(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/136919 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 9/02 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C07D 311/92 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055885

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 28 日(28.02.2014)

(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 2013-041979 2013 年 3 月 4 日(04.03.2013) 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: 和泉 忍 (IZUMI, Shinobu); 〒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, Katsuhiro); 〒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 ＢＮ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)）

WO 2014/136919 A1

(54) **Title**: PHOTOCHROMIC CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称 : フォトクロミック硬化性組成物

(57) **Abstract**: Provided is a photochromic curable composition containing the following: a silsesquioxane monomer (A1) that has a radically polymerizable group and an acid value of 0.5 to 2.0 mgKOH/g; and a photochromic compound (B). This photochromic curable composition is suitable for use in the manufacture of a photochromic cured body that exhibits a superb photochromic effect, and is particularly suited to providing a photochromic cured body for obtaining, via a bonding process, a laminate that exhibits good adhesion.

(57) 要約: ラジカル重合性基を有し且つ酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）およびフォトクロミック化合物（Ｂ）を含有しているフォトクロミック硬化性組成物が提供される。 このフォトクロミック硬化性組成物は、フォトクロミック作用の優れたフォトクロミック硬化体の製造に好適に使用でき、特に貼り合わせ法において密着性良好な積層体を得るためのフォトクロミック硬化体を与えるのに適している。

明 細 書

フォトクロミック硬化性組成物

技術分野

本発明は、フォトクロミック作用の優れたフォトクロミック硬化体の製造に好適に使用できる新規なフォトクロミック硬化性組成物、該フォトクロミック硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体に関する。

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の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特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。複合化方法としては、フォトクロ

ミック特性を有さないレンズの表面にフォトクロミック化合物を含浸させる方法（以下、含浸法という）、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）、さらには、フォトクロミック特性を有さないプラスチックレンズの表面にフォトクロミック特性を有するコート層（以下、フォトクロミックコート層ともいう）を設ける方法（以下、コーティング法という）、フォトクロミック特性を有するモノマーをプラスチックレンズとガラスモールド間の隙間に流し込んで重合硬化させる方法（以下、張り合わせ法）等が知られている。これら含浸法（米国特許第５７３９２４３号明細書、米国特許第５９７３０９３号明細書および国際公開第９５／１０７９０号パンフレット参照）、練り込み法（国際公開第０１／００５８５４号パンフレット、国際公開第０４／０８３２６８号パンフレットおよび国際公開第０９／０７５３８８号パンフレット参照）、コーティング法（国際公開第０３／０１１９６７号パンフレット、国際公開第０５／０１４７１７号パンフレットおよび国際公開第１３／００８８２５号パンフレット参照）、および張り合わせ法（国際公開第０１／００５８５４号パンフレット参照）について、種々の技術が提案されている。

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特性を有するプラスチック光学物品については、フォトクロミック作用の観点から（イ）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、（ロ）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、（ハ）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、（ニ）この可逆作用の繰り返し耐久性がよい、（ホ）保存安定性が高い、（ヘ）光学物品として成型し易い、（ト）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、光による分解を受けにくく、太陽光又は太陽光に類似した光を連続的に照射しても、その発色性能の低下が比較的

少ないクロメン化合物を用いた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。その中でも、練り込み法、及びコーティング法において、様々な重合性単量体とフォトクロミック化合物（特に、クロメン化合物）とを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。

例えば、国際公開第０１／００５８５４号パンフレット、国際公開第０４／０８３２６８号パンフレットおよび国際公開第０９／０７５３８８号パンフレットには、特定の（メタ）アクリル基（メタクリル基又はアクリル基の総称）を有する（メタ）アクリル重合性単量体、及びクロメン化合物を組み合わせたフォトクロミック硬化性組成物が示されている。練り込み法は、ガラスモールドを利用して安価で大量に生産できるという特徴を有していることから、現在フォトクロミックプラスチックレンズのほとんどがこの方法により製造されている。

しかしながら、国際公開第０１／００５８５４号パンフレット、国際公開第０４／０８３２６８号パンフレットおよび国際公開第０９／０７５３８８号パンフレットに記載のフォトクロミック硬化性組成物では、得られた硬化体の機械的強度を確保するためには、少なからずフォトクロミック特性を犠牲にせざるを得ないという問題を有していた。

一方、国際公開第０３／０１１９６７号パンフレットおよび国際公開第０５／０１４７１７号パンフレットには、シラノール基を有する化合物、イソシアネート基を有する化合物、アミン化合物等の密着成分に、ラジカル重合性単量体、及びクロメン化合物を組み合わせたフォトクロミック硬化性組成物が示されている。該硬化性組成物を用いることによりプラスチックレンズへの密着性に優れたフォトクロミックコート層を形成することができる。コーティング法は、プラスチックレンズ自体の機械的強度が確保されていることから、比較的自由にコート層の設計を行うことができるため、フォトクロミック特性、特に退色速度の速さにおいて優れたフォトクロミックレンズ（光学材料）を得やすいという特徴を有する。

しかしながら、国際公開第０３／０１１９６７号パンフレットおよび国際公開第０５／０１４７１７号パンフレットに記載のフォトクロミック硬化性組成物では、得られる硬化体の硬度が低いという点で改善の余地があった。さらに、コーティング法は、練り込み法に比べると大量生産ができないため、生産性という点でも改善の余地があった。

また、国際公開第０１／００５８５４号パンフレットの貼り合わせ法は、フォトクロミック特性が優れ、かつ生産性に優れる方法であるが、これまでの技術ではプラスチックレンズとフォトクロミック層との密着性が不十分であり、実用的ではなかった。

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、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。

例えば、上記コーティング法にて形成されるフォトクロミックコーティング層は、フォトクロミック眼鏡としての良好な特性、即ち、高い発色濃度や退色速度を実現させるためには、フォトクロミックコーティング層を柔らかくする必要がある。その結果、フォトクロミックコーティング層の機械強度が低下し、レンズを加工する工程、例えば所望の度数を得るためにレンズ裏面を研磨する工程やフレームの型に合わせてレンズ外縁部の縁取りを行う工程において、フォトクロミックコーティング層に傷がつきやすいという課題がある。

上記の課題に対して、本出願人は、硬い構造体を形成するシルセスキオキサン化合物をフォトクロミック硬化性組成物に含有させることで、機械強度とフォトクロミック特性とを両立させたフォトクロミック硬化性組成物を提案している（国際公開第１３／００８８２５号パンフレット参照）。

しかしながら、国際公開第１３／００８８２５号パンフレットに記載の方法は、その後の発明者らの検討によって、プラスチックレンズとフォトクロミック層との密着性が低い場合があることが判明した。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

従って、本発明の目的は、フォトクロミック作用の優れたフォトクロミック硬化体の製造に好適に使用できる新規なフォトクロミック硬化性組成物、該フォトクロミック硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体を提供することであり、特に貼り合わせ法において密着性良好な積層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。

本発明の他の目的は、本発明のフォトクロミック硬化性組成物に用いられるシルセスキオキサンモノマーおよびそれを製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明により明らかとなろう。

課題を解決するための手段

すなわち、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサンモノマー中の酸価を精密に制御することにより、上記の課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

それ故、第一の本発明は、

ラジカル重合性基を有し且つ酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるシルセスキオキサンモノマー（以下、単に「成分（Ａ１）」とする場合もある）、および

（Ｂ）フォトクロミック化合物（以下、単に「成分（Ｂ）」とする場合もある）

を含んでなるフォトクロミック硬化性組成物である。

前記成分（Ａ１）は、１５００～２００００の重量平均分子量を有していることが好ましく、ラジカル重合性基としてはアクリル基またはメタクリル基であることが好ましく、

前記成分（Ｂ）は、インデノ［２，１－ｆ］ナフト［１，２－ｂ］ピラン骨格を有する化合物を含むことが好ましい。

第二の本発明は、前記フォトクロミック硬化性組成物を硬化させて得られるフォトクロミック積層体である。

第三の本発明は、前記成分（Ａ１）、及びその製造方法である。

発明を実施するための形態

＜ラジカル重合性基を有し且つ酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）＞

成分（Ａ１）のシルセスキオキサンモノマーは、下記式（３）で示される。

$$\left(R^{A}-SiO_{3/2} \right)_{g} \qquad (3)$$

ここで、ｇは重合度であり、６～１００の数であり、

R^{A}は、ラジカル重合性基を有する有機基、ヒドロキシル基、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る、但し、少なくとも３個のR^{A}はラジカル重合性基を有する有機基であるものとし且つｇ個のR^{A}はこの式（３）のシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）の酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇを満足する量のヒドロキシル基を有するものとする。

ここで、R^{A}におけるラジカル重合性基を含む有機基は、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、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；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^Aにおける、アルキル基としては、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、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、イソオクチル基が挙げられる。

シクロアルキル基としては、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、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が挙げられる。

アルコキシ基としては、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、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－ブトキシ基が挙げられる。

ただし、成分（Ａ１）は、酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであることから、R^Aの一部がヒドロキシル基として存在している。酸価の割合は、重合度ｇとの兼ね合いで決定される。

中でも、R^Aは、成分（Ａ１）の酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇとなる数のヒドロキシル基以外は、前記ラジカル重合性基を含む有機基であることが好ましい。こうすることにより、フォトクロミック硬化性組成物から得られる硬化体が、特に優れた密着性を発揮する。

ｇは、重合度であり、６～１００の整数である。このうち、フォトクロミック特性、及びフォトクロミック硬化体の機械的強度の点から８～５０の整数であるものが好ましく、８～３０の整数であるものが特に好ましい

。

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。

成分（Ａ１）において、酸価が０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であるか、２．０ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合には、成分（Ａ１）を含むフォトクロミック硬化性組成物から得られる硬化体とプラスチックレンズ基材との密着性が低下するため、好ましくない。

また、成分（Ａ１）の重量平均分子量は１，５００～２０，０００であることが好ましい。成分（Ａ１）の重量平均分子量が前記範囲を満足することにより、フォトクロミック硬化性組成物の成型性を向上することができ、かつ、酸価の制御が容易となる。さらに、フォトクロミック硬化性組成物から得られる硬化体の機械的特性、およびプラスチックレンズ基材との密着性を向上できる。さらに、成分（Ａ１）は分子量分布図において単一のピークを示すものが好ましい。

＜シルセスキオキサンモノマー（Ａ１）の製造方法＞

ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）は、下記式（４）

$$R^{A'}-Si(OR^{B})_3 \qquad (4)$$

ここで、$R^{A'}$はラジカル重合性基を含む有機基であり、R^{B}は、炭素数１～４のアルキル基である。）で示されるアルコキシシランモノマーと、下記式（４’）

$$R^{A''}-Si(OR^{B'})_3 \qquad (4')$$

（式中、$R^{A''}$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、$R^{B'}$は、炭素数１～４のアルキル基である。）で示されるアルコキシシラン化合物とを、触媒の存在下、加水分

解反応および縮合反応に付すことにより得ることができる。前記アルコキシシランモノマーと前記アルコキシシラン化合物との混合割合は、得られるシルセスキオキサンモノマーにおいて、$R^{A'}$（ラジカル重合性基を有する有機基）が少なくとも３個含まれるような割合で配合させればよい。最も好ましくは、前記式（４）で示されるアルコキシシランモノマーのみを加水分解反応および縮合反応させることが好ましい。

前記式（４）中の$R^{A'}$は、ラジカル重合性基を有する有機基である。前記式（４’）中の$R^{A''}$は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、またはフェニル基から選ばれる基である。これらは前記一般式（３）中のR^{A}で説明されているラジカル重合性基を有する有機基、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、またはフェニル基と同義である。

前記式（４）、（４’）中のR^{B}、および$R^{B'}$は、炭素数１～４のアルキル基であり、入手のしやすさの観点から、メチル基、またはエチル基であることが好ましい。

シルセスキオキサンモノマーの合成方法としては、例えば、引用文献（Ａｐｐｌ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔａｌ．Ｃｈｅｍ．２００１年、ｐ．６８３－６９２参照）や特許文献（特開２００４－１４３４４９号公報、特開平１１－２９６４０号公報）に記載の方法に従って製造することもできる。しかしながら、公知の方法で製造されたシルセスキオキサンモノマーにおいては、酸価に関する記載はない。本発明者らが製造方法と酸価に関して検討したところ、反応に用いる溶媒と反応温度を選択することにより、酸価を制御できることがわかった。すなわち、酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるラジカル重合性基を有するシルセスキオキサンモノマーを得るためには、反応溶媒としてメタノールまたはエタノールを用い、塩基触媒の存在下で２５℃～４０℃の温度で製造することが好ましい。反応温度が２５℃未満の場合には酸価が２．０ｍｇＫＯＨ／ｇを超え、反応温度が４０℃を超える場合には酸価が０．５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満となってしま

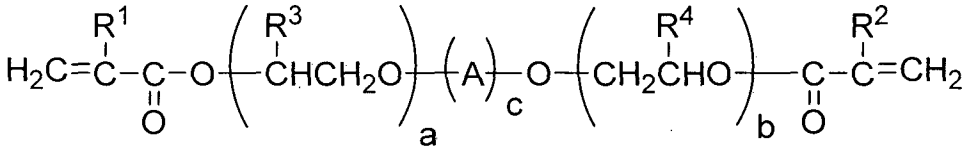
う。酸価の好ましい範囲は０．７～１．８ｍｇＫＯＨ／ｇである。

塩基触媒としては、公知の塩基が使用できるが、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを用いることが好ましく、その使用量は原料であるアルコキシシラン化合物に対して０．００１～０．１当量用いることが好ましく、０．００２～０．０５当量用いることがさらに好ましい。触媒量がこの範囲よりも少ないときには反応時間が長時間化するため、生産性の点で好ましくなく、この範囲よりも多いときには、ラジカル重合性基が加水分解等の副反応を引き起こすため、好ましくない。また、加水分解に用いる水の使用量は、原料であるアルコキシシラン化合物の１当量以上あれば十分であり、通常１～３当量の水が使用される。

以上のような製造方法に従えば、酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるラジカル重合性基を有するシルセスキオキサンモノマーを得ることができる。

＜多官能ラジカル重合性モノマー（Ａ２）＞

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、下記式（１）で示される多官能ラジカル重合性モノマー（Ａ２）を含んでもよい。



(1)

ここで、

ａ＋ｂの平均値が２～３０であり、ａは０～３０及びｂは０～３０の数である、

R^1、R^2、R^3及びR^4は、それぞれ、水素原子又はメチル基であり、

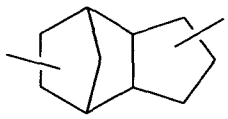
Ａは、下記の群から選択される炭素数が１～２０である２価の有機基である、

アルキレン基；

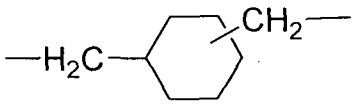
非置換のフェニレン基；

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

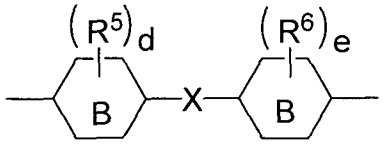
下記式（２ａ）、（２ｂ）または（２ｃ）で表される２価の基；



(2a)



(2b)



(2c)

ここで、

R^5 及びR^6 は、炭素数１～４のアルキル基又はハロゲン原子であり、

ｄ及びｅは、０～４の整数であり、

六員環Ｂは、ベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、

該六員環Ｂがベンゼン環であるときには、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ(Ｏ)$_2$－、－Ｃ(Ｏ)－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ(ＣＨ$_3$)$_2$－、または－Ｃ(ＣＨ$_3$)(Ｃ$_6$Ｈ$_5$)－　で示される２価の基であり、

また六員環Ｂがシクロヘキサン環であるときには、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＨ$_2$－、または－Ｃ(ＣＨ$_3$)$_2$－　で示される２価の基であり、

ｃは０または１である。

該多官能ラジカル重合性モノマーは、本発明のフォトクロミック硬化性組成物の粘度を下げて取り扱いを容易にすることができると同時に、後述するフォトクロミック化合物（Ｂ）の溶解性を向上させることができる。また、得られる硬化体は、優れたフォトクロミック特性、特に高い発色濃度と速い退色速度を維持することができる。

前記式（１）で示される多官能重合性モノマーは、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、ａ及びｂの値は平均値となる。上記効果がより発揮されるためには、ａは０～３０であり、ｂは０～３０であり、ａ＋ｂの平均値は２以上３０以下であることが好ましい。特に、ａ＋ｂの平均値が２以上１５以下であることが好ましい。

前記式（１）において、Ａにおけるアルキレン基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ノニレン基が挙げられる。

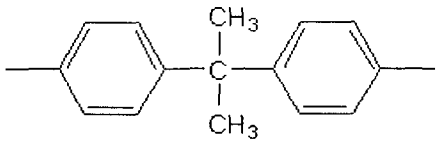
Ａにおけるハロゲン原子もしくは炭素数１～４のアルキル基で置換されたフェニレン基としては、例えばジメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ジブロモフェニル基、テトラブロモフェニル基等が挙げられる。

好適に使用できる前記式（１）で示される多官能ラジカル重合性モノマーを具体的に例示すると、エチ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メタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、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５３６のもの）、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１４であり、平均分子量が７３６のもの）、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２３であり、平均分子量が１１３６のもの）、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、ポリプロピレングリコールジメタクリレート（プロピレングリコール鎖の平均鎖長が９であり、平均分子量が６６２のもの）、エチレングリコールジアクリレート、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、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のもの）、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１４であり、平均分子量が７０８のもの）、ジプロピレングリコールジアクリレート、ト

リプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、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のもの）、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１２であり、平均分子量が８０８のもの）、１，３－ブタンジオールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、１，９－ノナンジオールジメタクリレート、１，１０－デカンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、２，２－ビス［４－メタクリロキシ（ポリエトキシ）フェニル］プロパン（ａ＋ｂの平均値が２．３のもの）、２，２－ビス［４－メタクリロキシ（ポリエトキシ）フェニル］プロパン（ａ＋ｂの平均値が２．６のもの）、２，２－ビス［４－メタクリロキシ（ポリエトキシ）フェニル］プロパン（ａ＋ｂの平均値が４のもの）、２，２－ビス［４－メタクリロキシ（ポリエトキシ）フェニル］プロパン（ａ＋ｂの平均値が１０のもの）、２，２－ビス［４－メタクリロキシ（ポリエトキシ）フェニル］プロパン（ａ＋ｂの平均値が２０のもの）、２，２－ビス［４－メタクリロキシ（ポリエトキシ）フェニル］プロパン（ａ＋ｂの平均値３０のもの）、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、１，１０－デカンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジアクリレート（ａ＋ｂの平均値が４のもの）、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（ａ＋ｂの平均値が３のもの）、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（ａ＋ｂの平均値が４のもの）、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（ａ＋ｂの平均値が１０のもの）等を挙げることができる。

これらのうち、前記式（１）において、Ａがエチレン基、プロピレン基

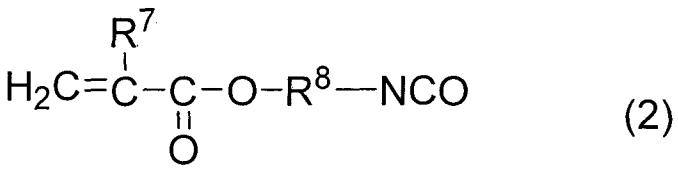
、さらには下記式



で示される骨格を有するものが、特に高い発色濃度が得られるという点で好ましい。これらの重合性モノマーは２種以上混合して使用してもよい。

＜イソシアネートモノマー（Ａ３）＞

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、下記式（２）で示されるイソシアネートモノマー（Ａ３）を含んでもよい。



(2)

ここで、R^7は水素原子またはメチル基であり、R^8はアルキレン基である。

前記式（２）中のR^7は、水素原子またはメチル基である。

前記式（２）中のR^8は、アルキレン基であり、炭素数１～１０のアルキレン基が好ましい。具体的には、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

好適に使用できるイソシアネートモノマーの具体例としては、例えば２－イソシアナトエトキシメタアクリレート等が挙げられる。

本発明のフォトクロミック硬化性組成物に、該イソシアネート化合物を添加することにより、他のプラスチックレンズ基材と貼り合わせ法などの手法により積層体を形成する際に優れた密着性を得ることができる。

＜その他のラジカル重合性成分（Ａ４）＞

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、及び成分（Ａ３）以外のラジカル重合性成分（Ａ４）を含んでいても

よく、具体的には、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、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、４個の（メタ）アクリル基を有するポリエステルオリゴマー、６個の（メタ）アクリル基を有するポリエステルオリゴマー等の多官能ラジカル重合性モノマーや、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、フェノキシエチレングリコールメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、ナフトキシエチレングリコールアクリレート、イソステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレングリコール鎖の平均鎖長が９であり、平均分子量が４６８のもの）、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレングリコール鎖の平均鎖長が２３であり、平均分子量が１０６８のもの）、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート（エチレングリコール鎖の平均鎖長が６であり、平均分子量が４１２のもの）等の単官能ラジカル重合性モノマー、更にはα－メチルスチレン、α－メチルスチレンダイマー等のビニルモノマー、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のフェ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５６０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６５０のスチ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７３０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のアリルモノマーなどが挙げられる。

これらの中でも、フォトクロミック特性、他のプラスチックレンズ基材との密着性などの観点から、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、グリシジルメタクリレート、フォトクロミック積層体の成型性などの観点から、α－メチルスチレン、α－メチルスチレンダイマーなどを好適に用いることが出来る。

＜重合性成分の配合割合＞

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、成分（Ａ１）、（Ａ２）、（Ａ３）および（Ａ４）の如きラジカル重合性成分（Ａ）として、単位重量（ｇ）当たりの酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるラジカル重合性基を有するシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）を含んでいればよいが、フォトクロミック特性、プラスチックレンズ基材との密着性などを向上させる目的で、適宜成分（Ａ１）以外の重合性成分を配合することができる。

本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、成分（Ａ１）以外にも、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）、及び成分（Ａ４）などを配合することも出来る。そして、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、ラジカル重合性成分（Ａ）を１００質量％とした場合に、成分

（Ａ１）を１０～１００質量％、成分（Ａ２）を０～７０質量％、成分（Ａ３）を０～２０質量％、及び成分（Ａ４）を０～５０質量％含むことが好ましい。更には、成分（Ａ１）を１５～６０質量％、成分（Ａ２）を２０～７０質量％、成分（Ａ３）を０～１０質量％、及び成分（Ａ４）を５～４０質量％含むことがより好ましい。

＜フォトクロミック化合物（Ｂ）＞

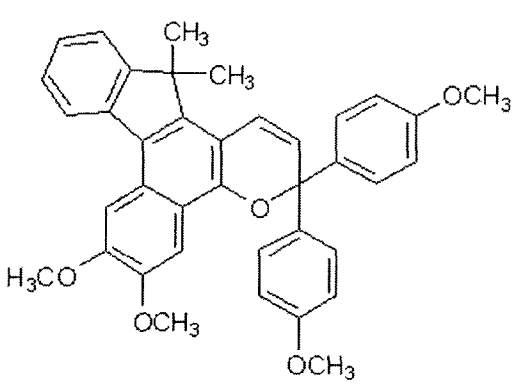
本発明のフォトクロミック硬化性組成物において用いるフォトクロミック化合物としては、クロメン化合物、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物などの公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することが出来る。これらは、単独使用でもよく、２種類以上を併用しても構わない。

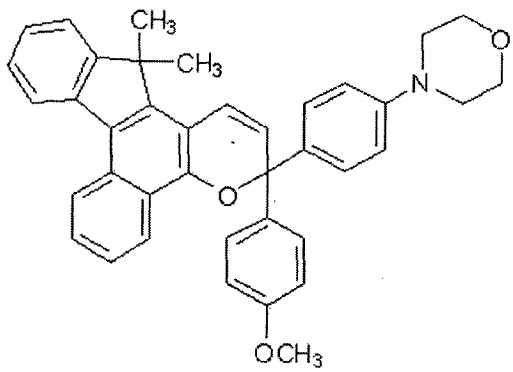
上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物及びクロメン化合物としては、例えば特開平２－２８１５４号公報、特開昭６２－２８８８３０号公報、ＷＯ９４／２２８５０号パンフレット、ＷＯ９６／１４５９６号パンフレットなどに記載されている化合物が挙げられる。

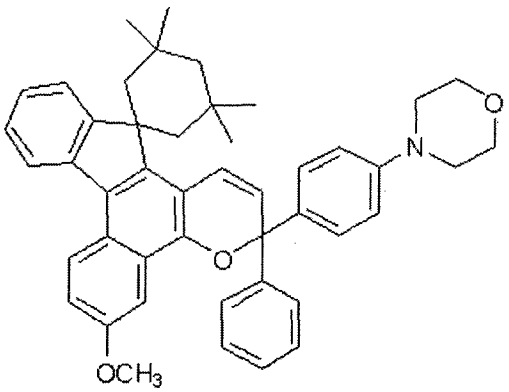
特に、クロメン化合物としては上記特許文献に記載されたもの以外にも、優れたフォトクロミック特性を有するクロメン化合物が知られており、好適に使用できる。このようなクロメン化合物としては、特開２００１－０３１６７０号、特開２００１－０１１０６７号、特開２００１－０１１０６６号、特開２０００－３４４７６１号、特開２０００－３２７６７５号、特開２０００－２５６３４７号、特開２０００－２２９９７６号、特開２０００－２２９９７５号、特開２０００－２２９９７４号、特開２０００－２２９９７３号、特開２０００－２２９９７２号、特開２０００－２１９６７８号、特開２０００－２１９６８６号、特開平１１－３２２７３９号、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０８－１５７４６

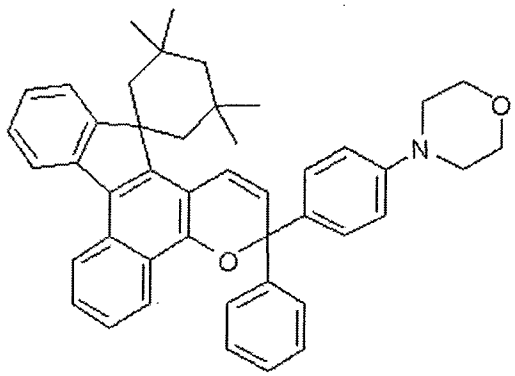
７号、米国特許５６４５７６７号公報、米国特許５６５８５０１号公報、米国特許５９６１８９２号公報、米国特許６２９６７８５号公報、日本国特許第４４２４９８１号公報、日本国特許第４４２４９６２号公報、ＷＯ２００９／１３６６６８号パンフレット、ＷＯ２００８／０２３８２８号パンフレット、日本国特許第４３６９７５４号公報、日本国特許第４３０１６２１号公報、日本国特許第４２５６９８５号公報、ＷＯ２００７／０８６５３２号パンフレット、特開２００９－１２０５３６号、特開２００９－６７７５４号、特開２００９－６７６８０号、特開２００９－５７３００号、日本国特許４１９５６１５号公報、日本国特許４１５８８８１号公報、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２００５－２８９８０７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、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、ＷＯ２０１２／１２１４１４号パンフレット等に開示されている。

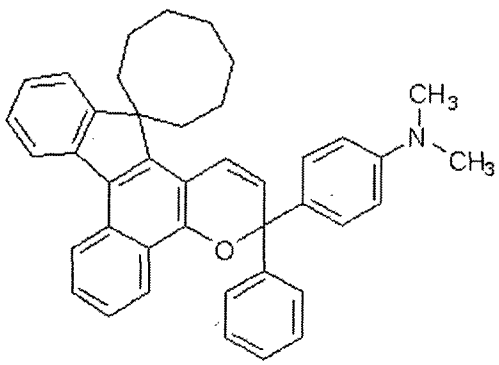
これらのフォトクロミック化合物の中でも、発色濃度、初期着色、耐久性、退色速度などのフォトクロミック特性の観点から、インデノナフト［２，１－ｆ］ナフト［１，２－ｂ］ピラン骨格を有するクロメン化合物を１種類以上用いることがより好ましい。さらにこれらクロメン化合物中でもその分子量が５４０以上の化合物は、発色濃度及び退色速度に特に優れるため好適である。その具体例として、以下のものが挙げられる。

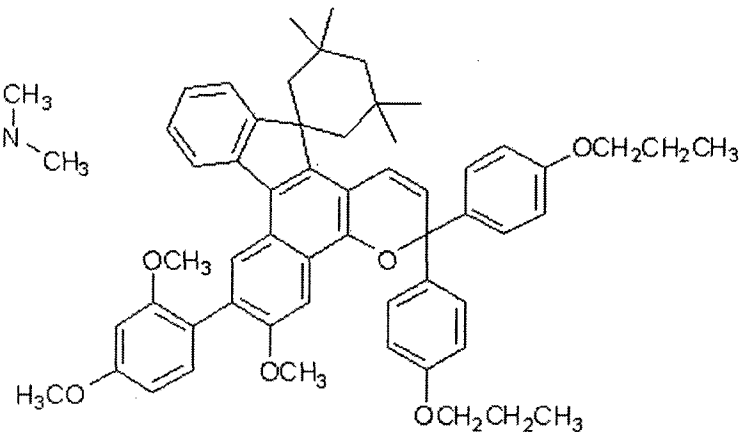












＜フォトクロミック化合物（Ｂ）の配合量＞

本発明のフォトクロミック硬化性組成物において、フォトクロミック化合物（Ｂ）の配合量は、全ラジカル重合性成分１００質量部に対して、０．０１～２０質量部であることが好ましい。上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、ラジカル重合性成分に対

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、他のプラスチック基材との密着性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、他のプラスチックレンズ基材との密着性を十分に保持するためには、フォトクロミック化合物（Ｂ）の添加量は全ラジカル重合性成分１００質量部に対して、０．０３～１０質量部とすることがより好ましく、０．０５～５質量部とすることが特に好ましい。

＜その他の配合剤、及びフォトクロミック硬化性組成物の製造方法＞

本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、前記ラジカル重合性成分（成分（Ａ１）、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）、成分（Ａ４））、フォトクロミック化合物（成分（Ｂ）のほかに、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、添加剤を必要に応じて混合することができる。

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、例えば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、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-ジー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ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０、１０３５、１０７５、１０９８、１１３５、１１４１、１２２２、１３３０、１４２５、１５２０、２５９、３１１４、３７９０、５０５７、５６５等を挙げることができる。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、好ましくは全ラジカル

重合性成分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、さらに好ましくは０．０１～３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、過剰に配合すると各化合物間の耐久性の向上効果に差が生じるため、発色色調の色ズレを起こすおそれがある。そのため、前記フォトクロミック化合物１モルに対して、ヒンダードアミン光安定剤は好ましくは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ある（ヒンダードアミン光安定剤のモル数は、ヒンダードアミンの部位を１モルとした場合モル数である。）。

本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、ラジカル重合開始剤を配合することが好ましい。代表的なラジカル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サイド、ｐ－クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサネート、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ことができる。また、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オキシレート等の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。

本発明において、上記ラジカル重合開始剤を使用する際、その重合開始剤の使用量は、全ラジカル重合性成分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。

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、成分（Ａ１）、フォトクロミック化合物（Ｂ）のほかに、成分（Ａ２）、成分（Ａ３）、成分（Ａ４）、さらに必要に応じて配合される前記配合剤、ラジカル重合開始剤などを公知の方法で混合することにより製造できる。

＜フォトクロミック硬化体、フォトクロミック積層体、その製法＞

本発明のフォトクロミック硬化性組成物から硬化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、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。この際には、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、本発明のフォトクロミック硬化性組成物に添加することが好ましい。

本発明のフォトクロミック硬化性組成物を有効に使用できる貼り合わせ法の代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガスケット又はスペーサーで保持されているガラスモールドとプラスチックレンズ基材の隙間に、熱重合開始剤を混合した本発明のフォトクロミック硬化体組成物を注入し、空気炉、もしくは水浴中で熱重合硬化させる方法、または、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体組成物を注入し、特にガラスモールド側から光照射を行う光重合方法を行った後に、ガラスモールドを取り外し、積層体を得る重合方法が採用される。

上記プラスチックレンズ基材としては、例えば（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アリル系樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂及びチオエポキシ系樹脂等が代表的であり、本発明のフォトクロミック硬化性組成物およびその硬化体は何れのプラスチックレンズ基材にも適用できる。

なお、貼り合わせ法により形成されるフォトクロミック積層体の厚みはガラスモールドと上記プラスチックレンズ基材の隙間により調整できるが、その厚みは１５０～１５００マイクロメートルであることが好ましい。１５０マイクロメートル未満であると、フォトクロミック化合物が酸化劣化を受けやすくなり、繰り返し耐久性に問題が生じる場合があり、１５００マイクロメートルを超える厚みになると、本発明のフォトクロミック硬化体組成物を重合する際の収縮によりプラスチックレンズ基材が変形するなどの問題を生じることがある。

また、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を硬化して得られる積層体は、プラスチックレンズ基材に対して優れた密着性を有しているが、密着性をさらに向上させるために、プラスチックレンズ基材に接着層を有していても良い。該接着層には、公知の接着剤を使用することができ、その厚みは０．１～１００マイクロメートルであることが好ましく、０．１～２０マイクロメートルであることがより好ましい。

本発明で使用される接着剤としては、公知の接着剤を使用することができる。例えば水分散ポリウレタン樹脂、水分散ポリエステル樹脂、水分散アクリル樹脂、水分散ポリウレタン・アクリル樹脂などの水分散性ポリマー組成物；光硬化性の（メタ）アクリル基を有する重合性モノマー組成物；湿気硬化型、２液硬化型などのポリウレタン樹脂組成物などを挙げることができる。

上記のような本発明のフォトクロミック硬化性組成物を用いて得られる貼り合わせ法フォトクロミックレンズ（フォトクロミック積層体ともいう。）は、通常のプラスチックレンズ基材に比べて高い硬度を有しているた

め、そのまま研磨や縁取りなどの加工工程を経て使用に供することができるが、着用時の傷の発生を防止することを目的として、さらにハードコーティング層で被覆して使用することもできる。

ハードコーティング層を形成するためのコーティング剤（ハードコート剤）としては、公知のものがなんら制限なく使用できる。具体的には、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、チタン等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤が使用できる。

本発明のフォトクロミック積層体では、成分（Ａ１）を含んでいるため、ハードコーティング層形成前に公知の前処理を行わずとも、十分な密着性を有するハードコーティング層を形成することができる。本発明のフォトクロミック積層体とハードコーティング層の密着性をより強固に向上させる目的で、該フォトクロミック積層体表面をアルカリ処理、酸処理、界面活性剤処理、ＵＶオゾン処理、無機あるいは有機物の微粒子による研磨処理、プライマー処理又はプラズマもしくはコロナ放電処理を行うことが効果的である。

また、塗布・硬化方法としては、ディッピング法、スピンコート法、スプレー法あるいはフロー法等によりコーティング組成物を塗布することができる。

塗布後の硬化方法として、乾燥空気あるいは空気中で風乾して、通常フォトクロミック積層体が変形しない程度の温度で加熱処理することによって硬化し、ハードコーティング層が形成される。

また、本発明のフォトクロミック積層体の表面には、ハードコーティング層以外にも、さらに必要により、SiO_2、TiO_2、ZrO_2等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工や２次処理を施すこともできる。

実施例

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

（ラジカル重合性基を有するシルセスキオキサン（Ａ１）の合成）

＜ＰＭＳ１の合成＞

３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレート２４８ｇ（１．０ｍｏｌ）にエタノール２４８ｍｌおよび水５４ｇ（３．０ｍｏｌ）を加え、触媒として水酸化ナトリウム０．２０ｇ（０．００５ｍｏｌ）を添加し、３０℃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１７４ｍｌ、ヘプタン１７４ｍｌ、および水１７４ｇ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（ＰＭＳ１）を得た。なお、^{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、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲより、ケージ状構造、ラダー状構造およびランダム構造の混合物であることを確認した。

シルセスキオキサンモノマー（ＰＭＳ１）に含まれる酸性成分は次に記す滴定を行うことで酸価を定量して評価した。

２ｍｌミクロビューレットに０．１ｍｏｌ／Ｌ水酸化カリウムアルコール溶液（エタノール性）溶液（以下、測定液）をセットし、スターラーを準備した。メスシリンダーを用い、エタノールとトルエンを５０ｍｌずつ精秤し、２００ｍｌビーカーに入れ、スターラーにて撹拌混合した。フェノールフタレイン溶液３滴を加え、滴定液にて空滴定を行った。空滴定後の溶液に試料２０ｇを入れ、スターラーにて撹拌混合した。さらに、フェノールフタレイン溶液３滴を加え、滴定液にて試料滴定を行って滴定量を得た。酸価の計算方法は以下の式に基づいて計算した。

酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝滴定量（ｍｌ）×滴定液ｆ×５．６÷試料量（ｇ）

ここで、ｆは標準塩酸溶液を用いて求めた滴定液のファクターを示す。上記方法で使用したＮ／１０水酸化カリウムアルコール溶液のｆは０．０

９４であった。また、試料量は試料中に含まれるシルセスキオキサンモノマーの重量である。

この方法に従って測定したＰＭＳ１の酸価は１．１ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

シルセスキオキサンモノマー（ＰＭＳ１）の分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（ＧＰＣ法）により測定した。

装置としては、液体クロマトグラフ装置（日本ウォーターズ社製）を用いた。カラムとしては、Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０２（排除限界分子量：５０００、昭和電工株式会社製）、Ｓｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＧＰＣ　ＫＦ８０２．５（排除限界分子量：２００００、昭和電工株式会社製）及びＳｈｏｄｅｘ　ＧＰＣ　ＫＦ－８０３（排除限界分子量：７０００、昭和電工株式会社製）を使用した。

また、展開液としてテトラヒドロフランを用い、流速１ｍｌ／ｍｉｎ、温度４０℃の条件にて測定した。標準試料にポリスチレンを用い、比較換算により重量平均分子量および多分散度を求めたところ、ＰＭＳ１の重量平均分子量は４８００、多分散度は１．４０であった。

＜ＰＭＳ２～ＰＭＳ６の合成＞

表１に示す原料および反応条件に従って、ＰＭＳ１の合成方法と同様にしてシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）を合成した。また、ＰＭＳ１と同様の方法で酸価および分子量分布を測定した。結果を表１に示す。

表１

略称	原料	溶媒	塩基	反応温度	酸価 mgKOH/g	重量平均分子量	多分散度
PMS1	3－トリメトキシシリル－プロピルメタクリレート 1.0mol	エタノール 248ml	水酸化ナトリウム 0.05mol	30℃	1.1	4.8×10^3	1.40
PMS2	3－トリメトキシシリル－プロピルメタクリレート 1.0mol	エタノール 248ml	水酸化ナトリウム 0.05mol	45℃	0.7	3.2×10^3	1.22
PMS3	3－トリエトキシシリル－プロピルアクリレート 1.0mol	エタノール 248ml	水酸化カリウム 0.05mol	30℃	1.3	5.3×10^3	1.43
PMS4	3－トリメトキシシリル－プロピルメタクリレート 1.0mol	メタノール 248ml	水酸化ナトリウム 0.05mol	25℃	1.8	6.8×10^3	1.52
PMS5	3－トリメトキシシリル－プロピルメタクリレート 0.8mol メチルトリメトキシシラン 0.2mol	メタノール 248ml	水酸化ナトリウム 0.03mol	30℃	1.3	4.2×10^3	1.38
PMS6	3－トリエトキシシリル－プロピルアクリレート 1.0mol	エタノール 124ml	水酸化ナトリウム 0.03mol	30℃	1.7	7.2×10^3	1.59

（フォトクロミック硬化体の作製および評価）

以下の例で使用した化合物の略号と名称は次のとおりである。

多官能ラジカル重合性モノマー（Ａ２）；

ＢＰＥ５００：２，２－ビス（４－メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（エチレングリコール鎖の平均鎖長１０、平均分子量８０４）。

Ａ－ＢＰＥ：２，２－ビス（４－アクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（エチレングリコール鎖の平均鎖長１０、平均分子量７７６）。

９Ｇ：ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレングリコール鎖の平均鎖長９、平均分子量５３６）。

１４Ｇ：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１４、平均分子量７７０）。

Ａ４００：ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングリコール鎖の平均鎖長９、平均分子量５０８）。

３ＰＧ：トリプロピレングリコールジメタクリレート（プロピレングリコール鎖の平均鎖長３、平均分子量３２８）。

イソシアネートモノマー（Ａ３）；

ＩＥＭ：２－イソシアナトエトキシメタクリレート。

その他のラジカル重合性成分（Ａ４）；

ＴＭＰＴ：トリメチロールプロパントリメタクリレート。

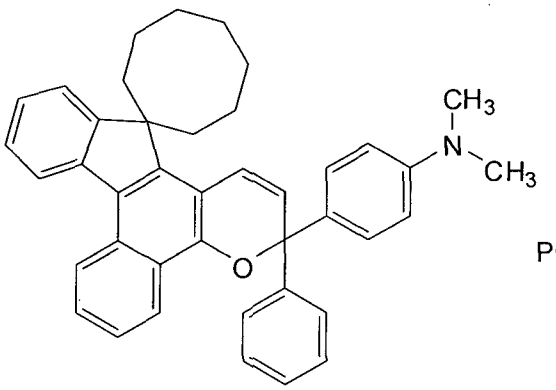
Ｍ９０Ｇ：メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレングリコール鎖の平均鎖長９、平均分子量４６８）。

ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート。

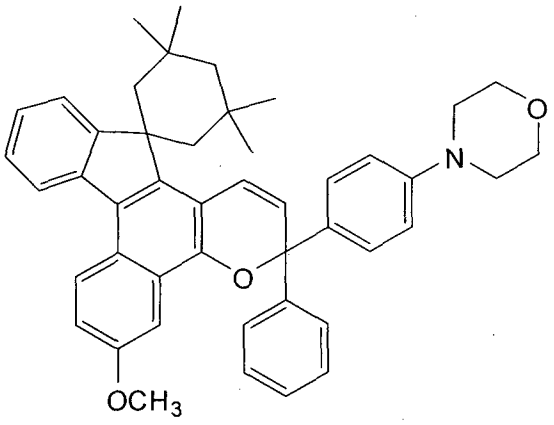
αＭＳ：アルファαメチルスチレン。

ＭＳＤ：アルファαメチルスチレンダイマー。

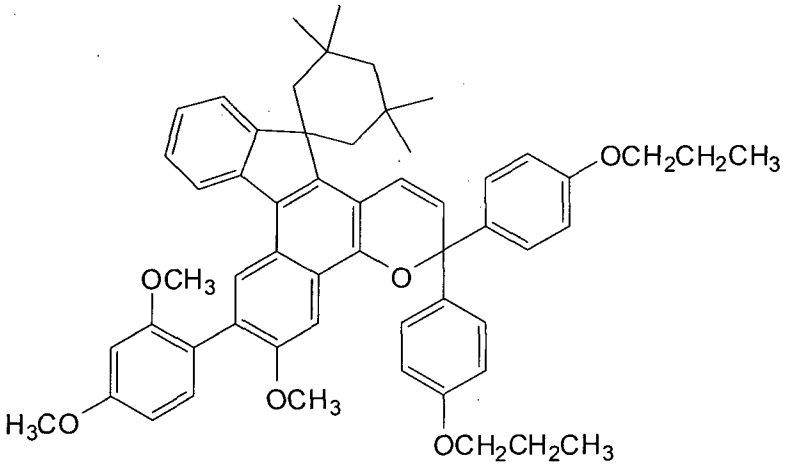
フォトクロミック化合物（Ｂ）；



PC 1



PC 2



PC 3

実施例１

下記の成分を混合して、ラジカル重合性成分（Ａ）を調整した。

シルセスキオキサンモノマー（Ａ１）

ＰＭＳ１：２０重量部

多官能ラジカル重合性モノマー（Ａ２）

ＢＰＥ５００：５０重量部

９Ｇ：２０重量部

その他のラジカル重合性モノマー（Ａ４）

ＧＭＡ：１重量部

αＭＳ：８重量部

ＭＳＤ：１重量部

このようにして調製されたラジカル重合性成分（Ａ）１００重量部に、

ＰＣ１（フォトクロミック化合物（Ｂ））　０．２重量部、

パーブチルＮＤ（重合開始剤）　１重量部

を十分に混合し、フォトクロミック硬化性組成物を得た。

この硬化性組成物を、エチレン－酢酸ビニル共重合体からなるガスケットを用い、ガラス板と屈折率１．６０のチオウレタン系樹脂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。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厚のフォトクロミック硬化性組成物の硬化体と２ｍｍ厚のプラスチックレンズ基材が密着したフォトクロ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、最大吸収波長５８８ｎｍ、発色濃度０．８３、退色速度６３秒のフォトクロミック特性を有し、密着性がＢであった。なお、これらの評価は以下のようにして行った。

フォトクロミック特性

得られたフォトクロミック積層体（フォトクロミック層の厚み５００マイクロメートル）を試料とし、これに、浜松ホトニクス社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／ｃｍ^2，２４５ｎｍ＝２４μＷ／ｃｍ^{2}で１２０秒間照射して発色させ、前記積層体のフォトクロミック特性を測定した。各フォトクロミック特性は以下の方法で評価した。

１）最大吸収波長（λｍａｘ）：（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ＭＣＰＤ３０００）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クロミック特性が優れているといえる。

３）退色速度〔ｔ１／２（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｛ε（１２０）－ε（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速やかに消色することを意味し、フォトクロミック特性が優れているといえる。

密着性

得られたフォトクロミック積層体の密着性を評価した。評価方法としては、得られたフォトクロミック積層体を１００℃を沸騰水に浸漬し、１時間毎にフォトクロミック積層体の接着状態を目視評価することにより実施した。評価基準を以下に示す。

Ｓ：浸漬計３時間密着性良好。

Ａ：浸漬計２時間密着性良好。浸漬計３時間で、一部剥離箇所あり。

Ｂ：浸漬１時間密着性良好。浸漬計２時間で、一部剥離箇所あり。

Ｃ：浸漬１時間で一部剥離箇所あり。

Ｄ：浸漬１時間で、複数個所で剥離が発生。

Ｅ：浸漬１時間で、５０％以上の面積が剥離。

実施例２～１１

表２に記載したラジカル重合性成分、及びフォトクロミック化合物を用いた以外は、実施例１と同様にしてフォトクロミック硬化性組成物を調製し、また実施例１と同様にしてフォトクロミック積層体を作製し、評価を行った。評価結果を表３に示す。

表 2

	ラジカル重合性成分(A)（重量部）				フォトクロミック化合物
	成分A1	成分A2	成分A3	成分A4	成分B
実施例1	PMS1(30)	BPE500(40) 9G(20)	—	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例2	PMS1(30)	BPE500(35) 9G(20)	IEM(5)	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例3	PMS5(30)	BPE500(40) 9G(20)	IEM(5)	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例4	PMS4(45)	14G(15) A400(15)	—	TMPT(15) GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例5	PMS2(20)	BPE500(30) 9G(30)	—	TMPT(10) GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例6	PMS4(20)	BPE500(30) 9G(30)	—	TMPT(10) GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例7	PMS3(15)	BPE500(30) 9G(30)	IEM(5)	TMPT(10) GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例8	PMS2(50)	3PG(20) M90G(10)	—	TMPT(10) GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 1)
実施例9	PMS1(30)	BPE500(40) 9G(25)	IEM(5)	—	PC2(0. 1)
実施例10	PMS1(50)	—	IEM(10)	TMPT(30) GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC3(0. 1)
実施例11	PMS6(30)	A−BPE(25) 9G(20)	IEM(5)	TMPT(10) GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0. 3) PC3(0. 7)

表３

	最大吸収波長	発色濃度	退色速度	密着性
	λmax	ε(120)－ε(0)	t1/2(sec.)	
実施例1	588	0.83	63	B
実施例2	588	0.83	62	S
実施例3	590	0.82	63	S
実施例4	580	0.92	47	A
実施例5	588	0.85	53	C
実施例6	588	0.85	53	B
実施例7	586	0.87	52	A
実施例8	576	0.91	45	A
実施例9	580	0.75	68	S
実施例10	570	0.63	70	S
実施例11	574	0.72	61	S

比較として、下記のシルセスキオキサンモノマーを合成した。

シルセスキオキサンモノマーＰＭＳ－Ｒ１；

３－トリメトキシシリルプロピルメタクリレートを原料として、特許文献（特開２００４－１４３４４９号公報）に開示されている製造方法に従って合成した。（酸価０．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量１．８×１０^3、多分散度１．０８）。

シルセスキオキサンモノマーＰＭＳ－Ｒ２；

ＰＭＳ１の合成方法において、反応溶媒を２－プロパノールにかえ、反応温度を２０℃にして合成した。（酸価２．３ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量６．６×１０^3、多分散度１．４１）。

シルセスキオキサンモノマーＰＭＳ－Ｒ３；

ＰＭＳ１の合成方法おいて、反応溶媒を用いず（無溶媒）、反応温度を５℃にして合成した。（酸価８．４ｍｇＫＯＨ／ｇ、重量平均分子量２２×１０^3、多分散度１．８８）。

比較例１～５

表４に記載したラジカル重合性成分、及びフォトクロミック化合物を用いた以外は、実施例１と同様にしてフォトクロミック硬化性組成物を調製し、また実施例１と同様にしてフォトクロミック積層体を作製し、評価を行った。評価結果を表５に示す。

表４

	ラジカル重合性成分（重量部）				フォトクロミック化合物
	シルセスキオキサンモノマー	成分A2	成分A3	成分A4	成分B
比較例1	PMS−R1(30)	BPE500(40) 9G(20)	−	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0.1)
比較例2	PMS−R2(30)	BPE500(40) 9G(20)	−	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0.1)
比較例3	PMS−R3(30)	BPE500(40) 9G(20)	−	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0.1)
比較例4	−	BPE500(60) 9G(30)	−	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0.1)
比較例5	−	BPE500(55) 9G(30)	IEM(5)	GMA(1) αMS(8) MSD(1)	PC1(0.1)

表５

	最大吸収波長	発色濃度	退色速度	密着性
	λmax	ε(120)－ε(0)	t1/2(sec.)	
比較例1	588	0.83	64	D
比較例2	588	0.83	65	D
比較例3	590	0.82	62	E
比較例4	580	0.92	89	E
比較例5	588	0.85	92	E

上記実施例１～１１から明らかなように、本発明に従って、ラジカル重合性基を有し且つ酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）を含んだフォトクロミック硬化性組成物を用いることにより、優れたフォトクロミック特性、密着性を有するフォトクロミック積層体が得られた。

一方、比較例１～３のように、酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲外であるシルセスキオキサンモノマーを含むか、もしくは比較例４、及び５のように、シルセスキオキサンモノマー（Ａ１）を含まない場合においては、得られたフォトクロミック積層体の密着性が不十分であった。

発明の効果

以上のとおり、本発明によれば、従来の方法ではその両立が困難であった、優れたフォトクロミック特性を有し、かつ密着強度の優れたフォトクロミック積層体を提供することができる。

請　求　の　範　囲

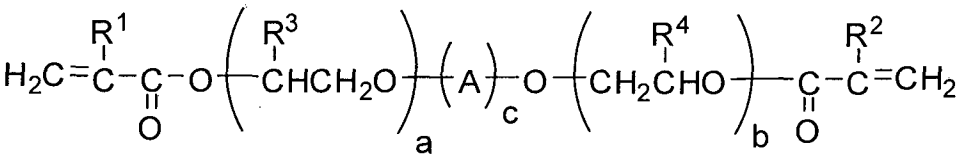
1．　ラジカル重合性基を有し且つ酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）およびフォトクロミック化合物（Ｂ）を含有することを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物。

2．　前記シルセスキオキサンモノマー（Ａ１）は、１５００～２０００の重量平均分子量を有している請求項１に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

3．　前記シルセスキオキサンモノマー（Ａ１）のラジカル重合性基が、アクリル基またはメタクリル基である請求項１に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

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

5．　下記式（１）で示される多官能ラジカル重合性モノマー（Ａ２）をさらに含む請求項１に記載のフォトクロミック硬化性組成物。



(1)

ここで、

ａ＋ｂの平均値が２～３０であり、ａは０～３０及びｂは０～３０の数である、

R^1、R^2、R^3及びR^4は、それぞれ、水素原子又はメチル基であり、

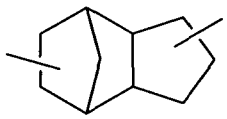
Ａは、下記の群から選択される炭素数が１～２０の２価の有機基である、

アルキレン基；

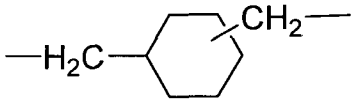
非置換のフェニレン基；

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

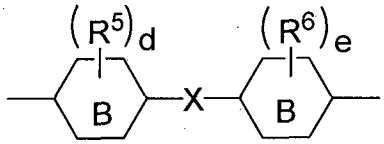
下記式（２ａ）、（２ｂ）または（２ｃ）で表される２価の基；



(2a)



(2b)



(2c)

ここで、

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

ｄ及びｅは、０～４の整数であり、

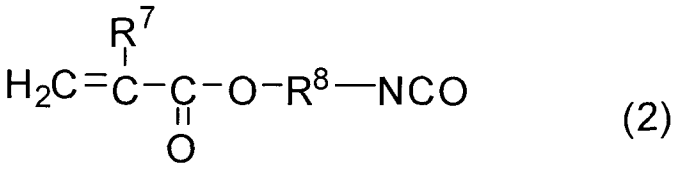
六員環Ｂは、ベンゼン環又はシクロヘキサン環であり、

該六員環Ｂがベンゼン環であるときには、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ(Ｏ)$_2$－、－Ｃ(Ｏ)－、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ＝ＣＨ－、－Ｃ(ＣＨ$_3$)$_2$－、または－Ｃ(ＣＨ$_3$)(Ｃ$_6$Ｈ$_5$)－　で示される２価の基であり、

該六員環Ｂがシクロヘキサン環であるときには、Ｘは、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＨ$_2$－、または－Ｃ(ＣＨ$_3$)$_2$－　で示される２価の基であり、

ｃは０または１である。

６．　下記式（２）で示されるイソシアネートモノマー（Ａ３）をさらに含む請求項１に記載のフォトクロミック硬化性組成物。



(2)

ここで、R^7 は水素原子またはメチル基であり、R^8 はアルキレン基である。

７．　請求項１に記載のフォトクロミック硬化性組成物を硬化させてなる厚み１５０～１５００マイクロメートルのフォトクロミック硬化体が、プラスチックレンズ基材と一体化されているフォトクロミック積層体。

８．　前記プラスチックレンズの基材と前記フォトクロミック硬化体との間に、厚み０．１～１００マイクロメートルの接着層を有する請求項７のフォトクロミック積層体。

９．　ラジカル重合性基を有し且つ酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）。

１０．　ラジカル重合性基を有するアルコキシシランモノマーを、反応溶媒としてのメタノールまたはエタノール中、塩基性触媒の存在下、２５℃～４０℃の温度で加水分解および縮合せしめることを特徴とする、ラジカル重合性基を有し且つ酸価が０．５～２．０ｍｇＫＯＨ／ｇであるシルセスキオキサンモノマー（Ａ１）の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/055885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K9/02(2006.01)i, *C07D311/92*(2006.01)i, *C08F290/06*(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)
C09K9/02, C07D311/92, C08F290/06

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-56948 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 01 March 1994 (01.03.1994), claims; paragraphs [0001], [0003], [0013], [0019]; paragraph [0047], example 2 to paragraph [0050]; paragraph [0053] (Family: none)	1-10
A	WO 2013/008825 A1 (Tokuyama Corp.), 17 January 2013 (17.01.2013), paragraphs [0014], [0015] to [0023], [0155] to [0167], table 9 (Family: none)	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
02 June, 2014 (02.06.14)	10 June, 2014 (10.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５５８８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K9/02(2006.01)i, C07D311/92(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K9/02, C07D311/92, C08F290/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 6-56948 A(昭和電工株式会社)1994.03.01, 【特許請求の範囲】,【0001】,【0003】,【0013】,【0019】,【0047】実施例２～【0050】,【0053】 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2013/008825 A1(株式会社トクヤマ)2013.01.17, [0014],[0015]～[0023],[0155]～[0167][表９] (ファミリーなし)	1-10

☐　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 ０２．０６．２０１４	国際調査報告の発送日 １０．０６．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　９６０７ 磯貝　香苗 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０