

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月12日(12.09.2014)

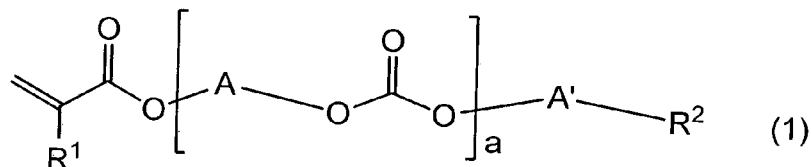


(10) 国際公開番号
WO 2014/136804 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/28 (2006.01) C09K 9/02 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G02C 7/10 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055527
- (22) 国際出願日: 2014年2月26日(26.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-041975 2013年3月4日(04.03.2013) JP
特願 2013-155590 2013年7月26日(26.07.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社トクヤマ(TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 清水 康智(SHIMIZU Yasutomo); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 竹中 潤治(TAKENAKA Junji); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 百田 潤二(MOMODA Junji); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 森 力宏(MORI Katsuhiko); 〒7450053 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 B N御苑ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE PHOTOCHROMIC COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND LAMINATE INCLUDING CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: フォトクロミック硬化性組成物、その硬化体及びその硬化体を含む積層体



(57) Abstract: Provided is a curable composition which includes a polymerizable carbonate monomer represented by formula (1), other polymerizable monomers, and a photochromic compound, and with which a cured product can be obtained that can be used without any problems even in high temperature and humidity conditions and has excellent photochromic properties. A and A' are each a linear or branched C₂₋₁₅ alkylene group; a is a number from 1 to 20 in mean value; when there are a plurality of A groups, the A groups may be the same group or different groups; R¹ is a hydrogen atom or a methyl group; and R² is a (meth)acryloyloxy group or a hydroxyl group.

(57) 要約: 下記式(1)で示されるカーボネート系重合性モノマー、及びその他の重合性モノマーおよびフォトクロミック化合物を含む、高温多湿下の状況でも問題なく使用が可能で、かつフォトクロミック特性に優れた硬化体を得ることができる硬化性組成物を提供する。ここで、A及びA'は、それぞれ、炭素数2~15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、aは平均値で1~20の数であり、Aが複数存在する場合には、Aは、同一の基であっても、異なる基であってもよく、R¹は、水素原子またはメチル基であり、R²は、(メタ)アクリロイルオキシ基またはヒドロキシル基である。

WO 2014/136804 A1

明 細 書

フォトクロミック硬化性組成物、その硬化体及びその硬化体を含む積層体

5 技術分野

本発明は、新規フォトクロミック硬化性組成物、その硬化体及びその硬化体を含む積層体に関する。詳しくは、高温多湿の状況下でも外観不良を生じることなく、優れたフォトクロミック特性を有する硬化体を提供する新規なフォトクロミック硬化性組成物、その硬化体、及びその硬化体を含む積層体に関するものである。

背景技術

フォトクロミズムとは、ある化合物に太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことであり、様々な用途に応用されている。このような性質を持つフォトクロミック化合物として、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、クロメン化合物等が見出されている。これら化合物は、プラスチックと複合化させることにより、フォトクロミック特性を有する光学物品とすることができるため、複合化の検討が数多くなされている。

例えば、眼鏡レンズの分野においてもフォトクロミズムが応用されている。フォトクロミック化合物を使用したフォトクロミック眼鏡レンズは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常的眼鏡として機能するものであり、近年その需要は増大している。

フォトクロミック眼鏡レンズに関しては、軽量性や安全性の観点から特

にプラスチック製のものが好まれており、このようなプラスチックレンズへのフォトクロミック性の付与は一般に上記フォトクロミック化合物と複合化することにより行なわれている。モノマーにフォトクロミック化合物を溶解させ、それを重合させることにより直接フォトクロミックレンズを得る方法（以下、練り込み法という）、フォトクロミック特性を有さないプラスチックの表面にフォトクロミック特性を有する層（以下、フォトクロミック層ともいう）を設ける方法（以下、積層法という）等が知られている。これら練り込み法の技術（国際公開第01/005854号パンフレット、国際公開第2009/075388号パンフレット、特開2005-239887号公報および国際公開第2013/002825A1パンフレット）、及び積層法（国際公開第01/005854号パンフレット、国際公開第03/011967号パンフレットおよび国際公開第05/014717号パンフレット参照）について種々提案されている。

これらのフォトクロミック化合物及びそれらを含むフォトクロミック性を有するプラスチック光学物品については、フォトクロ作用の観点から（I）紫外線を照射する前の可視光領域での着色度（以下、初期着色という。）が低い、（II）紫外線を照射した時の着色度（以下、発色濃度という。）が高い、（III）紫外線の照射を止めてから元の状態に戻るまでの速度（以下、退色速度という。）が速い、（IV）この可逆作用の繰り返し耐久性がよい、（V）保存安定性が高い、（VI）光学物品として成型し易い、（VII）光学物品として機械的強度が強いといった特性が求められている。

このような技術を背景として、発色濃度が高く、退色速度が速いフォトクロミックプラスチックレンズ（光学材料）が提案されている。そして、練り込み法及び積層法において、様々な重合性モノマーとフォトクロミック化合物（特に、クロメン化合物）と組み合わせたフォトクロミック硬化性組成物の開発が進んでいる。

その中でも、練り込み法は、ガラスモールドを使用して安価で大量に生産できることから、現在、フォトクロミックプラスチックレンズの主な生産方法となっている。そのため、様々な改良が行われている。

例えば、上記練り込み法の4件の特許文献には、特定の（メタ）アクリル重合性モノマー及びクロメン化合物を含むフォトクロミック硬化性組成物が示されている。これらのフォトクロミック硬化性組成物を使用すれば、機械的強度に優れ、フォトクロミック特性の良好な硬化体（フォトクロミックプラスチックレンズ）を製造することができる。

また、上記積層法の3件の特許文献には、（1）フォトクロミック硬化性組成物をプラスチックレンズ上に、スピコート法などにより塗布し、光硬化させる方法（以下、コーティング法ともいう）および（2）モールドと隙間が生じるようにプラスチックレンズを配置し、該隙間にフォトクロミック硬化性組成物を充填し、硬化する方法（以下、2段重合法ともいう）が記載されている。そして、これら3件の特許文献には、このコーティング法、及び2段重合法に好適に使用できる、特定の（メタ）アクリル重合性モノマー、及びクロメン化合物を含むフォトクロミック硬化性組成物が示されている。これらのフォトクロミック硬化性組成物を使用すれば、上記積層法を使用してフォトクロミック特性の良好な積層体（フォトクロミックプラスチックレンズ）を製造することができる。

しかしながら、近年、フォトクロミックプラスチックレンズに対する性能向上要求がより高まっており、練り込み法、積層法の両方法において、従来よりも高性能なレンズを製造できるフォトクロミック硬化性組成物が望まれていた。

具体的には、例えば、プラスチックフォトクロミックレンズを高温多湿下で使用するという要求が高まっている。本発明者等の検討によれば、国際公開第01/005854号パンフレットおよび国際公開第2009/075388号パンフレットに記載されたフォトクロミック硬化体では、

高温多湿下で繰り返して使用すると、クラック等の外観不良が生じる場合があることが分かった。また、特開 2005-239887 号公報に記載されたフォトクロミック硬化体は、比較的、高温多湿下での繰り返し使用には耐えられるが、退色速度が遅く、フォトクロミック特性という点でより一層の改善が必要であることが判明した。

つまり、従来技術においては、フォトクロミック特性と、高温多湿下における特性との両特性を高度に満足するフォトクロミック硬化体は存在せず、その両特性を満足するフォトクロミック硬化体の開発が望まれていた。

また、上記積層法の 3 件の特許文献に記載されたフォトクロミック積層体においても、高温多湿下で使用するという要求が高まっている。本発明者等の検討によれば、やはり従来技術のフォトクロミック積層体では、高温多湿下で繰り返して使用すると、クラック等の外観不良が生じる場合があることが分かった。また、従来技術において、比較的高温多湿下での繰り返し使用に耐えられるものは、十分な表面硬度が得られない場合があることが分かった。

つまり、従来技術によるフォトクロミック積層体においても、やはり、高いフォトクロミック特性を維持しながら、高温多湿下での特性と、機械的な特性（特に高い表面硬度）の両特性を高度に満足するフォトクロミック積層体は存在せず、その両特性を満足するフォトクロミック積層体の開発が望まれていた。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

したがって、本発明の目的は、高温多湿下の状況でも使用が可能で、フォトクロミック特性、および機械的特性にも優れたフォトクロミック硬化体を得ることができるフォトクロミック硬化性組成物を提供することにある。

る。また、成型性、特に、練り込み法における成型性が良好で、かつ分散性のよいフोटクロミック硬化性組成物を提供することにある。

さらには、本発明の他の目的は、フोटクロミック特性、高い表面硬度を有する機械的な特性に優れ、かつ、高温多湿下の状況でも使用が可能で、クラックなどの不良が少ない、外観良好なフोटクロミック層を形成できる、フोटクロミック硬化性組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになるう。

課題を解決するための手段

10 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。そして、フोटクロミック特性には優れるが、高温多湿下での特性が劣る硬化体と、高温多湿下での特性は優れるが、フोटクロミック特性が劣る硬化体のモノマー構成の比較を行った。すると、使用するモノマー構成により、得られた硬化体の吸水率が異なり、その結果、フोटクロミック特性と高温多湿下での特性に差が出ることが判明した。具体的には、優れたフोटクロミック特性を有する硬化体は、多くのエチレンオキシド鎖が硬化体中に比較的多く含まれるため、吸水率が高くなっており、高温多湿下においてクラックが起りやすくなっており、他方、高温多湿下で良好な特性を示す硬化体は、エチレンオキシド鎖の含有量が比較的少ないため、低吸水率となり、高温多湿下においてもクラックは起りにくいが、フोटクロミック特性は劣っていた。

また、フोटクロミック積層体において、表面硬度と、高温多湿下でのクラックの発生頻度の関係を調べたところ、フोटクロミック層中のエチレンオキシド鎖の含有量が少ない方が、表面硬度は高くなるが、クラックが入り易いことを見出した。そして、逆に、エチレンオキシド鎖の含有量が多いと、クラックは抑制されるものの、表面硬度が低下してしまうことを見出した。ただし、フोटクロミック積層体においては、練り込み法に

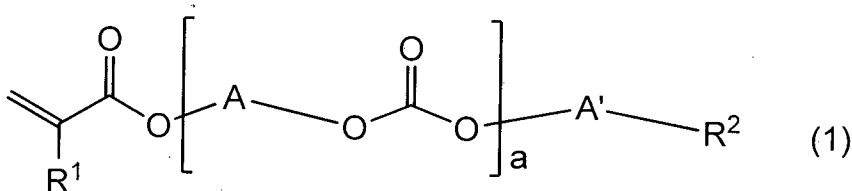
よって得られるフォトクロミック硬化体と比較して硬化体の体積が小さいため、比較的高温多湿下でのクラックが発生しにくい。よって、練り込み法によって得られるフォトクロミック硬化体よりも、エチレンオキシド鎖の含有量の許容範囲は広いことも見出した。

- 5 この結果から、フォトクロミック層中に含まれるモノマー構成成分同士の相互作用を高めることが、高温多湿下での使用を可能とし、かつ高い表面硬度を有しながら、クラックの発生を抑制できるのではないかと考えられた。

- 10 以上のような知見に基づき、得られる硬化体のフォトクロミック特性、機械的特性、および高温多湿下での特性が良好になるようなモノマー構成を様々検討したところ、ポリカーボネート基を有する特定の（メタ）アクリレートモノマーを使用することにより、上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。

- すなわち、第一の本発明は、（A）重合性（メタ）アクリレート成分として、

[A 1] 下記式（1）で示されるカーボネート系重合性モノマー



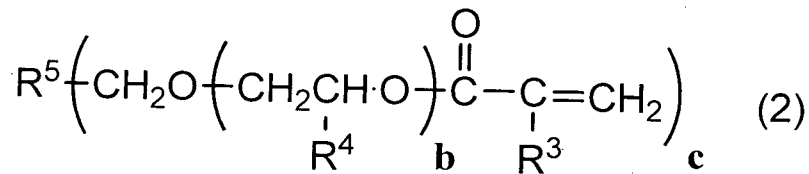
ここで、

- 20 A及びA'は、それぞれ、炭素数2～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、

aは平均値で1～20の数であり、

Aが複数存在する場合には、Aは、同一の基であっても、異なる基であってもよく、

R^1 は、水素原子またはメチル基であり、そして
 R^2 は（メタ）アクリロイルオキシ基またはヒドロキシル基である、
 [A 2] 下記式（2）で示される多官能重合性モノマー



5

ここで、

R^3 は、水素原子またはメチル基であり、

R^4 は、水素原子または炭素数 1～2 のアルキル基であり、

R^5 は、炭素数 1～10 である 3～6 価の有機基であり、

10 b は平均値で 0～3 の数でありそして c は 3～6 の整数である、

[A 3] 前記 [A 1] 及び [A 2] 成分とは異なる他の重合性（メタ）アクリレートモノマー

を含み、さらに、

（B）フォトクロミック化合物（B）を

15 含むことを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物である。

更には、第二の本発明は、上記フォトクロミック硬化性組成物を硬化して得られるフォトクロミック硬化体である。

第三の本発明は、プラスチックレンズ基材上に、上記フォトクロミック硬化性組成物を硬化して得られる硬化体からなる層が積層されたフォトクロミック積層体である。
 20

以下、練り込み法により得られるフォトクロミック硬化体を単に「硬化体」とする場合もある。また、積層法により、プラスチックレンズ基材上に、該フォトクロミック硬化性組成物を硬化させた硬化体よりなる層を有するフォトクロミック積層体を単に「積層体」とする場合もある。

レン基であり、

a は平均値で 1 ～ 20 の数であり、

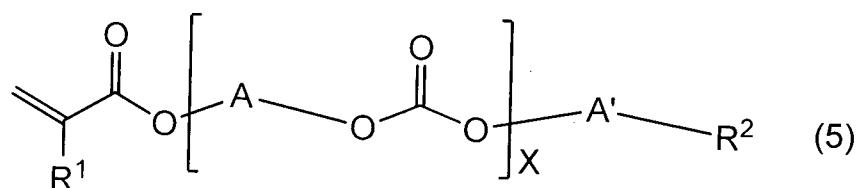
A が複数存在する場合には、A は、同一の基であっても、異なる基であってもよく、

5 R^1 は、水素原子またはメチル基であり、そして

R^2 は、(メタ) アクリロイルオキシ基またはヒドロキシル基である。

上記式 (1) 中 A 及び A' は、それぞれ、炭素数 2 ～ 15 の直鎖または分岐鎖のアルキレン基である。中でも、フォトクロミック硬化性組成物の成型性、得られる硬化体・積層体のフォトクロミック特性（発色濃度、退色速度）、得られるフォトクロミック積層体の表面硬度の観点から、炭素数 3 ～ 9 の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であることが好ましく、さらに、炭素数 4 ～ 7 である直鎖または分岐鎖のアルキレン基であることが好ましい。具体的なアルキレン基としては、例えばトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、ドデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、1-メチルトリエチレン基、1-エチルトリエチレン基、1-イソプロピルトリエチレン基等が挙げられる。

前記式 (1) において、a は、平均値で 1 ～ 20 である。つまり、[A 1] 成分は、 $-A-O-(C=O)-$ の結合部の長さが同じもの（分子量が同じもの）のみからなってもよいし、異なるもの（分子量が異なるもの）の混合物であってもよい。通常、[A 1] 成分は、分子量の異なるものの混合物で得られるため、a は平均値を表している。中でも、[A 1] 成分は、下記式 (5) で示されるカーボネート系重合性モノマーの混合物であることが好ましい。



ここで、 A 、 A' と R^1 及び R^2 は、前記式 (1) におけるものと同義であり、 x は、1 ~ 30 の整数である。

前記式 (5) において、 x は 1 以上の整数であって、30 以下の整数であることが好ましい。そして、 $[A_1]$ 成分は、 x が異なるもの（分子量が異なるもの）の混合物であってもよく、混合物の場合、それぞれの x を合計して分子の総数で除したものが、式 (1) における a （平均値）である。なお、混合物でない場合（ x が 1 つの整数だけの場合）には、当然のことながら a と x は等しい値となる。

上記の通り、 a は平均値で 1 ~ 20 であり、その際、 x は 1 ~ 30 の整数であることが好ましい。中でも、成型性、フォトクロミック特性（発色濃度、退色速度）、及び表面硬度の観点から、 a が平均値で 2 ~ 8 であり、 x が整数で 2 ~ 15 であることが好ましく、さらには a が平均値で 2 ~ 5 であり、 x が整数で 2 ~ 10 であることが好ましい。

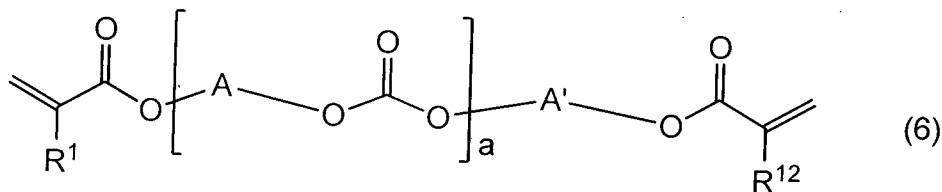
以上の通り、 A は複数存在する場合があるが、この場合、 A は同一の基であっても、異なる基であってもよい。中でも、他のモノマーとの相溶性の観点から、 A は異なる基が混在していることが好ましい。 A が異なる基となる場合には、全基 A の内、炭素数 3 ~ 5 のアルキレン基が 10 ~ 90 mol %、炭素数 6 ~ 9 のアルキレン基が 10 ~ 90 mol % 含まれることが好ましく、全基 A の内、炭素数 4 ~ 5 のアルキレン基が 10 ~ 90 mol %、炭素数 6 ~ 7 のアルキレン基が 10 ~ 90 mol % 含まれることがもっとも好ましい。このような A を使用することにより、他の重合性モノマーとの相溶性が向上し、分散性の良好なフォトクロミック硬化性組成物を得ることができる。その結果、白濁が抑制されたフォトクロミック硬化体・積層体を得ることができる。

式 (1) 中の R^1 は、水素原子またはメチル基であり、フォトクロミック特性（発色濃度、退色速度）の観点から水素原子であることが好ましい。

式(1)中の R^2 は、(メタ)アクリロイルオキシ基またはヒドロキシル基である。なお、(メタ)アクリロイルオキシ基とは、メタアクリロイルオキシ基またはアクリロイルオキシ基を指す。

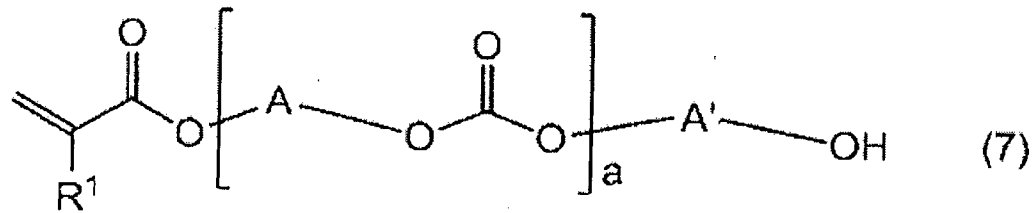
- 5 [A1]成分は、 R^2 が(メタ)アクリロイルオキシ基であるモノマーと、 R^2 がヒドロキシル基であるモノマーが混在していてもよい。ただし、 R^2 がヒドロキシル基である成分の比率が、(メタ)アクリロイルオキシ基である成分の比率より多い場合には、他の重合性モノマーとの相溶性が低下する可能性があるため、得られるフォトクロミック硬化体・積層体に白濁が生じる虞があり、さらにフォトクロミック硬化体・積層体の硬度、もしくは表面硬度が低下する虞がある。そのため、重合性モノマー[A1]成分においては、 R^2 が(メタ)アクリロイルオキシ基であるモノマー成分とヒドロキシル基であるモノマー成分とのmol比が、(メタ)アクリロイルオキシ基であるモノマー成分：ヒドロキシル基であるモノマー成分＝2：1～1：0のmol比であることが好ましい。ただし、最も好ましくは、(メタ)アクリロイルオキシ基のみの[A1]成分である。

上記式(5)中の R^2 が(メタ)アクリロイルオキシ基である[A1a]カーボネート系重合性モノマーは、下記式(6)



- 20 ここで、A、A'、 R^1 及びaは、前記式(1)と同義であり、 R^{12} は、水素原子またはメチル基である、で示される。

また、 R^2 がヒドロキシル基である[A1b]カーボネート系重合性モノマーは、下記式(7)



ここで、A、A'、R¹及びaは、前記式(1)と同義である、で示される。

上記に記載の[A1]成分を用いることで、フォトクロミック特性に優
 5 れ、特に退色速度が速く、吸水率の低いフォトクロミック硬化体を製造
 ことができる。また、フォトクロミック特性に優れ、特に退色速度が速
 く、吸水率の低いフォトクロミック積層体を製造することができる。その
 ため、分子中にエチレンオキシド鎖等を含有するモノマーと併用してフォ
 トクロミック硬化性組成物を構成しても、得られるフォトクロミック硬化
 10 体・積層体の吸水率を低減し、硬化体・積層体のクラック発生頻度を抑制
 することが可能となる。その結果、よりフォトクロミック特性、及び高温
 多湿下での特性に優れたフォトクロミック硬化体・積層体を得ることが
 できる。

[A1]成分の製造方法

15 [A1]成分は、ポリカーボネートジオールと(メタ)アクリル酸とを
 反応させることにより製造することができる。原料となるポリカーボネ
 ートジオールを例示すれば、

トリメチレングリコールのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオ
 ール(数平均分子量500~2000)、テトラメチレングリコールのホス
 20 ゲン化で得られるポリカーボネートジオール(数平均分子量500~20
 00)、ペンタメチレングリコールのホスゲン化で得られるポリカーボネ
 ートジオール(数平均分子量500~2000)、ヘキサメチレングリコ
 ールのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール(数平均分子量5
 00~2000)、オクタメチレングリコールのホスゲン化で得られるポ

リカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）、ノナメチレングリコールとのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）、トリエチレングリコールとテトラメチレングリコールとのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）、
5 テトラメチレングリコールとヘキサメチレンジグリコールとのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）、ペンタメチレングリコールとヘキサメチレングリコールとのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）、
10 テトラメチレングリコールとオクタメチレングリコールとのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）、ヘキサメチレングリコールとオクタメチレングリコールとのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）、
15 1-メチルトリメチレングリコールのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール（数平均分子量500～2000）が挙げられる。なお、上記の通り、原料に使用するポリカーボネートジオールは、数平均分子量が500～2000のものを使用することが好ましい。

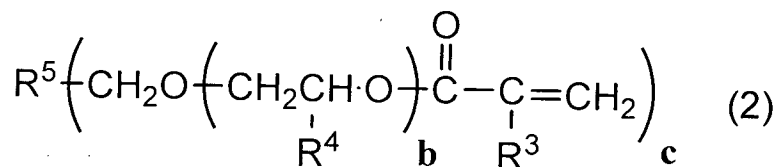
〔A1〕成分の製造方法としては、以下のような方法を用いることができる。ポリカーボネートジオール1molに対して、（メタ）アクリル酸
20 を2～4mol、触媒として酸を0.01～0.20mol、ポリカーボネートジオール1gに対して、有機溶媒を1～5g、重合禁止剤0.0001～0.01gとなる範囲の量のものを混合し、還流温度下で反応させる方法が挙げられる。なお、上記各成分の量は、ポリカーボネートジオール1molに対する量、またはポリカーボネート1gに対する量である。
25 有機溶媒としては、水と共沸するトルエン、ベンゼン、クロロホルム等が使用でき、ベンゼンがもっとも好ましい。酸としては、パラトルエンスルホン酸や硫酸等が使用でき、パラトルエンスルホン酸が好ましい。重合

禁止剤としてはp-メトキシフェノールやBHT（ジブチルヒドロキシトルエン）など可以使用。

上記反応においては、反応系中に水が生成する。そのため、水を除去しながら反応を進めるが、除去した水の量で[A1a]、[A1b]成分の混合比を決定することができる。つまり、使用したポリカーボネートジオールと同じmol数（100mol%）の水を除去した場合には[A1b]が生成し、2倍のmol数（200mol%）の水を除去した場合には[A1a]が生成する。また、除去した水の量が100～200mol%の間であれば、[A1a]成分と[A1b]成分との混合物とすることができる。具体的には、使用したポリカーボネートジオール1molに対して、除去した水の量が1.7mol（170mol%）である場合には、[A1a]成分と[A1b]成分とのモル比が7：3（[A1a]成分：[A1b]成分＝7：3）の混合物を製造できる。未反応のポリカーボネートジオールが存在する場合には、精製により取り除いて使用すればよい。

[A2] 成分

次に[A2]成分、即ち、下記式（2）で表される多官能重合性モノマーについて説明する。この[A2]成分を配合することにより、フォトクロミック特性とフォトクロミック硬化体・積層体の硬度、もしくは表面硬度を向上することができる。



ここで、

R^3 は、水素原子またはメチル基であり、

R^4 は、水素原子または炭素数1～2のアルキル基であり、

R^5 は、炭素数1～10である3～6価の有機数であり、

bは、平均値で0～3の数でありそしてcは3～6の数である。

上記式(2)中の R^5 は、炭素数1～10である3～6価の有機基であり、具体的には、炭素数1～10である3～6価の炭化水素基、炭素数1～10の鎖中に酸素原子を含む3～6価の基、3～6価のウレタン結合を含む有機基が挙げられる。 R^4 は、メチル基が好ましい。

好適な[A2]成分の具体例としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等を挙げることができる。これら多官能重合性モノマーは2種以上混合して使用してもよい。

これらの多官能性重合性モノマーは、フォトクロミック特性、特に退色速度の点から R^5 が3価の炭化水素基であることが好ましく、効果の点から特にトリメチロールプロパントリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレートが好ましい。

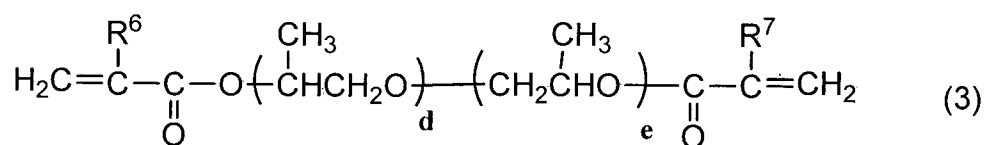
[A3] 成分

次に[A3]成分、即ち[A1]及び[A2]成分と異なる他の重合性(メタ)アクリルモノマーについて説明する。本発明の[A3]成分では、選択するモノマーにより、屈折率を変化させることが可能である。また、[A3]成分の種類、各[A3]成分の配合割合を調製することにより、練り込み法、および積層法に最適なフォトクロミック硬化性組成物を製造できる。練り込み法においては、[A3]成分の種類を変えることにより得られるフォトクロミック硬化体の屈折率を調整することができる。また、積層法においては、エチレンオキシド・プロピレンオキシド鎖の長い

モノマーの配合割合を調製することにより、高温多湿下での使用、および優れたフォトクロミック特性を発揮する積層体を得ることができる。次に、これらの〔A 3〕成分について具体的に説明する。

〔A 3 a〕成分

- 5 屈折率 1.49－1.51 である低屈折率フォトクロミック硬化体を得ようとする場合においては、下記式 (3)



ここで、

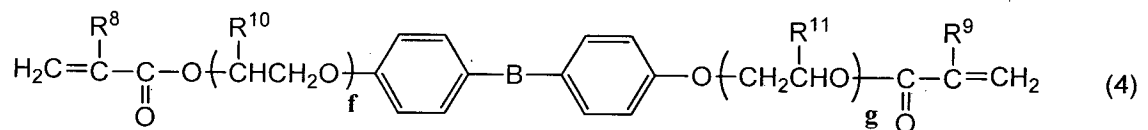
- 10 R^6 及び R^7 は、それぞれ、水素原子又はメチル基であり、
 d および e は、それぞれ、0 以上の整数である。ただし、
 R^6 と R^7 が共にメチル基である場合には、 $d + e$ は平均値で 2 以上 7 未満であり、
 R^6 がメチル基でありそして R^7 が水素原子である場合には、 $d + e$ は平均値で 2 以上 5 未満であり、そして
 15 R^6 と R^7 が共に水素原子である場合には、 $d + e$ は、平均値で、2 以上 3 未満であるものとする、で示される、〔A 3 a〕2 官能 (メタ) アクリレートモノマーが用いられる。上記式 (3) で示される 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー (〔A 3 a〕成分) は、通常、分子量の異なる分子の混合物の形で得られる。そのため、 d および e は、平均値で示されてい
 20 る。

〔A 3 a〕成分は、具体的には、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート等のジ (メタ) アクリレートモノマーを好適に用いることができる。なお、〔A 3 a〕成分を用いる場合には、硬化体の構造中に炭素、水素原子の数が多くなり硬化

体が脆くなる場合があるため、下記に詳述する多官能性ウレタン（メタ）アクリレートを用いて、硬化体の強度を向上することが好ましい。

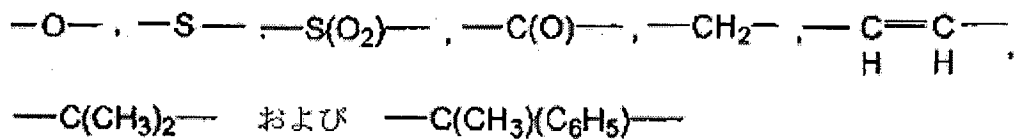
[A 3 b] 成分

- また、別の最適な組み合わせの形態として、屈折率 1.52 - 1.57 である中屈折率のフォトクロミック硬化体を得ようとする場合には、
[A 3] 成分としては、下記式 (4)



ここで、

- 10 R^8 および R^9 は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、
 R^{10} および R^{11} は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、
B は、下記式



- に示されるいずれかの基であり、f および g はそれぞれ 1 以上の整数である。
15 ただし、

R^8 と R^9 が共にメチル基である場合には、f + g は平均値で 2 以上 7 未満であり、

R^8 がメチル基で R^9 が水素原子である場合には、f + g は平均値で 2 以上 5 未満であり、そして

- 20 R^8 と R^9 が共に水素原子である場合には、f + g は平均値で 2 以上 3 未満であるものとする、で示される、[A 3 b] 2 官能（メタ）アクリレートモノマーが好適に用いられる。なお、上記式 (4) で示される 2 官能（メタ）アクリレートモノマー（[A 3 b] 成分）は、通常、分子量の異

なる分子の混合物の形で得られる。そのため、f および g は、平均値で示されている。

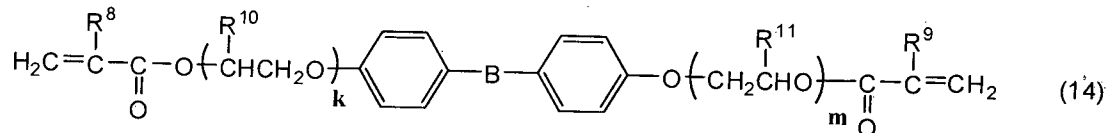
[A 3 b] 成分は、具体的には、ビスフェノール A ジメタクリレート、
2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、
5 2, 2-ビス (3, 5-ジブロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル) プロパン、ビスフェノール A ジアクリレート等を例示することができる。機械的強度、成型性の観点より、2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパンを好適に用いることができる
10 。

[A 3 c] 成分

また、別の最適な組み合わせの形態として、特にフォトクロミック積層体を得ようとする場合には、

[A 3] 成分としては、下記式 (14)

15



ここで、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および B は、前記式 (4) で説明したものと同義であり、

20 k 、及び m は、それぞれ、1 以上の整数であり、ただし、

R^8 と R^9 が共にメチル基である場合には、 $k+m$ は平均値で 7~30 であり、

R^8 がメチル基でありそして R^9 が水素原子である場合には、 $k+m$ は平均値で 7~25 であり、そして

25 R^8 と R^9 が共に水素原子である場合には、 $k+m$ は平均値で 7~20

であるものとする、で示される2官能重合性モノマーを含むことが好ましい。

なお、上記式(14)で示される2官能(メタ)アクリレートモノマー
([A3c]成分)は、通常、分子量の異なる分子の混合物の形で得られ
5 る。そのため、kおよびmは、平均値で示されている。

この式(14)で示される2官能(メタ)アクリレートモノマーは、式
(4)で示される2官能(メタ)アクリレートモノマーよりもエチレンオ
キシド鎖、またはプロピレンオキシド鎖の長さが長くなったものである。
そのため、この[A3c]成分は、下記に詳述する配合割合であって、か
10 つ、得られる硬化体の体積を小さくできる積層体を製造する際に、好適に
使用できる。

[A3c]成分としては、具体的に、2, 2-ビス[4-メタクリロキシ
(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($k+m=10$)、2, 2-ビス
[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($k+m=1$
15 7)、2, 2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プ
ロパン($k+m=30$)、2, 2-ビス[4-アクリロキシ(ポリエトキシ)
フェニル]プロパン($k+m=10$)、2, 2-ビス[4-アクリロ
キシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($k+m=20$)等を例示する
ことができる。特に、積層法においては、機械的強度、フォトクロミック
20 特性、表面硬度等の観点より、2, 2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリ
エトキシ)フェニル]プロパン($k+m=10$)を好適に用いることがで
きる。

その他の[A3]成分

また、その他にも何ら制限なく、[A1]及び[A2]成分以外の(メ
25 タ)アクリル重合性モノマーを用いることができる。これら[A3]成分
を具体的に例示すれば、平均分子量293のメトキシポリエチレングリコー
ールメタクリレート、平均分子量468のメトキシポリエチレングリコー

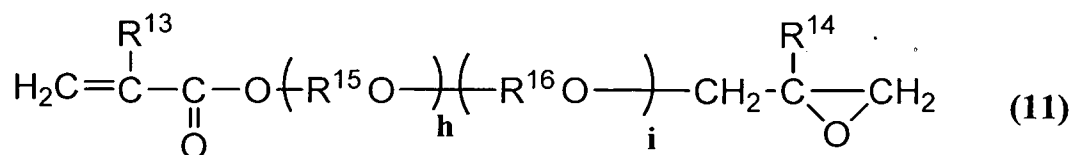
- ルメタクリレート、平均分子量 2 1 8 のメトキシポリエチレングリコール
アクリレート、平均分子量 4 5 4 のメトキシポリエチレングリコールアク
リレート、2-ヒドロキシメタクリレート、2-ヒドロキシアクリレート
、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメ
5 タクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエチ
レングリコールジメタクリレート、ペンタプロピレングリコールジメタク
リレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコー
ルジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエ
チレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレ
10 ート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ペンタプロピレング
リコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールとポリエチレングリ
コールの混合物よりなるジメタアクリレート（ポリエチレンが 2 個、ポリ
プロピレンが 2 個の繰り返し単位を有する）、平均分子量 3 3 0 のポリエ
チレングリコールジメタクリレート、平均分子量 5 3 6 のポリエチレング
15 リコールジメタクリレート、平均分子量 7 3 6 のポリテトラメチレングリ
コールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、
テトラプロピレングリコールジメタクリレート、平均分子量 5 3 6 のポリ
プロピレングリコールジメタクリレート、平均分子量 2 5 8 のポリエチレ
ングリコールジアクリレート、平均分子量 3 0 8 のポリエチレングリコー
20 ルジアクリレート、平均分子量 5 0 8 のポリエチレングリコールジアクリ
レート、平均分子量 7 0 8 のポリエチレングリコールジアクリレート、平
均分子量 5 3 6 のポリエチレングリコールメタクリレートアクリレート、
平均分子量 3 3 0 のポリエチレンおよびポリプロピレングリコールジアク
リレート、平均分子量 4 3 4 のエトキシ化シクロヘキサンジメタノールア
25 クリレート、平均分子量 4 5 2 の 2, 2-ビス [4-メタクリロキシ・エ
トキシ) フェニル] プロパン平均分子量 4 7 8 の 2, 2-ビス [4-メタ
クリロキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、平均分子量 4 6 6 の 2,

2-ビス〔4-アクリロキシ・ポリエトキシ〕フェニル〕プロパン、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、分子量2,500~3,500の4官能ポリエステルオリゴマー（ダイセルユーシービー社、EB80等：（1
5 分子中に（メタ）アクリル基を4個有するもの））、分子量6,000~8,000の4官能ポリエステルオリゴマー（ダイセルユーシービー社、EB450等（1分子中に（メタ）アクリル基を4個有するもの））、分子量45,000~55,000の6官能ポリエステルオリゴマー（ダイセルユーシービー社、EB1830等（1分子中に（メタ）アクリル基を
10 6個有するもの））、分子量10,000の4官能ポリエステルオリゴマー（第一工業製薬（株）、GX8488B等（1分子中に（メタ）アクリル基を6個有するもの））、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレ
15 ート、ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィド、ビス（メタクリロイルオキシエチル）スルフィド、ビス（アクリロイルオキシエチル）スルフィド、1,2-ビス（メタクリロイルオキシエチルチオ）エタン、1,2-ビス（アクリロイルオキシエチル）エタン、ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィド、ビス（2-ア
20 クリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィド、1,2-ビス（メタクリロイルオキシエチルチオエチルチオ）エタン、1,2-ビス（アクリロイルオキシエチルチオエチルチオ）エタン、1,2-ビス（メタクリロイルオキシイソプロピルチオイソプロピル）スルフィド、1,2-ビス（アクリロイルオキシイソプロピルチオイソプロピル）スルフィド、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カ

ルボン酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のアクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸もしくはチオメタクリル酸のエステル化合物、多官能性ウレタン（メタ）アクリレート、例えばウレタンジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル基を有し、かつケージ状、ハシゴ状、ランダムといった種々の構造を有するシルセスキオキサンモノマー、2-イソシアナトエチルメタクリレート、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、または γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

前記多官能性ウレタン（メタ）アクリレートの例としては、硬化体樹脂の耐光性の観点より、その分子構造中に芳香環を有しない、無黄変タイプのものが好ましい。具体的には、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2, 2, 4-ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソプロピリデンビス-4-シクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート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多官能ポリオール、又はペンタエリスリトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、トリメチロ

ールプロパン、ペンタエリスリトール等のジオール類とを反応させ、ウレ
タンプレポリマーとしたものを、2-ヒドロキシ（メタ）アクリレートで
更に反応させた反応混合物であるか、又は前記ジイソシアネートを2-ヒ
ドロキシ（メタ）アクリレートと直接反応させた反応混合物であるウレタ
ン（メタ）アクリレートモノマーを挙げることができる。また、（メタ）
アクリレートの官能基数としては、例えば2～15が好ましい。官能基数
が多い場合、得られるフォトクロミック硬化体が脆くなる場合も生じるた
め、官能基数が、2個であるウレタンジ（メタ）アクリレートモノマーが
好ましい。ウレタン（メタ）アクリレートモノマーが2官能である場合に
10 においては、（メタ）アクリル等量は、200以上600未満であるものが
、機械的特性を向上させる効果が大きいと特に好ましい。ウレタン（メ
タ）アクリレートモノマーを具体的に例示すれば、多官能のものとしては
、U-4HA（分子量596、官能基数4）、U-6HA（分子量101
9、官能基数6）、U-6LPA（分子量818、官能基数6）、U-1
15 5HA（分子量2,300、官能基数15）、2官能のものとしては、U
-2PPA（分子量482）、UA-122P（分子量1,100）、U
-122P（分子量1,100）（いずれも新中村化学工業（株）製）、
EB4858（分子量454）（ダイセルユーシービー社）その他にも、
（メタ）アクリル等量が600以上のものとして新中村化学工業（株）製
20 のU-108A、U-200PA、UA-511、U-412A、UA-
4100、UA-4200、UA-4400、UA-2235PE、UA
-160TM、UA-6100、UA-6200、U-108、UA-4
000、UA-512および日本化薬（株）製UX-2201、UX32
04、UX4101、6101、7101、8101等があげられる。
25 その他にも、下記式（11）

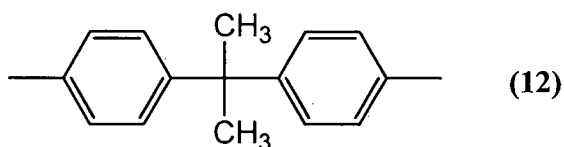


ここで、

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、水素原子又はメチル基であり、

R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基または下記式 (12)

5



で示される基であり、

h 及び i は、平均値でそれぞれ 0 ～ 20 の数である、で示されるエポキシ基を有する重合性モノマーが挙げられる。上記式 (11) で示したエポキシ基を有する重合性モノマー（エポキシ基含有重合性モノマー）を含む
10 ことで、長期に渡り良好なフォトクロミック特性を得ることができる。

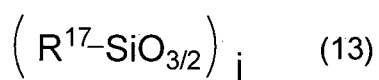
ここで、 R^{15} 及び R^{16} で示されるアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等が挙げられる。また、上記式 (11) で示される化合物は、分子量の異なる分子の混合物の形で得られる場合がある。そのため、
15 h 及び i は、平均値で示されている。

上記式 (11) で示される化合物としては、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルオキシメチルメタクリレート、2-グリシジルオキシエチルメタクリレート、3-グリシジルオキシプロピルメタクリレート、4-グリシジルオキシブチルメタクリレート、平均分子量 406 のポリエチレングリコールグリシジルメタクリレート、平均分子量 538 のポリエチレングリコールグリシジルメタクリレート、平均分子量 1022 のポリ

20

エチレングリコールグリシジルメタクリレート、平均分子量 664 のポリ
 プロピレングリコールグリシジルメタクリレート、ビスフェノール A-モ
 ノグリシジルエーテルメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシ
 エトキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルアクリ
 5 レート、グリシジルオキシメチルアクリレート、2-グリシジルオキシエ
 チルアクリレート、3-グリシジルオキシプロピルアクリレート、4-グ
 リシジルオキシブチルアクリレート、平均分子量 406 のポリエチレング
 リコールグリシジルアクリレート、平均分子量 538 のポリエチレング
 リコールグリシジルアクリレート、平均分子量 1022 のポリエチレング
 10 リコールグリシジルアクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロ
 ピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(グリシジル
 オキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアク
 リレート等が挙げられる。この内、グリシジルメタクリレート、グリシジ
 ルオキシメチルメタクリレート、2-グリシジルオキシエチルメタクリレ
 15 ト、3-グリシジルオキシプロピルメタクリレート、グリシジルアクリ
 レートが好ましく、グリシジルメタクリレートが特に好ましい。

シルセスキオキサンモノマーの例としては、下記式 (13) で示される
 モノマーが挙げられる。



ここで、

- 20 複数個ある R^{17} は、互いに同一もしくは異なってもよく、
 少なくとも 3 個の R^{17} は、ラジカル重合性基を含む有機基であり、
 ラジカル重合性基を有する有機基以外の R^{17} は、水素原子、アルキル基
 、シクロアルキル基、アルコキシ基またはフェニル基であり、
 j は、重合度であり、6~100 の整数である。

25 ここで、 R^{17} における、ラジカル重合性基を含む有機基は、重合性基の

みのものを含む（珪素原子に直接、重合性基（例えば、（メタ）アクリル基等）が結合するものを含む。）。具体的には、（メタ）アクリル基、（メタ）アクリロキシプロピル基、（3-（メタ）アクリロキシプロピル）ジメチルシロキシ基等の（メタ）アクリル基を有する有機基；アリル基、
5 アリルプロピル基、アリルプロピルジメチルシロキシ基等のアリル基を有する有機基；ビニル基、ビニルプロピル基、ビニルジメチルシロキシ基等のビニル基を有する有機基；（4-シクロヘキセニル）エチルジメチルシロキシ基等のシクロヘキセニル基を有する有機基；ノルボルネニルエチル基、ノルボルネニルエチルジメチルシロキシ基等のノルボルネニル基を有する有機基；
10 N-マレイミドプロピル基等のマレイミド基を有する有機基等が挙げられる。中でも（メタ）アクリル基を有する有機基が、優れたフォトクロミック特性を発現しつつ、高い膜強度を得ることができるため特に好ましい。

また、 R^{17} における、アルキル基としては、例えば炭素数1～10のアルキル基が好ましい。炭素数1～10のアルキル基としては、メチル基、
15 エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、イソオクチル基等が挙げられる。

シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましい。炭素数3～8のシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、
20 シクロブチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、
25 n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

一般にシルセスキオキサン化合物は、ケージ状、ハシゴ状、ランダムと

いった種々の構造を取ることができるが、本発明においては複数の構造からなる混合物であることが好ましい。

なお、上記の〔A 3〕成分は、単独で使用することもできるし、複数種類を混合して使用することもできる。

5 (A) 成分 (重合性 (メタ) アクリルモノマー) における各成分の配合割合

本発明に使用する (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分 ((A) 成分) は、〔A 1〕成分、〔A 2〕成分及び〔A 3〕成分からなる。

各成分の配合割合は、使用する用途に応じて適宜決定すればよいが、
10 (A) 成分を 100 質量% (〔A 1〕成分、〔A 2〕成分、および〔A 3〕成分の合計量が 100 質量%) とした場合に、〔A 1〕成分を 5～50 質量%、〔A 2〕成分を 1～70 質量%、および〔A 3〕成分を 1～94 質量%含むことが好ましい。本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、特に、〔A 1〕成分を 5～50 質量%含むため、高温高湿下での特性が優れたものとなる。なお、練り込み法、積層法では、その最適配合量、使用する
15 最適モノマーの種類が異なるため、それぞれについて説明する。

(練り込み法に好適な (A) 成分における各成分の配合割合)

本発明において、練り込み法に使用する場合には、〔A 1〕成分を 5～
20 50 質量%、〔A 2〕成分を 1～30 質量%、および〔A 3〕成分を 20～94 質量%含むことがより好ましい。ただし、〔A 1〕、〔A 2〕および〔A 3〕成分の合計は 100 質量%である。

その中でも、〔A 1〕成分の含有量は、得られたフォトクロミック硬化体の吸水率を低下させる、また硬度を確保する観点から、(A) 成分を 1
25 00 質量%とした場合にと、10～30 質量%であることがより好ましい。さらに、〔A 2〕成分の含有量は、(A) 成分を 100 質量%とした場合に、得られたフォトクロミック硬化体の退色速度、および機械的強度

の観点から、5～20質量%であることがより好ましく、7～15質量%であることがさらに好ましい。また、[A3]成分は、[A1]、[A2]および[A3]成分の合計が100質量%となるように配合される。

本発明においては、[A1]、[A2]成分が上記配合割合を満足することにより、得られるフォトクロミック硬化体が優れた効果を発揮する。特に、[A3]成分により得られるフォトクロミック硬化体の屈折率を調整した場合においても、高温多湿下での保存や使用が可能となり、かつフォトクロミック特性が優れた良好なフォトクロミック硬化体を得ることができる。これら練り込み法において、屈折率が1.49～1.51の硬化体を形成するフォトクロミック硬化性組成物と、屈折率が1.52～1.57の硬化体を形成するフォトクロミック硬化性組成物とでは、その最適な配合割合、モノマーの種類が異なる。次に、屈折率が1.49～1.51の硬化体を形成するフォトクロミック硬化性組成物について説明する。

15 (練り込み法：低屈折率(1.49～1.51) フォトクロミック硬化体)

本発明のフォトクロミック硬化性組成物において、練り込み法により屈折率1.49～1.51のフォトクロミック硬化体を得る場合は、[A3]成分の全量を100質量%として、前記式(3)で示される2官能(メ
20 タ)アクリレートモノマー([A3a]成分)を20～100質量%含む組成物とすることが好ましい。具体的な[A3a]成分としては、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

また、屈折率1.49～1.51のフォトクロミック硬化体とし、[A
25 3]成分が[A3a]成分と異なる他の[A3]成分を含む場合には、その他の[A3]成分としては、以下の成分を配合することが好ましい。具体的には、前記式(11)で示されるエポキシ基含有(メタ)アクリレー

トモノマー、多官能ウレタン（メタ）アクリレートモノマー、エチレングリコール鎖を繰り返し単位として3以上10未満有するジ（メタ）アクリレートモノマー、及び単官能（メタ）アクリレートモノマー等を配合することが好ましい。

- 5 多官能ウレタン（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば（メタ）アクリル当量が100以上600未満である多官能ウレタン（メタ）アクリレートが好ましい。

- エチレングリコール鎖を繰り返し単位として3以上10未満有するジ（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えばトリエチレングリコールジメタクリレート、平均分子量330のポリエチレングリコールジアクリレート（テトラエチレングリコールジメタクリレート）、平均分子量536のポリエチレングリコールジメタクリレート（繰り返し単位が9）、平均分子量308のポリエチレングリコールジアクリレート（テトラエチレングリコールジアクリレート）、平均分子量508のポリエチレングリコールジアクリレート（繰り返し単位は9）が好ましい。
- 10
15

- 単官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば平均分子量293のメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量468のメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量218のメトキシポリエチレングリコールアクリレート、平均分子量454のメトキシポリエチレングリコールアクリレートが好ましい。
- 20

- そして、各成分の配合量は、[A3]成分の全量を100質量%として、前記式（3）で示される2官能（メタ）アクリレートモノマー（[A3a]成分）を20～95質量%、前記式（11）で示されるエポキシ基含有（メタ）アクリレートモノマーを1～5質量%、多官能ウレタン（メタ）アクリレートモノマー4～40質量%、エチレングリコール鎖を繰り返し単位として3以上10未満有するジ（メタ）アクリレートモノマー0～20質量%、及び単官能（メタ）アクリレートモノマー0～15質量%と
- 25

することが好ましい。さらに、前記式 (3) で示される 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー ([A 3 a]) を 46 ~ 78 質量%、前記式 (11) で示されるエポキシ基含有 (メタ) アクリレートモノマーを 1 ~ 4 質量%、多官能ウレタン (メタ) アクリレートモノマー 20 ~ 40 質量%、及び
5 単官能 (メタ) アクリレートモノマー 1 ~ 10 質量%とすることが好ましい。

次に、屈折率が 1.52 ~ 1.57 の硬化体を形成するフォトクロミック硬化性組成物について説明する。

(練り込み法：高屈折率 (1.52 ~ 1.57) フォトクロミック硬化体)
10 化体)

本発明のフォトクロミック硬化性組成物において、練り込み法により屈折率 1.52 ~ 1.57 のフォトクロミック硬化体を得る場合には、[A 3] 成分の全量を 100 質量%として、前記式 (4) で示される 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー ([A 3 b]) を 20 ~ 100 質量%含む組成物とすることが好ましい。ここで、前記式 (4) で示されるジ (メタ) アクリレートモノマーのうち、特に好ましいものとして、f + g の平均値が 2.6 である 2, 2-ビス (4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパンが挙げられる。
15

また、屈折率 1.51 ~ 1.57 のフォトクロミック硬化体とし、[A 3] 成分が [A 3 b] 成分と異なる他の [A 3] 成分を含む場合には、その他の [A 3] 成分としては、以下の成分を配合することが好ましい。具体的には、前記式 (11) で示されるエポキシ基含有 (メタ) アクリレートモノマー、ベンゼン環を有する 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー、及び、エチレングリコール鎖を繰り返し単位として 3 以上 10 未満有するジ (メタ) アクリレートモノマーが挙げられる。
20
25

ベンゼン環を有する 2 官能 (メタ) アクリレートモノマーとしては、例えば平均分子量 804 の 2, 2-ビス [4-メタクリロキシ・ポリエトキシ

シ) フェニル] プロパン、平均分子量 512 の 2, 2-ビス [4-アクリロキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン平均分子量 776 の 2, 2-ビス [4-アクリロキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパンが好ましい。

エチレングリコール鎖を繰り返し単位として 3 以上 10 未満有するジ (5
メタ) アクリレートモノマーとしては、例えばトリエチレングリコールジメタクリレート、平均分子量 330 のポリエチレングリコールジアクリレート (テトラエチレングリコールジメタクリレート)、平均分子量 536 のポリエチレングリコールジメタクリレート (繰り返し単位が 9)、平均分子量 308 のポリエチレングリコールジアクリレート (テトラエチレングリコールジアクリレート)、平均分子量 508 のポリエチレングリコールジアクリレート (繰り返し単位は 9) が好ましい。10

そして、[A3] 成分の全量を 100 質量%として、前記式 (4) で示される 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー ([A3b]) を 20~98 質量%、前記式 (11) で示されるエポキシ基含有 (メタ) アクリレートモノマーを 1~5 質量%、ベンゼン環を有する 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー 1~10 質量%、エチレングリコール鎖を繰り返し単位として 3 以上 10 未満有するジ (メタ) アクリレートモノマー 0~55 質量%、及び単官能 (メタ) アクリレートモノマー 0~10 質量%とすることが好ましい。さらに、前記式 (4) で示される 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー ([A3b]) を 31~96 質量%、前記式 (11) で示されるエポキシ基含有 (メタ) アクリレートモノマーを 1~5 質量%、ベンゼン環を有する 2 官能 (メタ) アクリレートモノマー 1~5 質量%、エチレングリコール鎖を繰り返し単位として 3 以上 10 未満有するジ (メタ) アクリレートモノマー 1~50 質量%、及び単官能 (メタ) アクリレートモノマー 1~9 質量%とすることが好ましい。20
25

以上、練り込み法について説明したが、上記モノマー配合割合、モノマーの種類は、練り込み法への好適な適用例を示しただけであり、当然のこ

とながら、積層法に適用することもできる。

次に、積層法により好適なフォトリソミック硬化性組成物について説明する。

(積層法に好適な (A) 成分における各成分の配合割合)

- 5 積層法に使用される場合における各成分の配合割合は、使用する用途に応じて適宜決定すればよいが、その中でも、前記 (A) 成分を 100 質量%として場合に、[A 1] 成分を 5～50 質量%、[A 2] 成分を 30 質量%を超え 70 質量%以下、および [A 3] 成分を 1 質量%以上 65 質量%未満含むことが好ましい。
- 10 本発明において、積層法に使用される [A 1] 成分の含有量は、得られたフォトリソミック積層体のフォトリソミック特性、及び高温多湿下でのクラック発生を抑制しながら、表面硬度を向上させる観点から、(A) 成分を 100 質量%とした場合にとき、5～50 質量%であることが好ましく、5～45 質量%であることがより好ましく、10～30 質量%である
- 15 ことが最も好ましい。[A 1] 成分の含有量が少な過ぎる場合には、表面硬度を高くした際にクラック発生頻度を抑制することが困難になる傾向にある。また [A 1] 成分の含有量が多過ぎる場合には、表面硬度、及びフォトリソミック特性の発色濃度が低下する傾向にある。

- 積層法に使用される [A 2] 成分の含有量は、(A) 成分を 100 質量
- 20 %とした場合に、得られたフォトリソミック積層体の退色速度、発色濃度、及び表面硬度、高温多湿下でのクラック抑制の観点から、30 質量%を超え 70 質量%以下であることが好ましく、30 質量%を超え 60 質量%以下であることがより好ましく、35～50 質量%であることがさらに好ましい。[A 2] 成分の含有量が少な過ぎる場合には、表面硬度が低下す
- 25 る傾向にある。また [A 2] 成分の含有量が多過ぎる場合には、高温多湿下においてクラックが発生し易くなる傾向にある。このような配合割合の中でも、高い物性を発揮するためには、[A 1] 成分と [A 2] 成分の質

量比（ $[A1] / [A2]$ ）を0.2～2.0とすることが好ましい。

また、 $[A3]$ 成分は、 $[A1]$ 、 $[A2]$ および $[A3]$ 成分の合計が100質量%となるように配合される。具体的には、 $[A3]$ 成分は、1質量%以上65質量%未満であることが好ましく、10質量%以上65質量%未満であることがより好ましく、20～50質量%であることがさらに好ましい。 $[A1]$ 、 $[A2]$ および $[A3]$ 成分が上記配合割合を満足することにより、得られるフォトリソミック積層体が優れた効果を発揮する。

この中でも、フォトリソミック積層体を優れた物性とするためには、 $[A3]$ 成分としては、以下のモノマーの組み合わせが好ましい。次に、コーティング法、および2段重合法の積層法における、好適な $[A3]$ 成分の組み合わせ、配合割合について説明する。

積層法における好適な $[A3]$ 成分の種類、配合割合

積層法に好適なフォトリソミック硬化性組成物として、 $[A3]$ 成分を使用する場合には、 $[A3]$ 成分を100質量%としたとき、 $[A3]$ 成分中に上記 $[A3c]$ 成分を30～100質量%含むことが好ましい。

積層法においては、エチレンオキシド鎖・プロピレンオキシド鎖が比較的長い $[A3c]$ 成分を使用することが好ましい。積層法では、練り込み法よりも硬化体の体積を小さくすることができるため、高温多湿下での硬化体自体の収縮等の影響は少なくなる。その一方で、他材料のプラスチックレンズ基材と貼り合わせるため、硬化体は該基材の熱膨張等に追随しなければならない。そのため、積層法においては、得られる硬化体が $[A1]$ 成分により高温高湿下での使用を可能とし、 $[A3c]$ 成分により機械的強度を有する配合とすることが好ましい。

ここで、前記式(14)で示される $[A3c]$ 成分の中で、特に好ましいものとしては、2,2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フ

エニル] プロパン ($k + m = 10$) が挙げられる。

積層法において、[A 3] 成分が [A 3 c] 成分と異なる他の [A 3] 成分を含む場合には、その他の [A 3] 成分は、以下の成分を配合することが好ましい。具体的には、前記式 (11) で示されるエポキシ基含有 (5
メタ) アクリレートモノマー、多官能ウレタン (メタ) アクリレートモノマー、エチレングリコール鎖を繰り返し単位として4以上20未満有するジ (メタ) アクリレートモノマー、ポリエステルオリゴマー、シルセスキオキサンモノマー、及び単官能 (メタ) アクリレートモノマー等が挙げられる。

- 10 前記式 (11) で示されるエポキシ基含有 (メタ) アクリレートモノマーとしては、例えばグリシジルメタクリレートが好ましい。

多官能ウレタン (メタ) アクリレートモノマーとしては、例えば U-4 HA (分子量 596、官能基数 4)、U-6 HA (分子量 1019、官能基数 6)、U-6 LPA (分子量 818、官能基数 6)、U-15 HA (15
分子量 2,300、官能基数 15) などが好ましい。

エチレングリコール鎖を繰り返し単位として4以上20未満有するジ (メタ) アクリレートモノマーとしては、例えば平均分子量 330 のポリエチレングリコールジメタクリレート、平均分子量 536 のポリエチレングリコールジメタクリレート、平均分子量 736 のポリテトラメチレングリ
20 コールジメタクリレート、平均分子量 308 のポリエチレングリコールジアクリレート、平均分子量 508 のポリエチレングリコールジアクリレート、平均分子量 708 のポリエチレングリコールジアクリレートなどが好ましい。

ポリエステルオリゴマーとしては、例えば分子量 6,000~8,000
25 0 の 4 官能ポリエステルオリゴマー (ダイセルユーシービー社、EB450 等 (1 分子中に (メタ) アクリル基を 4 個有するもの))、分子量 45,000~55,000 の 6 官能ポリエステルオリゴマー (ダイセルユー

シービー社、EB1830等（1分子中に（メタ）アクリル基を6個有するもの））などが好ましい。

シルセスキオキサンモノマーとしては、例えばケージ状、ハシゴ状、ランダムといった複数の構造からなる混合物であり、分子量が3,000～7,000で（メタ）アクリル基を有するシルセスキオキサン化合物が好ましい。

単官能（メタ）アクリレートモノマーとしては、2-イソシアナトエチルメタクリレート、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが好ましい。

そして、その中でも、[A3]成分を100質量%としたとき、[A3c]成分30～99質量%、前記式(11)で示されるエポキシ基含有（メタ）アクリレートモノマー1～70質量%、多官能ウレタン（メタ）アクリレートモノマー0～30質量%、エチレングリコール鎖を繰り返し単位として4以上20未満有するジ（メタ）アクリレートモノマー0～50質量%、ポリエステルオリゴマー0～50質量%、シルセスキオキサンモノマー0～30質量%、単官能（メタ）アクリレートモノマー0～20質量%とすることにより、得られる積層体がより優れた効果を発揮する。

なお、以上説明した積層法に好適なフォトクロミック硬化性組成物において、上記モノマー配合割合、モノマーの種類は、積層法への好適な適用例を示しただけであり、当然のことながら、練り込み法に適用することもできる。

(B) フォトクロミック化合物、およびその配合量

次に（B）成分であるフォトクロミック化合物について説明する。

フォトクロミック化合物は、所望のフォトクロミック特性が得られる配合量で用いられる。前記重合性モノマーの合計（[A1]、[A2]および[A3]成分よりなる重合性（メタ）アクリルモノマー（A）成分）100質量部に対して、好ましくは0.0001～10質量部で用いられる。

中でも、本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、練り込み法のプラスチックレンズ（フォトクロミック硬化体）、及びコーティング法、２段重合法などで製造される積層法のプラスチックレンズ（フォトクロミック積層体）として好適に使用される。練り込み法のプラスチックレンズ（フォトクロミック硬化体）として使用される場合には、フォトクロミック化合物の配合量は、前記重合性モノマーの合計１００質量部に対して、より好ましくは０．００１～２質量部、さらに好ましくは０．００１～１質量部である。積層法のプラスチックレンズ（フォトクロミック積層体）として使用される場合には、フォトクロミック化合物の配合量は、前記重合性モノマーの合計１００質量部に対して、より好ましくは０．０１～７質量部、さらに好ましくは０．０５～５質量部である。

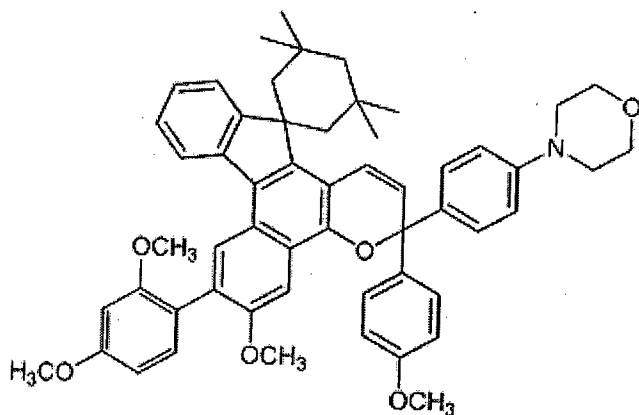
フォトクロミック化合物としては、フォトクロミック作用を示す化合物を採用することができる。例えば、フルギド化合物、クロメン化合物及びスピロオキサジン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においては、これらのフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することができる。これらは、単独使用でもよく、２種類以上を併用しても構わない。前記のフルギド化合物、クロメン化合物、及びスピロオキサジン化合物としては、例えば特開平２－２８１５４号公報、特開昭６２－２８８８３０号公報、ＷＯ９４／２２８５０号パンフレット、ＷＯ９６／１４５９６号パンフレット等に記載されている化合物が挙げられる。

また、優れたフォトクロミック性を有する化合物として本発明者等が新たに見出した化合物、例えば特開２００１－１１４７７５号、特開２００１－０３１６７０号、特開２００１－０１１０６７号、特開２００１－０１１０６６号、特開２０００－３４７３４６号、特開２０００－３４４７６２号、特開２０００－３４４７６１号、特開２０００－３２７６７６号、特開２０００－３２７６７５号、特開２０００－２５６３４７号、特開２０００－２２９９７６号、特開２０００－２２９９７５号、特開２００

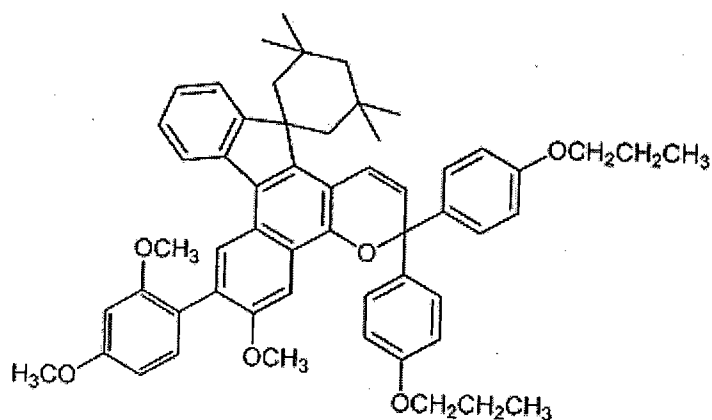
0-229974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219687号、特開2000-219686号、特開2000-219685号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平10-298176号、特開平09-218301号、特開平09-124645号、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号、米国特許5645767号公報、米国特許5658501号公報、米国特許5961892号公報、米国特許6296785号公報、日本国特許第4424981号公報、日本国特許第4424962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2005-289870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、WO2000/071544号パンフレット、WO2005/028465号パンフレット、WO2011/16582号パンフレット、WO2011/034202号パンフレット、WO2012/12141

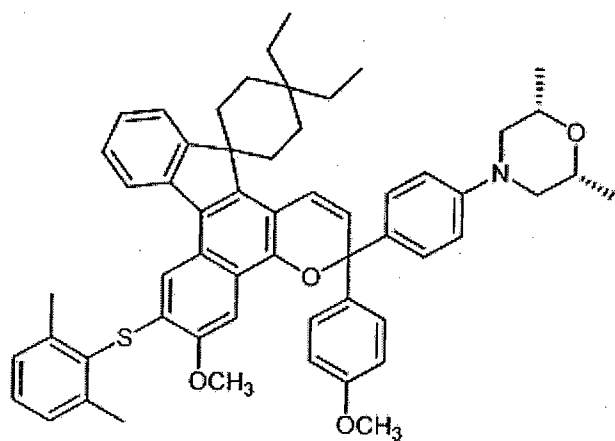
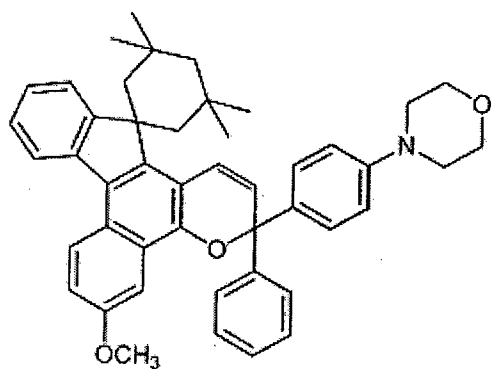
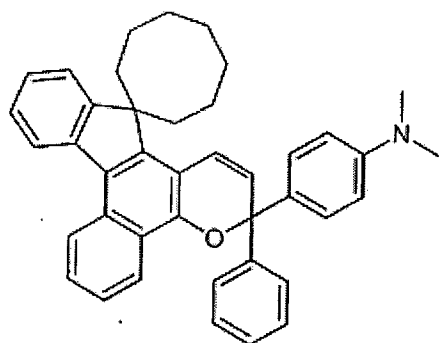
4号パンフレット、WO2013/042800号パンフレット等に掲載されている。

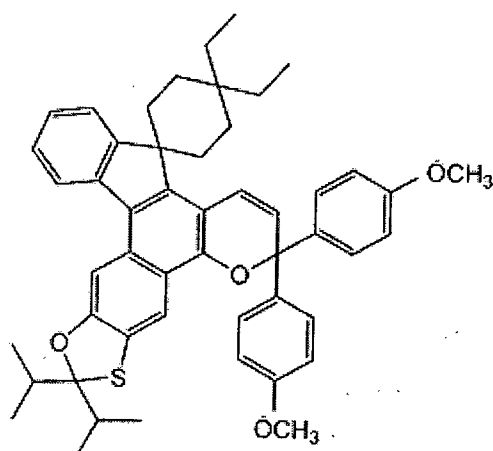
これらのフotokロミック化合物の中でも、発色濃度、初期着色、耐久性、退色速度などのフotokロミック特性の観点から、インデノ〔2, 1-f〕ナフト〔1, 2-b〕ピラン骨格を有するクロメン化合物を1種類以上用いることがより好ましい。さらにこれらのクロメン化合物中でもその分子量が540以上の化合物は、発色濃度及び退色速度に特に優れるため好適である。その具体例として、以下のものが挙げられる。



10







本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、前記（Ａ）成分、（Ｂ）成分以外に、その他、（メタ）アクリレート基と異なる他の重合性基を有する重合性モノマー（（Ｃ）成分）を含むことができる。次に、この（Ｃ）成分について説明する。

（Ｃ）（メタ）アクリレート基と異なる他の重合性基を有する重合性モノマー（Ｃ成分）その配合量

（メタ）アクリレート基と異なる他の重合性基を有する重合性モノマー（（Ｃ）成分）は、（メタ）アクリレート基を含まない重合性モノマーである。具体的には、ビニルモノマーや、アリルモノマー等をあげることができる。

ビニルモノマーとしては、公知の化合物を何ら制限なく使用できるが、中でも重合調整剤として作用する化合物を配合することが、フォトクロミック硬化性組成物の成型性を向上させるために好適である。ビニルモノマーの具体例としては、 α -メチルスチレンおよび α -メチルスチレンダイマー等があげられ、特に α -メチルスチレンと α -メチルスチレンダイマーを組み合わせることが好ましい。

アリルモノマーとしては、公知の化合物を何ら制限なく使用でき、連鎖移動剤として作用する化合物を添加することが、フォトクロミック硬化性組成物のフォトクロミック特性（発色濃度、退色速度）を向上させるため

に好適である。アリルモノマーの具体例としては、平均分子量 550 のメ
トキシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 350 のメト
キシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 1500 のメト
キシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 450 のポリエ
チレングリコールアリルエーテル、平均分子量 750 のメトキシポリエチ
レングリコールーポリプロピレングリコールアリルエーテル、平均分子量
1600 のブトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコール
アリルエーテル、平均分子量 560 のメタクリロキシポリエチレングリコ
ールーポリプロピレングリコールアリルエーテル、平均分子量 600 のフ
エノキシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 430 のメ
タクリロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 420
のアクリロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 56
0 のビニロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 65
0 のスチロキシポリエチレングリコールアリルエーテル、平均分子量 7
30 のメトキシポリエチレンチオグリコールアリルチオエーテル等が挙げ
られる。特に本発明では、平均分子量 550 のメトキシポリエチレングリ
コールアリルエーテルが好ましい。

(C) 成分の配合量としては、前記重合性 (メタ) アクリレート成分 (A) 100 質量部に対して、0.1~20 質量部であることが好ましく、
2~12 質量部であることがもっとも好ましい。(C) 成分は、単独で使
用することもできるし、複数種類を混合して使用することもできる。

また、本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、本発明の効果を損な
わない範囲で各種配合剤を配合することができる。次に、この配合剤につ
いて説明する。

25 フォトクロミック硬化性組成物およびその他の配合剤

本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、前記 (A) 成分、(B)
成分、および必要に応じて配合される (C) 成分を混合することにより製

造することができる。該フォトクロミック硬化性組成物には、(C)成分の他、例えば、離型剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の各種安定剤、添加剤、重合調整剤を必要に応じて混合することができる。

- 5 中でも、紫外線安定剤を混合して使用するとフォトクロミック化合物の耐久性をさらに向上させることができるために好適である。紫外線安定剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止、イオウ系酸化防止剤を好適に使用することができる。好適な例としては、
- 10 ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、旭電化工業(株)製アデカスタブLA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-77、LA-82、LA-87、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-*m*-トリル)プロピオネート]、チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製の I
- 15 RGANOX 1010、1035、1075、1098、1135、1141、1222、1330、1425、1520、259、3114、3790、5057、565等を挙げるることができる。この紫外線安定剤の使用量は特に制限されるものではないが、(A)成分100質量部に対して各紫外線安定剤の配合量が0.001~10質量部であり、さらに好
- 20 ましくは0.01~1質量部の範囲である。特にヒンダードアミン光安定剤を用いる場合、多すぎると各化合物間の耐久性の向上効果が異なり劣化後において、発色色調の色ズレを起す場合が生じるため、前記フォトクロミック化合物1モルに対して、好ましくは0.5~30モル、より好ましくは、1~20モル、さらに好ましくは2~15モル用いることが好適で
- 25 ある。

また、重合調整剤としては、*t*-ドデシルメルカプタン等のチオール類を添加することもできる。

フोटクロミック硬化体（練り込み法）・積層体（積層法）の製法および重合開始剤

フोटクロミック硬化体組成物から硬化体、または積層体を得る重合方法は、特に制限されるものではなく、公知のラジカル重合方法を採用できる。重合開始手段としては、熱や、紫外線（UV線）、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。この際、前述の熱重合開始剤や光重合開始剤などのラジカル重合開始剤を、本発明のフोटクロミック硬化性組成物に配合することが好ましい。

本発明において、上記重合開始剤を使用する際、その重合開始剤の使用量は、重合性モノマー100質量部に対して、好ましくは0.001～10質量部、より好ましくは0.01～5質量部の範囲である。

代表的な重合開始剤を例示すると、熱重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、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-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、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sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を挙げるができる。

本発明のフोटクロミック硬化体組成物を熱重合させる際、重合条件のうち、特に温度は得られるフोटクロミック硬化体・積層体の性状に影響を与える。この温度条件は、熱重合開始剤の種類と量やモノマーの種類によって影響を受けるので一概に限定はできないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させる、所謂、テーパ型重合を行うのが好適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時

間を決定するのが好適である。2～24時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

光重合開始剤としては、例えば、1-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、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン系化合物；1,2-ジフェニルエタンジオン、メチルフェニルグリコキシレート等の α -ジカルボニル系化合物；2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィン酸メチルエステル、2,6-ジクロルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド系化合物を挙げることができる。これらの重合開始剤は1種、又は2種以上を混合して用いてもかまわない。また、熱重合開始剤と光重合開始剤を併用することもできる。光重合開始剤を用いる場合には3級アミン等の公知の重合促進剤を併用することができる。練り込み法、積層法の2段重合法を採用する場合には、熱重合開始剤を配合することが好ましい。積層法のコーティング法を採用する場合には、光重合開始剤を配合することが好ましい。

本発明のフォトクロミック硬化体組成物を光重合させる際には、重合条件のうち、特にUV強度は得られるフォトクロミック硬化体・積層体の性状に影響を与える。この照度条件は、光重合開始剤の種類と量やモノマーの種類によって影響を受けるので一概に限定はできないが、一般的に365nmの波長で、50～500mW/cm²のUV光を、0.5～5分の時間で光照射するように条件を選ぶのが好ましい。

次に、練り込み法、積層法の具体例を説明する。

練り込み法

- 5 フォトクロミック硬化体を製造する際の代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガasket又はスペーサーで保持されているガラスモールド間に、熱重合開始剤を配合した本発明のフォトクロミック硬化性組成物を注入し、空気炉中で重合硬化させた後、モールドから硬化体を取り外す注型重合が挙げられる。光重合開始剤を使用する場合には、モールドごとUV照射を行い、その後、モールドから硬化体を取り外せばよい。

積層法

コーティング法

- 10 また、コーティング法によりフォトクロミック積層体を製造する場合には、プラスチックレンズ上に、光重合開始剤を混合した本発明のフォトクロミック硬化性組成物をスピンコーティング法などにより塗布し、窒素などの不活性ガス中に設置した後にUV照射を行うことで、コーティング法による積層体を得ることが出来る。

2 段重合法

- 15 2 段重合法によりフォトクロミック積層体を製造する場合には、前記練り込み法において、一方のガラスモールドをプラスチックレンズ基材とすることにより、他方のガラスモールドとプラスチックレンズ基材との間に隙間が生じるように配置する。そして、この隙間に、前記練り込み法と同じ方法でフォトクロミック硬化性組成物を注入して、同様の操作を行えば
20 よい。

- 25 以上のフォトクロミック積層体を製造する場合には、得られる積層体の密着性向上のために、使用するプラスチックレンズ基材の表面に対し、アルカリ溶液、酸溶液などによる化学的処理、コロナ放電、プラズマ放電、研磨などによる物理的処理を施用してもよいし、更には接着層を積層させることができる。

フォトクロミック硬化体・積層体の特性、及び後処理

本発明のフォトクロミック硬化性組成物を前記方法により重合して得ら

れるフォトクロミック硬化体・積層体は、高温多湿下の状況でもクラック等の外観不良を抑制することができ、かつフォトクロミック特性に優れたフォトクロミックプラスチックレンズとすることができる。また、フォトクロミック積層体においては、成型時に生じるクラック等の外観不良を抑制し、優れた表面硬度を付与することが出来る。

さらに、前記の方法で得られるフォトクロミック硬化体・積層体は、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タングステン等のゾルを主成分とするハードコート剤や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および2次処理を施すことも可能である。

実施例

次に、実施例及び比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

なお、本実施例で使用した化合物は下記の通りである。以下に[A1]成分についての製造方法を記す。

製造例

[A1]成分の製造

(M-1モノマーの製造方法)

ヘキサメチレングリコール(50mol%)とペンタメチレングリコール(50mol%)とのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール(数平均分子量500)300g(0.6mol)に、アクリル酸108g(2.5mol)、ベンゼン300g、Pトルエンスルホン酸11g(0.06mol)、p-メトキシフェノール0.3g(700ppm(ポリカーボネートジオール対して))を加え還流下反応させた。反応により

生成する水は、溶媒と共沸させ、水のみ分離器で系外に取り除き、溶媒は反応容器に戻した。反応の転化率は反応系中から取り除いた水分量で確認し、水分量を 21.6 g 反応系中から取り除いたのを確認し、反応を停止させた。その後、ベンゼン 600 g に溶解し、5 % 炭酸水素ナトリウムで
5 中和した後、20 % 食塩水 300 g で 5 回洗浄し、透明液体の 210 g を得た。

表 1 に各組成、配合割合を示した。

(M-2 ~ M-6 モノマーの製造方法)

[A1] 成分である M-2 ~ M-6 モノマーの製造方法については、表
10 1、2 に記載したポリカーボネートジオール、(メタ) アクリル酸、反応系中から取り除いた水分量以外は、M-1 モノマーの製造方法と同様に実施した。



表 1

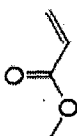
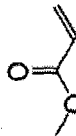
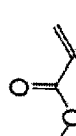
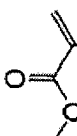
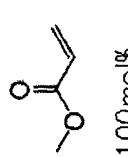
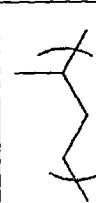
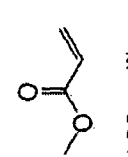
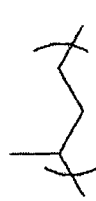
ポリカーボネートジオール		(メタ)アクリル酸	水分量 (mol%)	[A1]成分			
$\text{HO}-\left[\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}'\right]_a-\text{OH}$	A, A'			a	R^1	R^2	A, A'
M-1	$\left(\text{CH}_2\right)_6$ and $\left(\text{CH}_2\right)_5$ 50mol% 50mol%	アクリル酸	200	H	 100mol%	$\left(\text{CH}_2\right)_6$ and $\left(\text{CH}_2\right)_5$ 50mol% 50mol%	3
M-2	$\left(\text{CH}_2\right)_4$ and $\left(\text{CH}_2\right)_3$ 50mol% 50mol%	メタクリル酸	200	CH3	 100mol%	$\left(\text{CH}_2\right)_4$ and $\left(\text{CH}_2\right)_3$ 50mol% 50mol%	5
M-3	$\left(\text{CH}_2\right)_6$	メタクリル酸	200	CH3	 100mol%	$\left(\text{CH}_2\right)_6$	3
M-4	$\left(\text{CH}_2\right)_6$ and $\left(\text{CH}_2\right)_5$ 50mol% 50mol%	メタクリル酸	170	CH3	 70mol% —OH 30mol%	$\left(\text{CH}_2\right)_6$ and $\left(\text{CH}_2\right)_5$ 50mol% 50mol%	3

表 2

ポリカーボネートジオール		[A1] 成分					
	$\text{HO}-\left[\text{A}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}'\right]_a-\text{OH}$	(メタ)アクリル酸	水分量 (mol%)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}-\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{A}'\right]_a-\text{R}^2$			
				R^1	R^2	A, A'	
M-5	$\left(-\text{CH}_2-\right)_6 \quad \text{and} \quad \left(-\text{CH}_2-\right)_5$ 50mol% 50mol%	アクリル酸	200	H	 100mol%	$\left(-\text{CH}_2-\right)_6$ 50mol% and $\left(-\text{CH}_2-\right)_5$ 50mol%	8
M-6	 50mol% and  50mol%	アクリル酸	200	H	 100mol%	 50mol% and  50mol%	3

[A 2] 成分

TMP T : トリメチロールプロパントリメタクリレート。

D-TMP T : ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート。

A-TMMT : テトラメチロールメタンテトラアクリレート。

5 [A 3] 成分

[A 3 a] 成分

APG 200 : トリプロピレングリコールジアクリレート。

3PG : トリプロピレングリコールジメタクリレート。

4PG : テトラプロピレングリコールジメタクリレート。

10 [A 3 b] 成分

BPE 100 : 2, 2-ビス [4- (メタクリロキシエトキシ) フェニル] プロパン (エチレングリコール鎖の平均鎖長が、2. 6であり、平均分子量が、478)。

[A 3 c] 成分

15 BPE 500 : 2, 2-ビス [4- (メタクリロキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパン (エチレングリコール鎖の平均鎖長が、10であり、平均分子量が、804)。

その他の [A 3] 成分

A 200 : テトラエチレングリコールジアクリレート。

20 A 400 : ポリエチレングリコールジアクリレート (エチレングリコール鎖の平均鎖長が9であり、平均分子量が508)。

APG 400 : ポリプロピレングリコールジアクリレート (プロピレングリコール鎖の平均鎖長が7であり、平均分子量が536)。

25 M90G : 新中村化学工業 (株) 製 'M90G' 単官能性メタクリレート (メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)。

4G : テトラエチレングリコールジメタクリレート。

3G : トリエチレングリコールジメタクリレート。

9 G : ポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレングリコール鎖の平均鎖長が 9 であり、平均分子量が 5 3 6) 。

1 4 G : ポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレングリコール鎖の平均鎖長が 1 4 であり、平均分子量が 7 3 6) 。

- 5 U 2 P P A : 新中村化学工業 (株) 製 ‘U-2 P P A’ 2 官能性ウレタンメタクリレート (アクリル当量が 2 4 0 で、分子量が 4 8 2) 。

E B 4 8 5 8 : ダイセルユーシービー社製。2 官能ウレタンメタクリレート (アクリル当量が 2 2 7) 。

- U 4 H A : 新中村化学工業 (株) 製 ‘U-4 H A’ 4 官能性ウレタンア
10 クリレート (分子量 5 9 6) 。

G M A : グリシジルメタアクリレート。

M A P E G : ポリエチレングリコールメタアクリレート (平均分子量 5 2 6) 。

M A 1 : γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン。

- 15 M A 2 : 2-イソシアナトエチルメタクリレート。

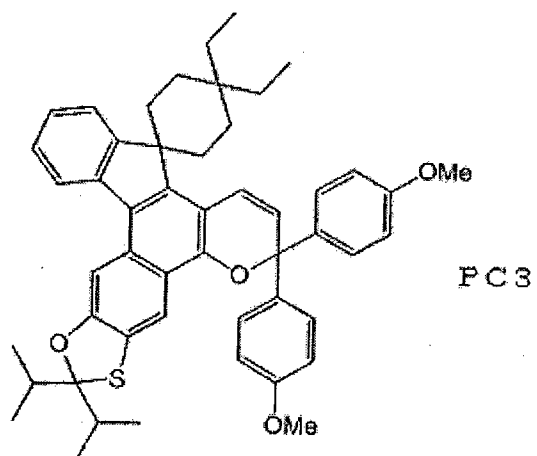
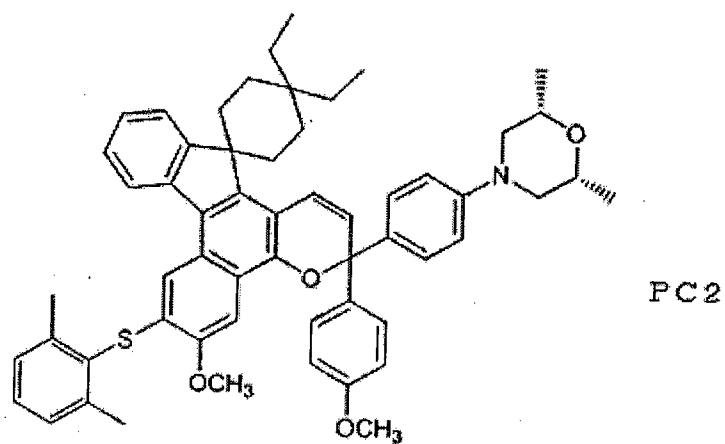
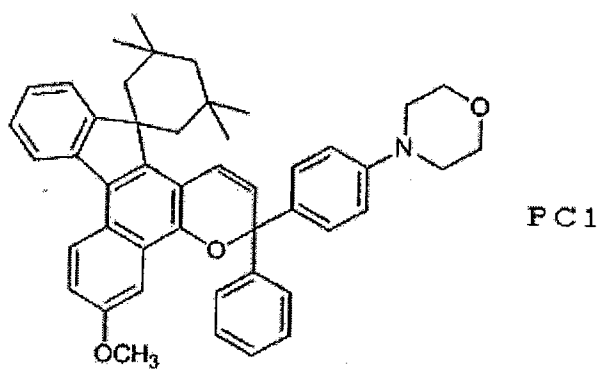
P M S 1 : シルセスキオキサンモノマー。

< P M S 1 の合成 >

- 3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート 2 4 8 g (1. 0 m o l)
1) にエタノール 2 4 8 m l および水 5 4 g (3. 0 m o l) を加え、触
20 媒として水酸化ナトリウム 0. 2 0 g (0. 0 0 5 m o l) を添加し、3
0 °C で 3 時間反応させた。原料の消失を確認後、希塩酸で中和し、トルエ
ン 1 7 4 m l、ヘプタン 1 7 4 m l、および水 1 7 4 g を添加し、水層を
除去した。その後、水層が中性になるまで有機層を水洗し、溶媒を濃縮す
ることによってシルセスキオキサンモノマー (P M S 1) を得た。なお、
25 1 H-NMR より、原料は完全に消費されていることを確認した。また、
2 9 S i-NMR より、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造
の混合物であることを確認した。

シルセスキオキサンモノマー（PMS 1）の分子量を、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）により測定したところ、重量平均分子量が4800であった。

（B）フォトクロミック化合物



(C) 成分

MPEAE : 平均分子量 550 のメトキシポリエチレングリコールアリルエーテル。

α -MS : α メチルスチレン。

- 5 MSD : α メチルスチレンダイマー。

その他の配合剤 (添加剤)

安定剤

HALS : ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート (分子量 508) 。

- 10 HP : エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) プロピオネート] (チバ・スペシアルティ・ケミカルズ社製、Irganox 245) 。

熱重合開始剤

- ND : t-ブチルパーオキシネオデカネート (商品名 : パーブチルND
15 、日本油脂 (株) 製) 。

O : 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル パーオキシ-2-エチルヘキサネート (商品名 : パーオクタO、日本油脂 (株) 製) 。

光重合開始剤

- PI : フェニルビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -ホスフィン
20 オキシド (商品名 : Irgacure 819、BASF社製) 。

実施例 1 (練り込み法)

- [A1] 成分 : M-1 16 質量部、[A2] 成分 : TMPT 10 質量部、
[A3] 成分 : 3PGX 43 質量部、EB4858 25 質量部、
25 M90G 5 質量部、グリシジルメタクリレート 1 質量部、(C) 成分 : α MS 0.5 質量部、MSD 1.5 質量部、その他の配合剤 (添加剤) 安定剤 : HALS 0.1 質量部、(B) 成分 : PC1 を 0.03

質量部、PC2を0.01質量部、PC3を0.03質量部、重合開始剤としてパーブチルND 1質量部、パーオクタO 0.1質量部を十分に混合した。各配合量を表3に示した。

得られた混合液（フォトリソミック硬化性組成物）をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入し、注型重合により重合性モノマーの実質的全量を重合した。重合は空気炉を用い、30℃～90℃まで18時間かけ徐々に温度を上げていき、90℃で2時間保持した。重合終了後、フォトリソミック硬化体を鋳型のガラス型から取り外した（直径8cmのフォトリソミック硬化体を作製した）。この方法に従い30枚のフォトリソミック硬化体を作製した。

得られたフォトリソミック硬化体（厚み2mm）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20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、前記硬化体のフォトリソミック特性を測定した。各フォトリソミック特性、及び吸水率、高温多湿下での特性、機械的強度、成型性は、以下の方法で評価し、表6に示した。以下の評価は、10枚のフォトリソミック硬化体を測定し、その平均値で示した。

1) 最大吸収波長（λ_{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テクター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。

2) 発色濃度 {ε(120) - ε(0)}：前記最大吸収波長における、120秒間光照射した後の吸光度 {ε(120)} と上記ε(0)との差。この値が高いほどフォトリソミック性が優れているといえる。また屋外で発色させたとき発色色調を目視により評価した。

3) 退色速度 $[t_{1/2} \text{ (sec.)}]$: 120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大波長における吸光度が $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ 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。

5 4) 吸水率 (%) : フォトクロミック硬化体を 110°C のオーブン下で 12時間乾燥させ、水分を取り除いた後の重量 (M_1) を測定し、その後、上記硬化体を 40°C の蒸留水に 7日間浸した後に重量 (M_2) を測定し、フォトクロミック硬化体の重量がどれほど増加したかを測定した。吸水率 (%) は、 $\{(M_2 - M_1) / M_1 \times 100$ の値を吸水率 (%) とした
10 }。

5) クラック試験 : クラック試験は、上記の吸水率の測定で 7日間 40°C の蒸留水に浸したフォトクロミック硬化体 10枚を、 110°C のオーブン下で 2時間乾燥させた後の硬化体表面を目視にて観測した。評価方法は、10枚中クラックが観察されたフォトクロミック硬化体が何枚あるかを
15 数えた。

6) Lスケールロックウエル硬度 (HL) : 上記硬化体を 25°C の室内で 1日保持した後、明石ロックウエル硬度計 (形式 : AR-10) を用いて、フォトクロミック硬化体の Lスケールロックウエル硬度を測定した。
。

20 7) 引っ張り強度 (kgf) : (得られたフォトクロミック硬化体を用いて厚さ 2mm、直径 5cm ϕ の円盤状の試験片を成形した後に該円盤状試験片の直径となる線上に周縁からそれぞれ 4mmの点を中心とした直径 2mm ϕ の 2つの穴をドリル加工により穿孔し、得られた 2つの穿孔に夫々直径 1.6mm ϕ のステンレス製の棒を貫通せしめ、試験片を貫通した
25 状態でこれら 2本の棒を夫々引張り試験機の上下のチャックに固定し、5mm/分の速度で引張り試験を行なったときの引張り強度を測定した。代表的な、メガネレンズに用いられる CR-39 で評価を行なうと 18kg

f であり、12kgf 未満では、メガネレンズに用いた時の強度に支障をきたす。

- 8) 屈折率：アタゴ（株）製屈折率計を用いて、20℃における屈折率を測定した。接触液にはブロモナフタリンまたはヨウ化メチレンを使用し
- 5、D線における屈折率を測定した。

9) 成型性：成型したフォトクロミック硬化体を、直交ニコル下で、その光学歪みを目視にて観察した。以下の基準で評価した。

- 1：10枚とも光学歪みのないもの。
- 2：10枚の平均で、フォトクロミック硬化体の端部から1cm以内の箇所
- 10 所に若干の光学歪が見られたもの。
- 3：10枚の平均で、フォトクロミック硬化体の端部から1cmを超え3cm以内の箇所に光学歪が見られたもの。
- 4：10枚とも全面に光学歪が見られたもの。

- 10) 白濁（モノマーの分散性）：成型したフォトクロミック硬化体を
- 15、直行ニコル下で、白濁の評価を目視にて行った。以下の基準で評価した。

- 1：白濁のないもの。
- 2：製品として問題ないレベルであるが若干白濁のあるもの。
- 3：白濁があり、製品として使用できないもの。

20 実施例2-16、比較例1-8（練り込み法）

表3（実施例2-8）、表4（実施例9-16）、および表5（比較例）に示したフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例1と同様な方法でフォトクロミック硬化体を作製し、評価を行なった。結果を表6（実施例）および表7（比較例）に示した。

表 3

実施例	[A1]成分 (質量部)	[A2]成分 (質量部)	[A3]成分 (質量部)	(B)成分 (質量部)	(C)成分 (質量部)	添加剤 (質量部)	開始剤 (質量部)
1	M-1 (16)	TMPT (10)	3PG(43)/EB4858(25)/ M90G(5)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS (0.5) / MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0 (0.1)
2	M-2 (20)	TMPT (7)	4PG(48)/U2PPA(20)/ A400(8)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS (0.5) / MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0 (0.1)
3	M-3 (5)	D-TMPT (18)	3PG(35)/EB4858(25)/ A200(11)/M90G(5)/ GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS (0.5) /MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0 (0.1)
4	M-4 (10)	A-TMMT (10)	BPE-100(28)/4G(35)/ BPE-500(5)/APG400(6)/ GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS (5) / MSD(2)	HALS (0.1)	ND(1)
5	M-1 (35)	TMPT (15)	BPE-100(28)/4G(35)/ BPE-500(5)/M90G(6)/ GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS (5) /MSD(2)	HALS (0.1)	ND(1) 0 (0.1)
6	M-2 (15)	D-TMPT (10)	3PG(43)/EB4858(30)/ M90G(4)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS (0.5) /MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0 (0.1)
7	M-2 (31)	TMPT (5)	3PG(34)/EB4858(20)/ 4G(5)/A400(5)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS (0.5) / MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0 (0.1)
8	M-4 (20)	TMPT (15)	3PG(39)/EB4858(25)/ M90G(5)/GMA(1)	PC1 (0.03) /PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS (0.5) /MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0 (0.1)

表 4

実施例	[A1] 成分 (質量部)	[A2] 成分 (質量部)	[A3] 成分 (質量部)	(B) 成分 (質量部)	(C) 成分 (質量部)	添加剤 (質量部)	開始剤 (質量部)
9	M-1 (10)	TMPT (4)	BPE-100(30)/4G(40)/ BPE-500(5)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(2)/ α MS (6) / MSD(2)	HALS (0.1)	ND(1)
10	M-1 (16)	TMPT(10)	3PG(43)/EB4858(25)/ M90G(5)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(5)/ α MS (8) / MSD(2)	HALS (0.1)	ND(1) O(O.1)
11	M-5 (7)	TMPT(10)	BPE-100(29)/4G(35)/ BPE-500(5)/M90G(2)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(2)/ α MS (5) / MSD(2)	HALS (0.1)	ND(1)
12	M-6 (14)	TMPT(11)	3PG(43)/U2PPA(20)/ A200(11)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS (0.5) / MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) O(O.1)
13	M-3 (12)	TMPT(22)	3PG(43)/EB4858(20)/ M90G(3)/GMA(2)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS (0.5) / MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) O(O.1)
14	M-4 (15)	TMPT (13)	3PG(38)/EB4858(25)/ 4G(5)/A400(5)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(2)/ α MS (0.5) / MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) O(O.1)
15	M-1 (4)	TMPT (10)	3PG(43)/EB4858(25)/ M90G(1)/A200(16)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS (0.5) / MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) O(O.1)
16	M-1 (55)	TMPT (10)	3PG(20)/EB4858(10)/ M90G(4)/GMA(1)	PC1 (0.03) / PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS (0.5) /MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) O(O.1)

表 5

比較例	[A1] 成分 (質量部)	[A2] 成分 (質量部)	[A3] 成分 (質量部)	(B) 成分 (質量部)	(C) 成分 (質量部)	添加剤 (質量部)	開始剤 (質量部)
1	-	TMPT (10)	3PG(49)/EB4858(25)/ A400(15)/GMA(1)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.03)	MSD(2)	HALS (0.1)	ND(1) 0(0.1)
2	-	TMPT (30)	9PG(30)/4G(20)/ 3G(5)/GMA(15)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.03)	-	HALS (0.1)	ND(1) 0(0.1)
3	-	TMPT (5)	MAPEG(5)/4G(77)/ GMA(7)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS(5)/MSD(1)	HALS (0.1)	ND(1) 0(0.1)
4	-	TMPT (8)	BPE-100(49)/4G(32)/ A200(5)/BPE-500(5)/GMA(1)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS(9)/MSD(2)	HALS (0.1)	ND(1)
5	-	TMPT (5)	BPE-100(17)/3PG(55)/ A200(5)/GMA(10)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS(7)/MSD(1)	HALS (0.1)	ND(1) 0(0.1)
6	-	TMPT (5)	3PG(54)/BPE-100(18) /A400(5)/GMA(10)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.03)	α MS(7)/MSD(1)	HALS (0.1)	ND(1) 0(0.1)
7	M-1 (16)	-	3PG(49)/EB4858(25)/ A400(9)/GMA(1)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.04)	α MS(0.5)/MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0(0.1)
8	-	TMPT (10)	3PG(43)/EB4858(25)/ A400(16)/M90G(5)/GMA(1)	PC1(0.03)/ PC2(0.01)/PC3(0.03)	MPEAE(1)/ α MS(0.5) /MSD(1.5)	HALS (0.1)	ND(1) 0(0.1)

表 6

実施例No.	最大吸収 波長 (λ max)	発色濃度	退色速度 (秒)	レスケール ロックウェ ル硬度 (HL)	吸水率 (%)	クラック (枚)	引っ張り強 度(kgf)	屈折率	成型性	白濁
1	588	1.1	55	79	1.7	0	22	1.50	1	1
2	587	0.9	65	84	1.7	0	24	1.50	1	1
3	588	0.9	63	83	2.1	2	17	1.49	1	2
4	591	0.9	60	76	1.7	0	33	1.54	1	2
5	590	1.0	50	67	1.6	0	21	1.50	2	1
6	587	0.9	68	78	1.8	1	24	1.50	1	1
7	588	0.9	59	68	1.6	0	23	1.50	2	1
8	588	0.9	53	80	1.7	0	17	1.50	1	2
9	590	0.8	75	75	1.9	1	37	1.54	1	1
10	588	1.1	50	66	1.9	0	23	1.50	2	1
11	590	1.0	66	79	1.8	0	32	1.54	2	1
12	588	1.1	75	83	1.8	1	21	1.50	1	1
13	588	1.0	69	82	1.7	0	16	1.50	1	2
14	588	1.0	63	79	1.7	0	21	1.50	1	2
15	588	1.0	65	82	2.2	3	22	1.50	1	1
16	588	1.0	50	50	1.8	1	13	1.50	2	2

表 7

比較例No.	最大吸収 波長 (λ max)	発色濃度	退色速度 (秒)	レスケール ロックウェル 硬度	吸水率 (%)	クラック (枚)	引っ張り強 度(kgf)	屈折率	成型性	白濁
1	588	0.9	70	84	3.5	7	22	1.50	1	1
2	588	0.8	90	97	3.8	6	14	1.52	2	1
3	588	0.8	98	88	4.0	7	21	1.52	1	1
4	590	1.0	82	82	3.6	6	24	1.54	2	2
5	588	0.7	100	88	1.5	0	18	1.52	1	1
6	589	0.7	102	92	2.2	2	19	1.52	1	1
7	588	0.6	130	90	1.8	0	22	1.50	1	1
8	588	1.0	60	79	3.9	7	20	1.50	1	1

以上の実施例、比較例から明らかな通り、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、フォトクロミック特性に優れるばかりでなく、且つ機械的物性が優れている。比較例 1～4、及び、8では、吸水率が高く、高温多湿下での使用時にクラックが入る。比較例 5～7ではフォトクロ物性（発色濃度、退色速度）が悪い。

実施例 17（積層法：コーティング法）

[A 1] 成分：M-1 20 質量部、[A 2] 成分：TMPT 15 質量部、D-TMPT 15 質量部、[A 3] 成分：BPE-500 25 質量部、14G 20 質量部、GMA 5 質量部、(B) 成分：PC 1 1.2 質量部、PC 2 0.4 質量部、PC 3 1.2 質量部、その他の配合剤（添加剤）安定剤：HALS 3 質量部、HP 3 質量部、重合開始剤としてPI 0.3 質量部、レベリング剤として東レ・ダウコーニング株式会社製 L7001 0.1 質量部を加え、十分に攪拌混合し、コーティング法に用いるフォトクロミック硬化性組成物を得た。各配合量を表 8 に示した。

次いで、光学基材として、中心厚が 2 mm で屈折率が 1.60 のチオウレタン系プラスチックレンズを用意した。なお、このチオウレタン系プラスチックレンズは、事前に 10% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて、50℃で 5 分間のアルカリエッチングを行い、その後十分に蒸留水で洗浄を実施した。

スピncer（1H-DX2、MIKASA 製）を用いて、上記のプラスチックレンズの表面に、湿気硬化型プライマー（製品名；TR-SC-P、（株）トクヤマ 製）を回転数 70 rpm で 15 秒、続いて 1000 rpm で 10 秒コートした。その後、上記で得られたフォトクロミック硬化性組成物 約 2 g を、回転数 60 rpm で 40 秒、続いて 600 rpm で 10～20 秒かけて、フォトクロミックコーティング層の膜厚が 40 μm になるようにスピncerコートした。このようにコーティング剤が表面に塗

布されているレンズを、窒素ガス雰囲気中で出力 $200 \text{ mW} / \text{cm}^2$ のメタルハライドランプを用いて、90秒間光を照射し、塗膜を硬化させた。その後さらに 110°C で1時間加熱して、フォトクロミック層を有するフォトクロミック積層体を作製した。

- 5 得られたフォトクロミック積層体は、フォトクロミック硬化体と同様に、フォトクロミック特性、吸水率、クラック試験を実施した。また、フォトクロミック積層体に関しては、下記のビッカース硬度、密着性、外観評価も合わせて評価を実施した。その結果を表9に示した。

〔試料評価〕

10 1 1) ビッカース硬度

ビッカース硬度は、マイクロビッカース硬度計PMT-X7A（株式会社マツザワ製）を用いて実施した。圧子には、四角錐型ダイヤモンド圧子を用い、荷重 10 gf 、圧子の保持時間30秒の条件にて評価を実施した。測定結果は、計4回の測定を実施した後、測定誤差の大きい1回目の値
15 を除いた計3回の平均値で示した。

1 2) 密着性

密着性は、JISD-0202に準じてクロスカットテープ試験によって行った。即ち、カッターナイフを使い、得られたフォトクロミック積層体のフォトクロミック層の表面に約1mm間隔に切れ目を入れ、マス目を
20 100個形成させる。その上にセロファン粘着テープ（ニチバン（株）製セロテープ（登録商標））を強く貼り付け、次いで、表面から 90° 方向へ一気に引っ張り剥離した後、フォトクロミック層が残っているマス目を評価した。

1 3) 外観評価

25 外観評価は、得られたフォトクロミック積層体10枚を目視により観察し、光重合工程、もしくはその後の加熱工程において、クラック等の外観不良が生じた枚数を数えた。

実施例 18-24、33、比較例 9-11（積層法：コーティング法）

表 8（実施例 18-24、33、比較例 9-11）に示したフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例 17と同様な方法でフォトクロミック積層体を作製し、評価を行なった。結果を表 9 に示した。

表 8

	[A1]成分 (質量部)	[A2]成分 (質量部)	[A3]成分 (質量部)	(B)成分 (質量部)	添加剤 (質量部)	開始剤 (質量部)
実施例17	M-1 (20)	TMPT (15)/ D-TMPT(15)	BPE-500(25)/ 14G(20)/GMA(5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例18	M-1 (10)	TMPT (17)/ D-TMPT(17)	BPE-500(25)/14G(25)/ PMS1(5)/GMA(1)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例19	M-1 (3)	TMPT (20)	BPE-500(32)/4G(20)/ 14G(20)/GMA(5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例20	M-1 (30)	D-TMPT(35)	BPE-500(20)/U4HA(5)/ 14G(5)/GMA(5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例21	M-1 (47)	TMPT (15)/ D-TMPT(30)	BPE-500(3)/GMA(5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例22	M-1 (53)	TMPT (15)/ D-TMPT(30)	GMA (2)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例23	M-2 (20)	TMPT (15)/ D-TMPT(15)	BPE-500(25)/PMS1(10)/ 14G(10)/GMA(5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例24	M-3 (20)	TMPT (20)	BPE-500(25)/PMS1(10)/ 14G(10)/M90G(5)/ GMA (5)/MA1(5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
実施例33	M-1 (15)	TMPT (19)	BPE-500(40)/PMS1(10)/ 14G(15)/GMA(1)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
比較例9	-	TMPT (25)	BPE-500(35)/ 14G(35)/GMA (5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
比較例10	M-1 (20)	-	BPE-500(40)/ 14G(35)/GMA (5)	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)
比較例11	M-1 (50)	TMPT (30)/ D-TMPT(20)	-	PC1 (1.2)/ PC2(0.4)/PC3(1.2)	HALS (3)/ HP(3)	PI (0.3)

表 9

No.	最大 吸収 波長 (λ_{max})	発色 濃度	退色 速度 (秒)	外観 評価 (枚)	密着 性	ビッカース 硬度	吸水 率 (%)	クラック (枚)
実施例17	588	1.0	50	0	100	6.5	1.7	0
実施例18	587	1.0	52	0	100	6.9	1.7	0
実施例19	588	1.0	58	2	100	7.2	2.1	2
実施例20	591	1.0	55	0	100	6.6	1.7	0
実施例21	590	1.0	47	0	100	5.1	1.6	0
実施例22	587	1.0	45	0	100	4.6	1.8	0
実施例23	588	1.0	50	0	100	7.5	1.6	0
実施例24	588	0.9	52	0	100	4.6	1.7	0
実施例33	587	1.0	52	0	100	4.6	1.7	0
比較例9	590	1.0	55	0	100	4.5	3.0	5
比較例10	588	0.8	40	0	100	3.5	1.9	0
比較例11	590	1.0	50	5	100	6.2	1.8	6

以上の実施例 17-24、33、比較例 9-11 から明らかな通り、本発明のフォトリソミック硬化性組成物を用いて、コーティング法によって得られるフォトリソミック積層体は、フォトリソミック特性に優れるばかりでなく、吸水率、ビッカース硬度、外観評価、及びクラック試験においても優れている。それに対して、比較例 9-11 では、吸水率、ビッカース硬度、外観評価、クラック試験の全ての物性を同時に満足するものは得られなかった。

実施例 25（積層法：2 段重合法）

[A1] 成分：M-1 20 質量部、[A2] 成分：TMPT 15 質量部、D-TMPT 15 質量部、[A3] 成分：BPE-500 20 質量部、14G 22 質量部、GMA 5 質量部、MA2 3 質量部、(B) 成分：PC1 0.1 質量部、PC2 0.03 質量部、PC3 0.1 質量部、(C) 成分： α -MS 1 質量部、MSD 3 質量部、その他の配合剤（添加剤）安定剤：HALS 0.2 質量部、HP 0.2 質量部、重合開始剤として ND 1 質量部を加え、十分に攪拌混合し、2 段重合法に用いるフォトリソミック硬化性組成物を得た。各配合量を表 10 に示した。

このフォトリソミック硬化性組成物を、エチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketを用い、ガラス板と屈折率 1.50 のアクリルグリコールカーボネート硬化体であるプラスチックレンズ基材で挟まれた鋳型の中に注入し、注型重合を行った。なお、このプラスチックレンズ基材は、事前に 10% 水酸化ナトリウム水溶液を用いて、50℃で5分間のアルカリエッチングを行い、その後十分に蒸留水で洗浄を実施した。

重合は空気炉を用い、30℃～90℃まで18時間かけ徐々に温度を上げていき、90℃で2時間保持して行い、重合終了後にガラス板を外すことで、0.5mm厚のフォトリソミック硬化性組成物のフォトリソミック層と2mm厚のプラスチックレンズ基材が密着したフォトリソミック積層

体を得た。得られたフォトクロミック積層体は、フォトクロミック硬化体と同様に、フォトクロミック特性、吸水率、クラック試験、ロックウェル硬度、引っ張り強度、白濁、密着性（２）などの評価を実施した。その結果を、表１１に示した。

5 〔試料評価〕

1 4）密着性（２）

密着性（２）は、得られた積層体を、蒸留水にて煮沸試験を１時間行い、フォトクロミック層の剥離の有無にて、評価を行った。

1：煮沸試験前後で、密着性に差なし。

10 2：少なくとも一部に剥離あり。

実施例２６－３２、比較例１２－１４（積層法：２段重合法）

表１０（実施例２６－３２、比較例１２－１４）に示したフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例２５と同様な方法でフォトクロミック積層体を作製し、評価を行なった。結果を表１１に示した。

表 10

No.	[A1]成分 (質量部)	[A2]成分 (質量部)	[A3]成分 (質量部)	(B)成分 (質量部)	(C)成分 (質量部)	添加剤 (質量部)	開始剤 (質量部)
実施例25	M-1(20)	TMPT(15)/ D-TMPT(15)	BPE-500(20)/14G(22)/ GMA(5)/MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
実施例26	M-1(10)	TMPT(15)/ D-TMPT(20)	BPE-500(20)/14G(17)/ U4HA(10)/GMA(5)/MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
実施例27	M-1(3)	TMPT(20)	BPE-500(30)/4G(17)/ 14G(20)/GMA(5)/MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
実施例28	M-1(30)	D-TMPT(35)	BPE-500(20)/14G(7)/ GMA(5)/MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
実施例29	M-1(47)	TMPT(15)/ D-TMPT(30)	BPE-500(3)/GMA(2)/ MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
実施例30	M-1(50)	TMPT(15)/ D-TMPT(30)	GMA(2)/MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
実施例31	M-2(20)	TMPT(15)/ D-TMPT(15)	BPE-500(25)/PMS1(10)/ 14G(10)/GMA(2)/MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
実施例32	M-3(20)	TMPT(20)	BPE-500(25)/PMS1(10)/14G(10)/ M90G(5)/GMA(5)/MA2(5)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
比較例12	-	TMPT(30)	BPE-500(35)/14G(27)/GMA(5)/ MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
比較例13	M-1(20)	-	BPE-500(40)/14G(35)/ GMA(5)/MA2(3)	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)
比較例14	M-1(50)	TMPT(30)/ D-TMPT(20)	-	PC1(0.1)/ PC2(0.03)/PC3(0.1)	α -MS(1)/ MSD(3)	HALS(0.2)/ HP(0.2)	ND(1)

表 11

No.	最大 吸収 波長 ($\lambda_{\max}$)	発色 濃度	退色 速度 (秒)	レスケール ロックウェ ル硬度 (HL)	吸水 率 (%)	クラック (枚)	密着 性 (2)	引っ張 り強度 (kgf)	白濁
実施例25	587	1.1	52	70	1.7	0	1	15	1
実施例26	586	0.9	62	75	1.7	0	1	16	1
実施例27	587	0.9	60	78	2.1	2	1	16	1
実施例28	590	0.9	57	68	1.7	0	1	16	1
実施例29	589	1.0	47	65	1.6	1	1	16	2
実施例30	586	0.9	65	67	1.8	2	1	16	2
実施例31	587	0.9	56	80	1.6	0	1	16	1
実施例32	587	0.9	50	78	1.7	0	1	16	1
比較例12	589	0.9	55	65	3.0	5	1	14	1
比較例13	587	1.1	47	50	1.9	0	1	15	1
比較例14	589	1.0	63	66	1.8	8	2	16	2

以上の実施例 2 5 - 3 2、比較例 1 2 - 1 4 から明らかな通り、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を用いて、2 段重合法によって得られるフォトクロミック積層体は、フォトクロミック特性に優れるばかりでなく、吸水率、ロックウェル硬度、クラック、密着性、引っ張り強度、白濁に
5 おいても優れている。それに対して、比較例 1 2 - 1 4 では、吸水率、ロックウェル硬度、クラック、密着性、引っ張り強度、白濁の全ての物性を同時に満足するものは得られなかった。

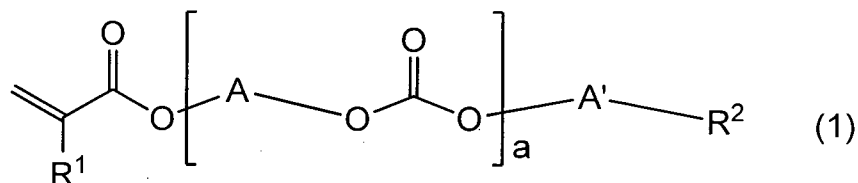
発明の効果

10 以上説明のとおり、本発明によれば、高温多湿下での使用においても、クラックなどの外観不良が抑制され、機械的特性にも優れ、かつ優れたフォトクロミック特性を有したフォトクロミック硬化体を得ることができる。また、表面硬度が高く、高温多湿下での使用においても、クラックなどの外観不良が抑制され、かつ優れたフォトクロミック特性を有したフォト
15 クロミック積層体を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分として、

[A 1] 下記式 (1) で示されるカーボネート系重合性モノマー



5 ここで、

A 及び A' は、それぞれ、炭素数 2 ～ 15 の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、

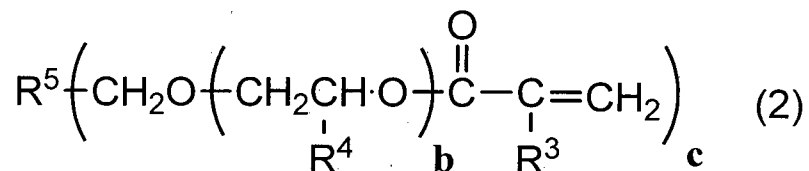
a は平均値で 1 ～ 20 の数であり、

A が複数存在する場合には、A は、同一の基であっても、異なる基であ
10 ってもよく、

R¹ は、水素原子またはメチル基であり、そして

R² は、(メタ) アクリロイルオキシ基またはヒドロキシル基である、

[A 2] 下記式 (2) で示される多官能重合性モノマー



ここで、

15 R³ は、水素原子またはメチル基であり、

R⁴ は、水素原子または炭素数 1 ～ 2 のアルキル基であり、

R⁵ は、炭素数 1 ～ 10 である 3 ～ 6 価の有機基であり、

b は平均値で 0 ～ 3 の数でありそして c は 3 ～ 6 の整数である、

[A 3] 前記 [A 1] 及び [A 2] 成分と異なる他の重合性 (メタ) アク
20 リレートモノマー

を含み、さらに、

(B) フォトクロミック化合物 (B) を
含むことを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物。

2. 前記 (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分が、[A 1] 成分を 5
5 ～50 質量%、[A 2] 成分を 1～70 質量%および [A 3] 成分を 1～
94 質量%含み (ただし、[A 1]、[A 2] および [A 3] 成分の合計
は 100 質量%である)、

前記 (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分 100 質量部当たり、(B)
) フォトクロミック化合物 (B) を 0.0001～10 質量部含む請求項
10 1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

3. 前記 (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分が、[A 1] 成分を 5
～50 質量%、[A 2] 成分を 1～30 質量%および [A 3] 成分を 2.0
～94 質量%含み (ただし、[A 1]、[A 2]、および [A 3] 成分の
15 合計は 100 質量%である)、

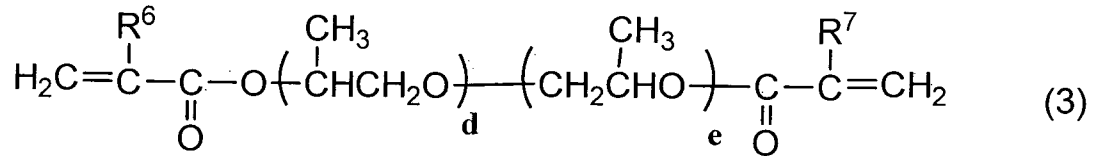
前記 (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分 100 質量部当たり、(B)
) フォトクロミック化合物 (B) を 0.0001～10 質量部含む請求項
1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

- 20 4. 前記 (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分が、[A 1] 成分を 5
～50 質量%、[A 2] 成分を 30 質量%を超え 70 質量%以下および [A
3] 成分を 1 質量%以上 65 質量%未満含み (ただし、[A 1]、[A
2] および [A 3] 成分の合計は 100 質量%である)、

前記 (A) 重合性 (メタ) アクリレート成分 100 質量部当たり、(B)
25) フォトクロミック化合物 (B) を 0.0001～10 質量部含む請求項
1 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

5. 前記 [A 3] 成分が、

[A 3 a] 下記式 (3) で示される 2 官能重合性モノマー



ここで、

R^6 及び R^7 は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、

5 d および e は、それぞれ、0 以上の整数であり、ただし、

R^6 と R^7 が共にメチル基である場合には、 $d + e$ は平均値で 2 以上 7 未満であり、

R^6 がメチル基でありそして R^7 が水素原子である場合には、 $d + e$ は平均値で 2 以上 5 未満であり、そして、

10 R^6 と R^7 が共に水素原子である場合には、 $d + e$ は平均値で 2 以上 3 未満であるものとする、

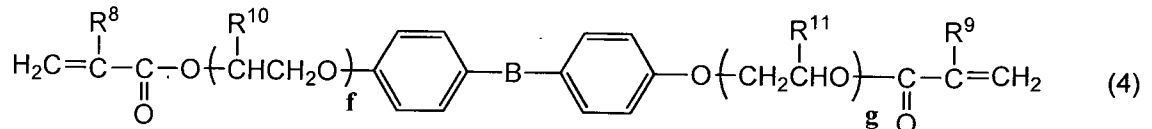
を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフォトクロミック硬化性組成物。

6. 前記 [A 3] 成分を 100 質量%としたとき、[A 3] 成分が [A

15 3 a] 成分を 20 ~ 100 質量%含む請求項 5 に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

7. 前記 [A 3] 成分が、

[A 3 b] 下記式 (4) で示される 2 官能重合性モノマー

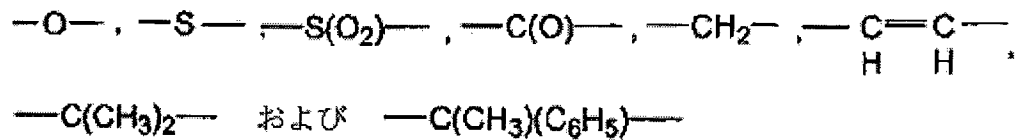


20 ここで、

R^8 及び R^9 は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、

R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、

Bは、下記式



に示されるいずれかの基であり、

f 及び g は、それぞれ、1 以上の整数であり、ただし、

- 5 R^8 と R^9 が共にメチル基である場合には、 $f + g$ は平均値で 2 以上 7 未満であり、

R^8 がメチル基で R^9 が水素原子である場合には、 $f + g$ は平均値で 2 以上 5 未満であり、そして

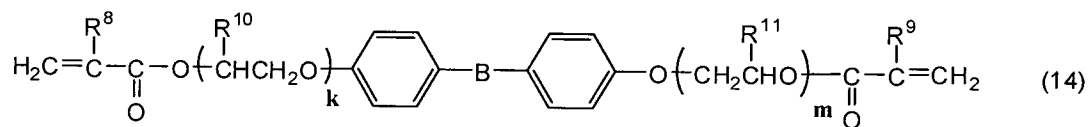
- 10 R^8 と R^9 が共に水素原子である場合には、 $f + g$ は平均値で 2 以上 3 未満であるものとする、

を含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフォトクロミック硬化性組成物。

8. 前記 [A 3] 成分を 100 質量%としたとき、[A 3] 成分が [A 3 b] 成分を 20 ～ 100 質量%含む請求項 7 に記載のフォトクロミック
15 硬化性組成物。

9. 前記 [A 3] 成分が、

[A 3 c] 下記式 (14) で示される 2 官能重合性モノマー



ここで、

- 20 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および B は、請求項 7 における式 (4) で説明したものと同義であり、

k 及び m は、それぞれ、1 以上の整数であり、ただし、

R^8 と R^9 が共にメチル基である場合には、 $k + m$ は平均値で 7 ～ 30

であり、

R^8 がメチル基でありそして R^9 が水素原子である場合には、 $k + m$ は平均値で 7 ～ 25 であり、そして

R^8 と R^9 が共に水素原子である場合には、 $k + m$ は平均値で 7 ～ 20
5 であるものとする、
を含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフォトクロミック硬化性組成物。

10. 前記 [A3] 成分を 100 質量%としたとき、[A3] 成分が [A3c] 成分を 30 ～ 100 質量%含む請求項 9 に記載のフォトクロミック
10 クロミック硬化性組成物。

11. さらに、(C) (メタ) アクリレート基と異なる他の重合性基を有する重合性モノマーを含み、(A) 成分 100 質量部当たり、該 (C) 成分を 0.1 ～ 20 質量部含む請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のフォト
15 クロミック硬化性組成物。

12. 前記 (B) 成分が、インデノ [2, 1-f] ナフト [1, 2-b] ピラン骨格を有するフォトクロミック化合物を含む請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のフォトクロミック硬化組成物。
20

13. 請求項 1 ～ 12 のいずれかのフォトクロミック硬化性組成物を硬化して得られるフォトクロミック硬化体。

14. プラスチックレンズ基材上に、請求項 13 に記載のフォトクロミック硬化体が積層されてなるフォトクロミック積層体。
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/28(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F220/28, C08F2/44, C08F290/06, C09K9/02, G02C7/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-506193 A (Transitions Optical, Inc.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims; examples & US 2007/0045596 A1 & EP 1929336 A1 & WO 2007/027479 A2 & KR 10-2008-0049796	1-14
A	WO 2009/075388 A1 (Tokuyama Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims; examples & US 2010/0230650 A1 & EP 2221325 A1 & AU 2008336511 A & MX 2010004056 A & CN 101889036 A & KR 10-2010-0102585 A	1-14
A	WO 2012/141306 A1 (Hoya Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012), claims; examples (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 May, 2014 (14.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-297553 A (Tokuyama Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/28(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/28, C08F2/44, C08F290/06, C09K9/02, G02C7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-506193 A（トランジションズ オプティカル、 インコーポレイテッド） 2009.02.12, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2007/0045596 A1 & EP 1929336 A1 & WO 2007/027479 A2 & KR 10-2008-0049796	1-14
A	WO 2009/075388 A1（株式会社トクヤマ） 2009.06.18, 請求の範囲, 実施例 & US 2010/0230650 A1 & EP 2221325 A1 & AU 2008336511 A & MX 2010004056 A & CN 101889036 A & KR 10-2010-0102585 A	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 洋

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

4 J

4 1 6 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/141306 A1 (HOYA株式会社) 2012. 10. 18, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2008-297553 A (株式会社トクヤマ) 2008. 12. 11, 特許請求の範 囲、実施例 (ファミリーなし)	1-14