<sup>2</sup>になるように調整したメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、塗膜を硬化させた。この表面がコートされたレンズを得られる薄膜の膜厚はスピコートの条件によって調整が可能である。この際の膜厚は、約40 $\mu$ mであった。このようにして得られたフォトクロミック組成物の表面に、もう一枚のポリカーボネートシートを載せ、40℃で24時間静置した後、さらに110℃で60分加熱処理を実施した。しかし、得られたフォトクロミック積層体は全く密着性がなく、手で簡単に剥離できるレベルであった。よって、これ以上の評価は実施しなかった。

20

## 【0323】

【表 7】

表7

| 比較例<br>No. | ウレタン<br>プレポリマー |            | ウレタン<br>プレポリマー |            | D成分 |            | 剥離強度<br>(N/25mm) |     | 耐溶剤性 |    |    |    |    | フォトクロミック特性    |          |          |     | 外観 |
|------------|----------------|------------|----------------|------------|-----|------------|------------------|-----|------|----|----|----|----|---------------|----------|----------|-----|----|
|            | 種類             | 添加量<br>(g) | 種類             | 添加量<br>(g) | 種類  | 添加量<br>(g) | 初期               | 煮沸後 | Z1   | Z2 | Z3 | Z4 | Z5 | $\lambda$ max | 発色<br>濃度 | 退色<br>速度 | 耐久性 |    |
| 比較例3       | U28-a          | 4.2        |                | 0.8        | D2  | 20         | 50               | 35  | 4    | 4  | 3  | 3  | 4  | 585           | 1.1      | 50       | 80  | 4  |
| 比較例4       | U29-a          | 4.2        |                | 0.8        | D2  | 20         | 50               | 40  | 4    | 4  | 3  | 3  | 4  | 585           | 1.1      | 50       | 80  | 4  |

## 【0324】

前記実施例1～40から明らかなように、本発明に従って調整した、重合性基を有するウレタンポリマー（A成分）、及びフォトクロミック化合物（B成分）を混合したフォトクロミック組成物において、優れたフォトクロミック特性、剥離強度（密着性）、耐熱性を有していることが分かる。

## 【0325】

10

20

30

40

50

一方、比較例 1、3、及び 4 のように、重合性基を有さないウレタンポリマーを用いているため、耐溶剤性が不十分であり、また初期及び、煮沸試験後の剥離強度においても十分ではなかった。

【0326】

比較例 2 では重合性基の量が多いウレタンポリマーを用いたため、また比較例 5 では（メタ）アクリレートモノマーを用いたフォトクロミック組成物を使用したため、光学シートとフォトクロミック接着層間の密着性を得ることができなかった。

---

フロントページの続き

審査官 西澤 龍彦

- (56)参考文献 特表2006-513276 (JP, A)  
特開2004-285141 (JP, A)  
特開2005-305306 (JP, A)  
特開2008-007665 (JP, A)  
特開平06-071833 (JP, A)  
特表2009-535675 (JP, A)  
特開2009-276778 (JP, A)  
特表2004-502842 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 9/00- 9/02  
C08F 299/00-299/08  
G02B 5/00- 5/32  
G02C 7/00- 7/16  
CAplus/REGISTRY (STN)