

(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  
2020年8月6日(06.08.2020)



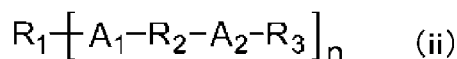
(10) 国際公開番号

WO 2020/158813 A1

- (51) 国際特許分類:  
*C09K 9/02* (2006.01)      *C08G 18/38* (2006.01)  
*G02C 7/02* (2006.01)      *C08G 18/48* (2006.01)  
*G02C 7/10* (2006.01)      *G02B 5/23* (2006.01)  
*G02B 1/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003203
- (22) 国際出願日: 2020年1月29日(29.01.2020)
- (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 2019-013922 2019年1月30日(30.01.2019) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加曾利 祐基 (KASORI Yuuki); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 河戸 伸雄 (KAWATO Nobuo); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町30 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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).

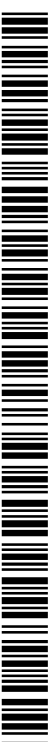
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 光学材料用重合性組成物の製造方法



(57) Abstract: This method for producing a polymerizable composition for an optical material includes a step A for mixing a polyisocyanate compound (i), a polymer (ii) represented by general formula (ii), a photochromic compound (iii), and an internal release agent (iv), a step B for mixing a polythiol compound (v) with the mixed solution obtained in step A, and a step C for further mixing a polymerization catalyst (vi) with the mixed solution obtained in step B to obtain a polymerizable composition for an optical material. In step A, the internal release agent (iv) is added to make 500-3000 ppm in the polymerizable composition for an optical material. In step C, the polymerization catalyst (vi) is added to make 120-500 ppm in the polymerizable composition for an optical material.

(57) 要約: 本発明の光学材料用重合性組成物の製造方法は、ポリイソシアネート化合物 (i) と、下記一般式 (ii) で表される重合体 (ii) と、フォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを混合する工程 A と、工程 A で得られた混合液に、ポリチオール化合物 (v) を混合する工程 B と、前記工程 B で得られた混合液に、さらに重合触媒 (vi) を混合して光学材料用重合性組成物を得る工程 C と、を含み、工程 A において、内部離型剤 (iv) が前記光学材料用重合性組成物中に 500 ~ 3000 ppm 含まれるように添加され、工程 C において、重合触媒 (vi) が前記光学材料用重合性組成物中に 120 ~ 500 ppm 含まれるように添加される。



WO 2020/158813 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：光学材料用重合性組成物の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、光学材料用重合性組成物の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] プラスチックレンズは、軽量で割れ難く、染色が可能のため眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学材料として急速に普及してきており、これまでに様々なプラスチック材料を用いたレンズ用成形体が開発され使用されている。

[0003] 代表的な例としては、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートやジアリルイソフタレートから得られるアリル樹脂や、(メタ)アクリレートから得られる(メタ)アクリル樹脂、イソシアネートとチオールから得られるポリチオウレタン樹脂が挙げられる。

[0004] また近年、様々な機能が付与された高機能プラスチックレンズが開発されてきており、例えば有害な波長の光を遮断するレンズ、表面の傷つきが抑制されたレンズ、あるいは気温差によって発生するレンズ表面の曇りが抑制されたレンズが知られている。フォトクロミック性能を有するプラスチックレンズもそのような高機能プラスチックレンズの一つであり、開発が進められている。このようなフォトクロミック性能を有するプラスチックレンズを用いることにより、屋内では普通の透明色の眼鏡として機能し、屋外では太陽光(紫外線)に反応してレンズがグレー、ブラウンに色が付き、まぶしさから目を守る機能を発現する眼鏡を得ることができる。この眼鏡はサングラスのように屋内・屋外でメガネをかけ直す必要がなく、一つのメガネで屋内・屋外の両方での使用に対応することが可能な高機能な眼鏡であり、近年、その需要が世界的に拡大してきている。

[0005] このようなフォトクロミック性能を有するプラスチックレンズには、着色および消色の応答性が速いことおよび良好な着色性能を発揮することが要求されている。

例えば、特定の脂肪族、脂環族イソシアネートを用いることにより、フォトクロミック化合物を含むウレタン樹脂系光学材料またはチオウレタン樹脂系光学材料およびプラスチックレンズを、フォトクロミック化合物の性能低下を起こすことなく得ることができる（特許文献1）。

[0006] さらに、特定のポリオール化合物を含む光学材料用重合性組成物によれば、フォトクロミック化合物の性能低下を起こすことなく、優れたフォトクロミック性能を発揮するとともに、機械的強度などの物性にも優れた、フォトクロミック化合物を含むポリウレタン系光学材料またはポリチオウレタン系光学材料を得ることができる（特許文献2）。

[0007] また、光学材料用重合性組成物または光学材料用樹脂中でのフォトクロミック化合物の凝集を抑制して分散性を改善することにより、樹脂のフォトクロミック性能を向上させる技術が提案されている。そのような技術として、例えば、フォトクロミック化合物をポリマーで包含する重合体微粒子が提案されている（特許文献3～7）。また、フォトクロミック化合物を包含するナノパーティクルを含む屈折率が1.595から1.695の光学材料用樹脂も提案されている（特許文献8）。さらに、特定の重合体と、フォトクロミック化合物と、重合反応性化合物とを含む光学材料用重合性組成物、当該組成物の製造方法が提案されている（特許文献9）。当該文献には、当該組成物から得られる成形体中に重合体微粒子が含まれ、この重合体微粒子中にフォトクロミック化合物が内包されることも記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2014/002844号

特許文献2：国際公開第2015/115648号

特許文献3：国際公開第2014/007154号

特許文献4：特表2008-506031号公報

特許文献5：特開昭64-29489号公報

特許文献6：特開平1-152182号公報

特許文献7：DE 10 200 905 298 6

特許文献8：国際公開第2004/011506号

特許文献9：国際公開第2018/070383号

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：P. Alexandridis, T.A. Hatton/Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 96 (1995) 1-46

非特許文献2：Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, 3331-3334

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、特許文献3～9に記載の従来技術においては、重合性組成物から得られる光学材料に、白濁の発生により透明性に影響を与えたり、また微細な凝集物が生成したり、光学歪み（脈理）が発生する場合があるなど、改善の余地があった。

#### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、重合性組成物の製造条件に着目し、特定の重合体と、フォトクロミック化合物とを所定の条件で混合することにより得られた光学材料用重合性組成物は、白濁が抑制され、さらに微細な凝集物の生成や光学歪みの発生が抑制された光学材料を提供できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下に示すことができる。

[0012] [1] ポリイソシアネート化合物 (i) と、下記一般式 (ii) で表される重合体 (ii) と、フォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを、混合する工程Aと、

工程Aで得られた混合液に、ポリチオール化合物 (v) を混合する工程Bと、

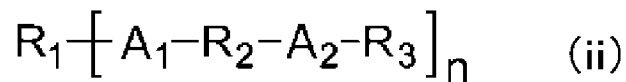
工程Bで得られた混合液に、さらに重合触媒 (vi) を混合して光学材料用重合性組成物を得る工程Cと、

を含み、

工程Aにおいて、内部離型剤 (iv) が前記光学材料用重合性組成物中に 500～3000 ppm含まれるように添加され、

工程Cにおいて、重合触媒 (vi) が前記光学材料用重合性組成物中に 120～500 ppm含まれるように添加される、光学材料用重合性組成物の製造方法。

[化1]



(一般式 (ii) 中、 $A_1$ 、 $A_2$ はそれぞれ異なるポリマー鎖を表す。 $R_1$ はn個の有機基であり、 $R_2$ は2種類のポリマー鎖を連結する連結基であり、 $R_3$ は有機基である。 $n$ は1～6の整数である。)

[2] 工程Aにおいて、ポリイソシアネート化合物 (i) と、重合体 (ii) と、フォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを2時間以下の時間で混合する、[1]に記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[3] 工程Cにおいて、重合触媒 (vi) が前記光学材料用重合性組成物中に200～500 ppm含まれるように添加される、[1]または[2]に記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[4] 工程Aは、

ポリイソシアネート化合物 (i) と、重合体 (ii) とを混合し、次いでフォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを混合する工程を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[5] 工程Aの混合温度は10～25℃である、[1]～[4]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

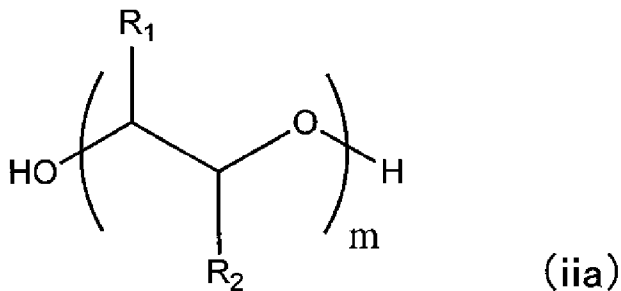
[6] フォトクロミック化合物 (iii) がナフトピラン系化合物である、[1]～[5]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[7] ポリイソシアネート化合物 (i) は、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビ

ス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、イソホロンジイソシアネート、  
 2, 5-ビス（イソシアナトメチル）ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、  
 2, 6-ビス（イソシアナトメチル）ビスクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、  
 トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、  
 およびフェニレンジイソシアネートから選択される少なくとも1種である、  
 [1] ~ [6] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[8] 重合体 (ii) は、下記一般式 (ii a) で表される化合物である、 [1] ~ [7] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[化2]



(一般式 (ii a) 中、 $R_1$  および  $R_2$  は、水素原子あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。複数存在する  $R_1$  同士は同一または相異なってもよく、複数存在する  $R_2$  同士は同一または相異なってもよい。 $m$  は 15 以上 500 以下の整数を示す。)

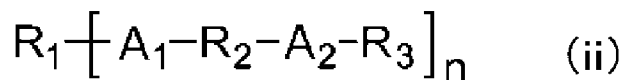
[9] ポリチオール化合物 (v) は、4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチルー1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、ビス（メルカプトエチル）スルフィド、2, 5-ジメルカプトメチルー1, 4-ジチアン、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、4, 6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1, 3-ジチアン、お

よび 2 - (2, 2 - ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) - 1, 3 - ジチエタンから選択される少なくとも 1 種である、[1] ~ [8] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[10] [1] ~ [9] のいずれかに記載の製造方法に記載の工程と、得られた前記光学材料用重合性組成物を注型重合することによりレンズ基材を形成する工程を含む、プラスチックレンズの製造方法。

[11] ポリイソシアネート化合物 (i) と、  
 下記一般式 (ii) で表される重合体 (ii) と、  
 フォトクロミック化合物 (iii) と、  
 内部離型剤 (iv) と、  
 ポリチオール化合物 (v) と、  
 重合触媒 (vi) と、を含み、  
 内部離型剤 (iv) を 500 ~ 3000 ppm、重合触媒 (vi) を 120 ~ 500 ppm の量で含む、光学材料用重合性組成物。

[化3]



(一般式 (ii) 中、 $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれ異なるポリマー鎖を表す。 $R_1$  は  $n$  個の有機基であり、 $R_2$  は 2 種類のポリマー鎖を連結する連結基であり、 $R_3$  は有機基である。 $n$  は 1 ~ 6 の整数である。)

[12] 内部離型剤 (iv) は酸性リン酸エステルを含む、[11] に記載の光学材料用重合性組成物。

## 発明の効果

[0013] 本発明の製造方法により得られた光学材料用重合性組成物によれば、透明性に優れ、微細な凝集物の生成や光学歪みの発生が抑制された、優れたフォトクロミック性能を備える光学材料を得ることができる。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施の形態に基づき説明する。

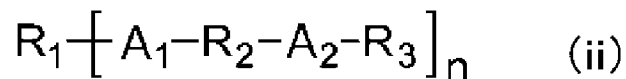
本実施形態の光学材料用重合性組成物の製造方法は、  
 ポリイソシアネート化合物 (i) と、下記一般式 (ii) で表される重合体  
 (ii) と、フォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを、混合  
 する工程 A と、

工程 A で得られた混合液に、ポリチオール化合物 (v) を混合する工程 B  
 と、

工程 B で得られた混合液に、さらに重合触媒 (vi) を混合して光学材料用  
 重合性組成物を得る工程 C と、を含む。

工程 A においては、内部離型剤 (iv) が前記光学材料用重合性組成物中に  
 500～3000 ppm 含まれるように添加され、工程 C においては、重合  
 触媒 (vi) が前記光学材料用重合性組成物中に 120～500 ppm 含まれ  
 るように添加される。

[0015] [化4]



[0016] 一般式 (ii) 中、 $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれ異なるポリマー鎖を表す。 $R_1$  は  $n$  価  
 の有機基であり、 $R_2$  は 2 種類のポリマー鎖を連結する連結基であり、 $R_3$  は  
 有機基である。 $n$  は 1～6 の整数である。

[0017] <工程 A>

本工程においては、ポリイソシアネート化合物 (i) と、下記一般式 (ii)  
 ) で表される重合体 (ii) と、フォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型  
 剤 (iv) とを混合する。

[0018] 内部離型剤 (iv) は、光学材料用重合性組成物中に 500～3000 ppm  
 m、好ましくは 500～1000 ppm 含まれるように添加される。

[0019] 上記の条件で混合することにより、透明性に優れ、微細な凝集物の生成や  
 光学歪みの発生が抑制された、優れたフォトクロミック性能を備える光学材  
 料を得ることができる。

[0020] 混合温度は、本発明の効果の観点から、10～25℃、好ましくは 15～

20℃とすることができる。

混合方法は特に限定されず、従来公知の方法で混合することができ、公知の手段で攪拌する方法等を採用することができる。攪拌回転数は、用いる攪拌手段やスケールにより適宜調整することが好ましいが、100～250rpm程度である。

[0021] 本工程は、ポリイソシアネート化合物(i)と、重合体(ii)と、フォトクロミック化合物(iii)と、内部離型剤(iv)とを混合することができれば、その添加順序は特に限定されず、一括に添加して混合してもよく、任意の順番で添加して混合することもできる。

[0022] 本実施形態においては、本発明の効果の観点から、ポリイソシアネート化合物(i)と、重合体(ii)とを混合し、次いで、得られた混合液に、フォトクロミック化合物(iii)と、内部離型剤(iv)とを混合することが好ましい。ポリイソシアネート化合物(i)と、重合体(ii)とを最初に混合することにより、透明性により優れ、微細な凝集物の生成や光学歪みの発生がさらに抑制される。

[0023] 添加方法は特に限定されず、一括添加、分割添加、連続添加等により添加することができる。本実施形態においては、上記の混合順において、各成分を各々一括添加することが好ましい。

[0024] 混合時間は、特に限定されないが、2時間以下、好ましくは1.5時間以下、より好ましくは1時間以下、特に好ましくは30分以下の時間とすることができる。混合時間の下限値は特に限定されないが、5分以上、好ましくは15分以上である。

なお、混合時間は、全成分が添加された後の時間である。

以下、各成分について説明する。

[0025] [ポリイソシアネート化合物(i)]

本実施形態において、ポリイソシアネート化合物(i)は、イソシアナト基を2個以上有する化合物であり、本発明の効果を得ることができれば特に限定されず様々な化合物を用いることができる。

[0026] 本実施形態におけるポリイソシアネート化合物 (i) としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；

イソホロンジイソシアネート、ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、ビス (イソシアナトシクロヘキシル) メタン、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2, 5-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ-[2. 2. 1]-ヘプタン、2, 6-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ-[2. 2. 1]-ヘプタン、3, 8-ビス (イソシアナトメチル) トリシクロデカン、3, 9-ビス (イソシアナトメチル) トリシクロデカン、4, 8-ビス (イソシアナトメチル) トリシクロデカン、4, 9-ビス (イソシアナトメチル) トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアネート化合物；

トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物；

2, 5-ジイソシアナトチオフェン、2, 5-ビス (イソシアナトメチル) チオフェン、2, 5-ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5-ビス (イソシアナトメチル) テトラヒドロチオフェン、3, 4-ビス (イソシアナトメチル) テトラヒドロチオフェン、2, 5-ジイソシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス (イソシアナトメチル) -1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソシアナト-1, 3-ジチオラン、4, 5-ビス (イソシアナトメチル) -1, 3-ジチオラン等の複素環ポリイソシアネート化合物；等を挙げることができ、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

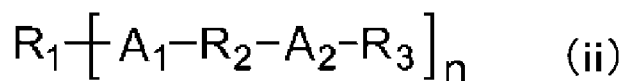
[0027] 本実施形態におけるポリイソシアネート化合物 (i) としては、本発明の

効果の観点から、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアナトシクロヘキシル）メタン、イソホロンジイソシアネート、2，5-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2，2，1]-ヘプタン、2，6-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2，2，1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、およびフェニレンジイソシアネートから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0028] [重合体 (ii) ]

本実施形態の重合体 (ii) は、下記一般式 (ii) で表される。

[0029] [化5]



[0030] 一般式 (ii) 中、 $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれ異なるポリマー鎖を表す。 $R_1$  は  $n$  価の有機基であり、 $R_2$  は2種類のポリマー鎖を連結する連結基であり、 $R_3$  は有機基である。 $n$  は1～6の整数である。

[0031] ポリマー鎖としては、ポリアルキレン鎖、ポリエステル鎖、ポリシロキサン鎖、ポリエチレンイミン鎖、ポリアルキレンオキシド鎖等を挙げることができる。ポリマー鎖としては、ポリアルキレンオキシド鎖が好ましい。

[0032] ポリマー鎖であるポリアルキレン鎖としては、ポリエチレン鎖、ポリプロピレン鎖、ポリスチレン鎖、ポリ（メタ）アクリル酸エステル鎖、ポリ（メタ）アクリル酸鎖、ポリメチレンインダン鎖等を挙げることができる。

[0033] ポリマー鎖であるポリエステル鎖としては、ポリ $\alpha$ -アセトラクトン鎖、ポリ $\beta$ -プロピオラクトン鎖、ポリ $\gamma$ -ブチロラクトン鎖、ポリ $\delta$ -バレロラクトン鎖、ポリ $\epsilon$ -カプロラクトン鎖、ポリ乳酸鎖、ポリグリコール酸鎖、ポリ乳酸グリコール酸共重合体鎖、ポリエチレンテレフタレート鎖等を挙げることができる。

ポリマー鎖であるポリシロキサン鎖としては、ポリジメチルシロキサン鎖、ポリメチルフェニルシロキサン鎖等を挙げることができる。

[0034] ポリマー鎖であるポリエチレンイミン鎖としては、ポリエチレンイミン鎖、ポリプロピオニルアジリジン鎖、ポリアセチルアジリジン鎖、ポリホルミルアジリジン鎖等を挙げることができる。

ポリマー鎖であるポリアルキレンオキシド鎖としては、ポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、ポリブチレングリコール鎖、ポリペンテングリコール鎖、ポリヘキセングリコール鎖、ポリヘプテングリコール鎖等を挙げることができる。また、 $n$ が2以上の場合、複数の $A_1$ 、 $A_2$ はそれぞれ異なるポリアルキレンオキシド鎖を有していてもよい。

[0035]  $R_1$ は1～6価の有機基である。

1価の有機基としては、メトキシ基、エトキシ基、1-プロパノキシ基、2-プロパノキシ基、メトキシエトキシ基などのアルコキシ基、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基などのアルキルチオ基、アセチル基などが挙げられる。

[0036] 2価の有機基としては、エチレングリコレート基、プロピレングリコレート基、ブチレングリコレート基などの2官能アルコキシ基、エタンジチオレート基、プロパンジチオレート基などの2官能チオレート基等が挙げられる。

[0037] 3官能の有機基としては、グリセロレート基、トリオキシエチルアミン基、トリオキシエチル（アルキル）アンモニウム塩などの3官能アルコキシ基等が挙げられる。

[0038] 4官能の有機基としては、エチレンジアミノ基やそのアルキルアンモニウム塩などの4価のアミノ基、テトラオキシエチレンジアミン基、ペンタエリスリトールのオキシ体などの4価のアルコキシ基が挙げられる。

6官能の有機基としては、ジペンタエリスリトールのオキシ体等が挙げられる。

$R_2$ は2種類のポリマー鎖を連結する炭素数1～10の2価の連結基である。

[0039] 2価の連結基としては、エチレングリコール基、プロピレングリコール基

などのエーテル型連結基、 $\beta$ メルカプトプロピオン酸と（メタ）アクリル酸基とのマイケル付加体のようなビスカルボキシレート型の連結基、グリコール酸基のようなエーテルカルボキシレート型連結基などが挙げられ、ブロックコポリマーの合成方法に応じて任意の連結基を用いることができる。

[0040]  $R_3$ は末端官能基であり、重合体 (ii) の分散性に影響を及ぼす。組成物の重合後にナノドメインの分散状態を維持する観点から、 $R_3$ はポリイソシアネート化合物 (i) およびポリチオール化合物 (v) の重合性官能基と反応性を有する重合性有機基が好ましい。

[0041] このような重合性有機基の例としてはヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ジヒドロキシプロピル基のような水酸基を有する有機基；アミノエチル基、アミノプロピル基のようなアミノ基を有する有機基；メルカプトエチル基、メルカプトプロピオン酸基、メルカプトエチルカルボニル基、メルカプトプロピルカルボニル基、チオグリコール酸基のようなメルカプト基を有する有機基；グリシジルエーテル基のようなエポキシ基を有する有機基；チオグリシジルエーテル基のようなチオエポキシ基を有する有機基；グリコール酸エーテルのようなカルボン酸を有する有機基；ビニル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基のような末端に不飽和二重結合を有する有機基；プロパルギル基のような末端に不飽和三重結合を有する有機基等が挙げられる。

なお、 $R_3$ は、ブロックコポリマーの種類によっては、前記重合性官能基と反応性が無くてもよい場合もある。

[0042] 反応性が無い有機基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、プロピオキシメチル基、プロピオキシエチル基、プロピオキシプロピル基、プロピオキシブチル基、ブチロキシメチル基、ブチロキシエチル基、ブチロキシプロピル基、ブチロキシブチル基などが挙げられる。

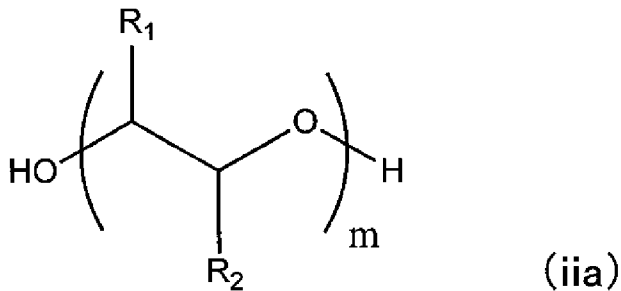
一般式 (ii) で表される重合体 (ii) の具体的な例としては、下記一般式

(ii a) で表される化合物、化合物 (a) ~ (b) 等を挙げることができる。

[0043] (一般式 (ii a) で表される化合物)

本実施形態においては、一般式 (ii) で表される重合体 (ii) として下記一般式 (ii a) で表される化合物を用いることができる。

[0044] [化6]



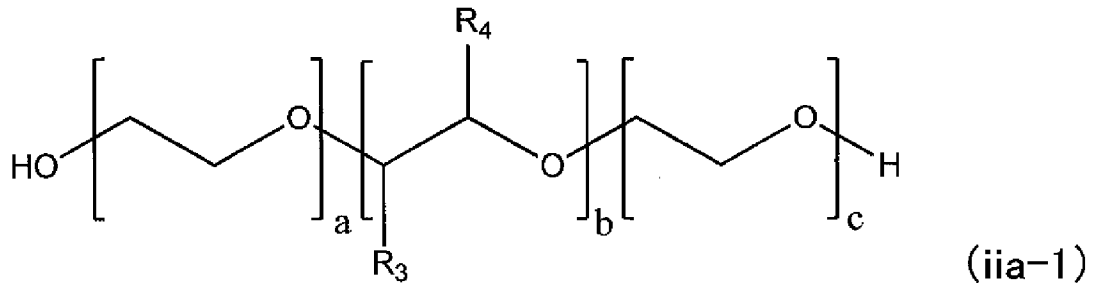
[0045] 一般式 (ii a) 中、 $R_1$  および  $R_2$  は、水素原子あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。複数存在する  $R_1$  同士は同一または相異なってもよく、複数存在する  $R_2$  同士は同一または相異なってもよい。m は 15 以上 500 以下、好ましくは 30 以上 500 以下の整数を示す。

一般式 (ii a) で表される化合物としては、数平均分子量が 150 以上、好ましくは 200 以上のものを用いることができる。

[0046] 一般式 (ii a) で表される化合物としては、具体的に下記一般式 (ii a - 1) で表される化合物を用いることができる。具体的には、一般式 (ii) において、 $R_1$  がアルキレン (C2 ~ C20) グリコレート基であり、 $A_1$  がポリアルキレン (C2 ~ C20) グリコール鎖、 $R_2$  がオキシプロピレン基、 $A_2$  がポリエチレングリコール鎖であり、 $R_3$  がヒドロキシエチレン基、n がプロピレングリコレート基の価数の 2 の場合、当該化合物は下記一般式 (ii a - 1) で表される。

[0047]

[化7]



[0048] 一般式 (ii a-1) 中、 $R_3$  および  $R_4$  は、水素原子あるいは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子である。 $a+c$  は 2 以上 600 以下、好ましくは 2 以上 400 以下の整数であり、 $b$  は 1 以上 300 以下、好ましくは 1 以上 100 以下の整数を表す。複数存在する  $R_3$  および  $R_4$  は、同一でも異なってもよい。

[0049] このような化合物の例としては BASF 社製のプルロニック (Pluronic) シリーズなどが挙げられる。プルロニックに含まれる化合物の構造は非特許文献 1 に示される。

なお、一般式 (ii a) で表される化合物の末端水酸基は、ポリイソシアネート化合物 (i) 等の重合性化合物と反応する場合もある。

[0050] 一般式 (ii a) で表される化合物は、1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

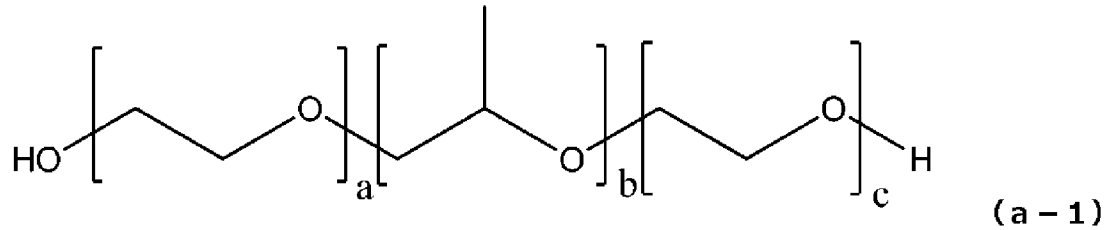
[0051] (化合物 (a) ~ (b))

本実施形態においては、一般式 (ii) で表される重合体 (ii) として化合物 (a) ~ (b) を用いることができる。重合体 (ii) は、以下の化合物 (a) および (b) から選択される 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0052] (a) 二官能ブロックポリオール

一般式 (ii) において、 $R_1$  がプロピレングリコレート基であり、 $A_1$  がポリプロピレングリコール鎖、 $R_2$  がオキシプロピレン基、 $A_2$  がポリエチレングリコール鎖であり、 $R_3$  がヒドロキシエチレン基、 $n$  がプロピレングリコレート基の価数の 2 の場合、当該化合物は下記一般式 (a-1) で表される。

[0053] [化8]

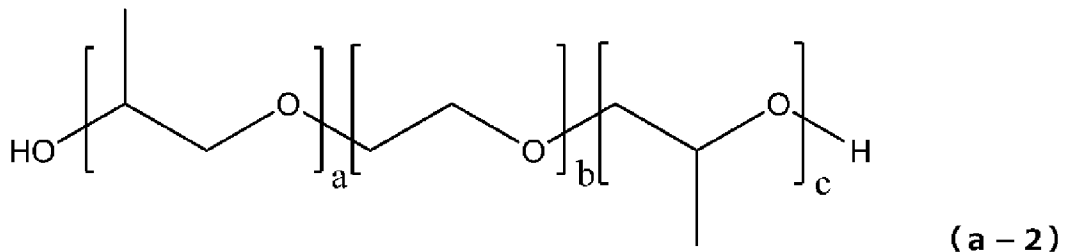


[0054] 一般式 (a-1) 中、a、b、c はそれぞれユニット数を示し、それぞれ独立に 3 以上 300 以下の整数である。

このような化合物の例としては Pluronic シリーズ (BASF 社製) などが挙げられる。

[0055] 類似の化合物として、一般式 (ii) において、 $R_1$  がエチレングリコレート基であり、 $A_1$  がポリエチレングリコール鎖、 $R_2$  がオキシエチレン基、 $A_2$  がポリプロピレングリコール鎖であり、 $R_3$  がヒドロキシプロピレン基、 $n$  がプロピレングリコレート基の価数の 2 の場合、当該化合物は下記一般式 (a-2) で表される。

[0056] [化9]



[0057] 一般式 (a-2) 中、a、b、c はそれぞれユニット数を示し、それぞれ独立に 3 以上 300 以下の整数である。

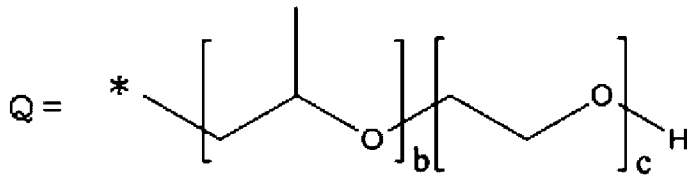
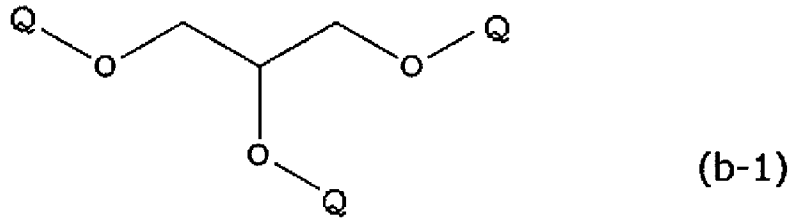
このような化合物の例としては Pluronic R シリーズ (BASF 社製) などが挙げられる。

[0058] (b) 3 官能ブロックポリオール

一般式 (ii) において、 $R_1$  がグリセロレート基であり、 $A_1$  がポリプロピレングリコール鎖、 $R_2$  がオキシプロピレン基、 $A_2$  がポリエチレングリコール鎖であり、 $R_3$  がヒドロキシエチレン基、 $n$  がグリセロール基の価数の 3 の

場合、当該化合物は下記一般式（b-1）で表される。

[0059] [化10]

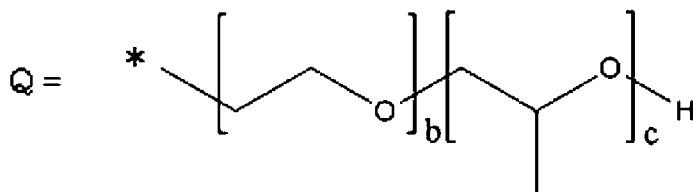
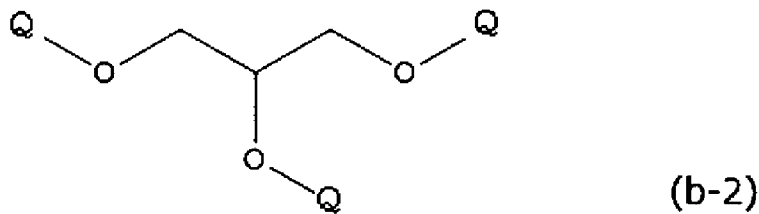


[0060] 一般式（b-1）中、b、cはそれぞれユニット数を示し、それぞれ独立に3以上300以下の整数である。\*は結合手を示す。

このような化合物の例としては、グリセロールポリプロピレンオキシドブロックポリエチレンオキシド（Aldrich社製）などが挙げられる。

また、式中Qにおいて、プロピレンオキシド鎖とエチレンオキシド鎖が入れ替わった下記一般式（b-2）で表される化合物も例として挙げられる。

[0061] [化11]



[0062] 本実施形態においては、重合体として一般式（ii）で表される重合体（ii

) から選択される 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

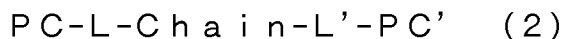
[0063] 本実施形態においては、重合反応性化合物（ポリイソシアネート化合物（i）および後述するポリチオール化合物（v））100重量部に対して、一般式（ii）の重合体（ii）を0.01～50重量部、好ましくは0.05～20重量部、好ましくは0.1～10重量部含むことができる。

[0064] [フォトクロミック化合物（iii）]

フォトクロミック化合物（iii）は特定波長の光照射により、分子構造が可逆的に変化し、それに伴って吸光特性（吸収スペクトル）が変化する。本実施形態で用いるフォトクロミック化合物（iii）としては、特定の波長の光に対して吸光特性（吸収スペクトル）が変化する化合物が挙げられる。

[0065] 本実施形態において、フォトクロミック化合物（iii）としては、特に制限はなく、フォトクロミックレンズに使用しうる従来公知の化合物の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。例えば、スピロピラン系化合物、スピロオキサジン系化合物、フルギド系化合物、ナフトピラン系化合物、ビスイミダゾール化合物等から所望の着色に応じて、1種または2種以上を用いることができる。本実施形態においては、フォトクロミック化合物（iii）としてナフトピラン系化合物を用いることが好ましい。

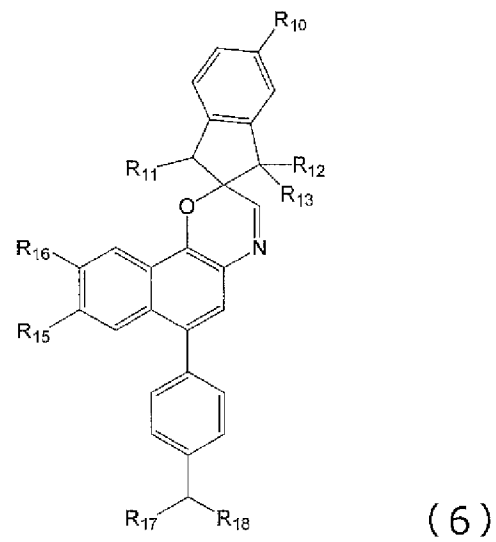
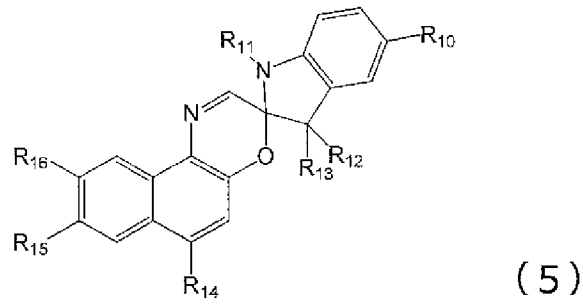
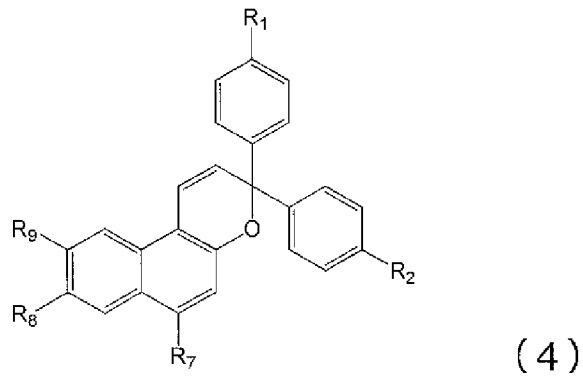
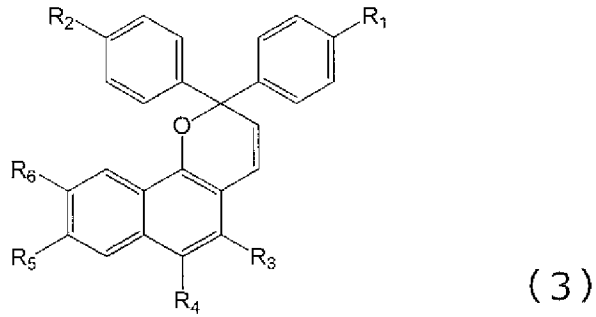
[0066] 本実施形態においては、一般式（1）および一般式（2）から選択される少なくとも1種のフォトクロミック化合物を用いることが好ましい。



PCとPC'は一般式（3）～（6）の化合物から誘導される1価の基を示す。PCとPC'は同一でも異なってもよい。

[0067]

[化12]



[0068] 式(3)～(6)中、 $R_1 \sim R_{18}$ は、水素、ハロゲン原子、カルボキシル基

、アセチル基、ホルミル基、置換されてもよいC1～C20の脂肪族基、置換されてもよいC3～C20の脂環族基、または置換されてもよいC6～C20の芳香族有機基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。これら脂肪族基、脂環族基または芳香族有機基は、酸素原子、窒素原子を含んでもよい。一般式(3)～(6)で表される化合物に含まれる、いずれか1つの基は、2価の有機基であるLまたはL'と結合する。

[0069] 置換されてもよいC1～C20の脂肪族基としては、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルコキシ基、直鎖あるいは分枝鎖状のC2～C10アルケニル基、C1～C10ヒドロキシアルキル基、C1～C10ヒドロキシアルコキシ基、C1～C10アルコキシ基で置換されたC1～C10アルキル基、C1～C10アルコキシ基で置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C5ハロアルキル基、C1～C5ジハロアルキル基、C1～C5トリハロアルキル基、C1～C10アルキルアミノ基、C1～C10アミノアルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C20アルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0070] 置換されてもよいC3～C20の脂環族基として、C3～C20のシクロアルキル基、C6～C20のビスシクロアルキル基等を挙げることができる。

置換されてもよいC6～C20の芳香族有機基としては、フェニル基、C7～C16アルコキシフェニル基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールC1～C5アルキルアミノ基、環状アミノ基、アリールカルボニル基、アロイル基等を挙げることができる。

[0071] R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルコキシ基、C1～C10ヒドロキシアルコキシ基、C1～C10アルコキシ基で置換されたC1～C10アルコキシ基、C1～C5ハロアルキル基、C1～C5ジハロアルキル基、C1～C5トリハロアルキル基、C1～C5アルキルアミノ基等の、置換されてもよいC1～C20の脂肪族基；

フェニル基、C 7～C 16 アルコキシフェニル基、C 1～C 5 ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールC 1～C 5 アルキルアミノ基、環状アミノ基等の、置換されてもよいC 6～C 20の芳香族有機基；等を挙げることができる。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0072] R<sub>3</sub>として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；カルボキシル基；アセチル基；

直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 2～C 10 アルケニル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルコキシ基、C 1～C 10 ヒドロキシアルキル基、C 1～C 10 アルコキシ基で置換されたC 1～C 10 アルキル基、C 1～C 10 アミノアルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 20 アルコキシカルボニル基等の、置換されてもよいC 1～C 20の脂肪族基；

C 3～C 20のシクロアルキル基、C 6～C 20のビスシクロアルキル基等の、置換されてもよいC 3～C 20の脂環族基；

アリールカルボニル基、ホルミル基、アロイル基等の、置換されてもよいC 6～C 20の芳香族有機基；等を挙げることができる。

[0073] R<sub>4</sub>として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；カルボキシル基；アセチル基；ホルミル基；

直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 2～C 10 アルケニル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 10 アルコキシ基、C 1～C 10 ヒドロキシアルキル基、C 1～C 10 アルコキシ基で置換されたC 1～C 10 アルキル基、C 1～C 10 アミノアルキル基、直鎖あるいは分枝鎖状のC 1～C 20 アルコキシカルボニル基等の、置換されてもよいC 1～C 20の脂肪族基；

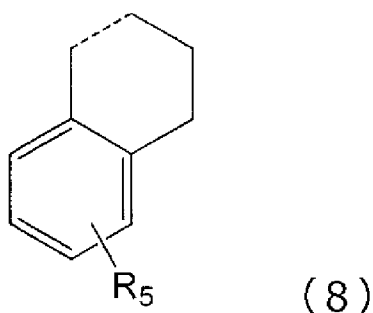
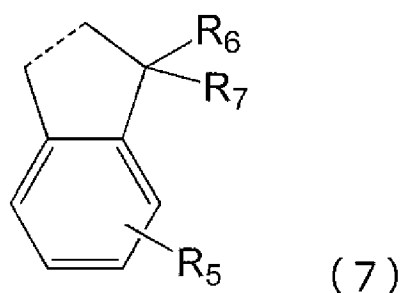
C 3～C 20のシクロアルキル基、C 6～C 20のビスシクロアルキル基等の、置換されてもよいC 3～C 20の脂環族基；

アリールカルボニル基、アロイル基、フェニル基、C 7～C 16 アルコキシ

フェニル基、C1～C10ジアルコキシフェニル基、C1～C10アルキルフェニル基、C1～C10ジアルキルフェニル基等の、置換されてもよいC6～C20の芳香族有機基；等を挙げることができる。

[0074] R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>は互いに結合してもよい。R<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が互いに結合して環構造を形成する場合、一般式(7)または(8)が挙げられる。点線部分がR<sub>3</sub>が結合している炭素原子とR<sub>4</sub>が結合している炭素原子との間の結合を表す。

[0075] [化13]



[0076] R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>は、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>と同様な官能基を示す。複数存在するR<sub>5</sub>～R<sub>7</sub>とは同一でも異なってもよい。

[0077] R<sub>11</sub>として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C20アルキル基、C1～C5ハロアルキル基、C1～C5ジハロアルキル基、C1～C5トリハロアルキル基等の、置換されてもよいC1～C20の脂肪族基；

C3～C20のシクロアルキル基、C6～C20のビスシクロアルキル基、C1～C5アルキル基で置換されたC3～C20シクロアルキル基、C1～C5アルキル基で置換されたC6～C20のビスシクロアルキル基等の、置換さ

れてもよいC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>の脂環族基；

C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル基で置換されたアリール基等の、置換されてもよいC<sub>6</sub>～C<sub>20</sub>の芳香族有機基；等を挙げることができる。

[0078] R<sub>12</sub>とR<sub>13</sub>として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルアルコキシカルボニル基等の、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の脂肪族基；C<sub>5</sub>～C<sub>7</sub>のシクロアルキル基等の、置換されてもよいC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>の脂環族基；等を示す。

[0079] R<sub>17</sub>とR<sub>18</sub>として、好ましくは、水素原子；ハロゲン原子；

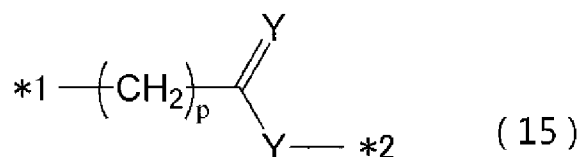
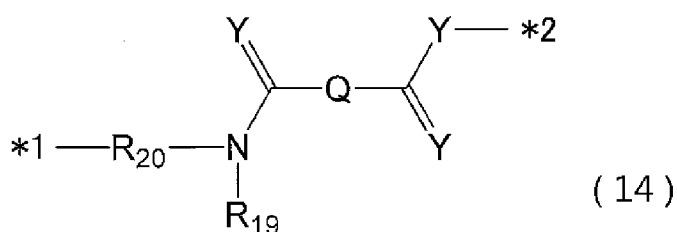
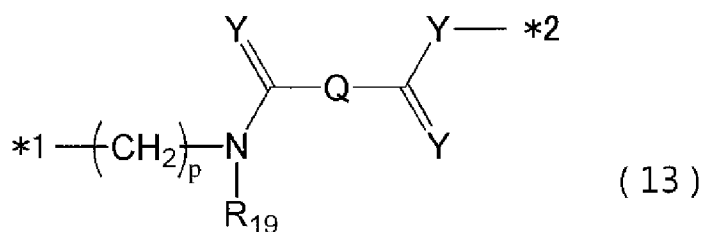
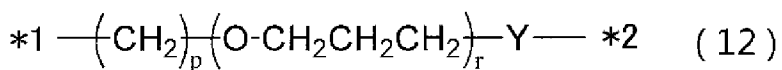
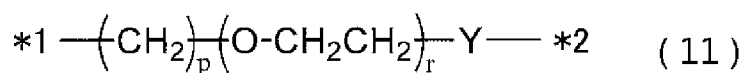
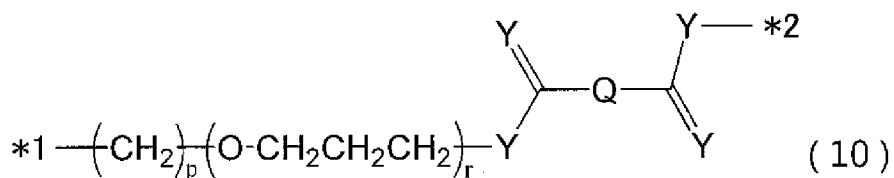
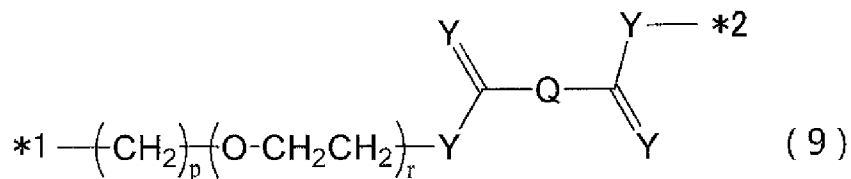
直鎖あるいは分枝鎖状のC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>ヒドロキシアルキル基等の、置換されてもよいC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の脂肪族基；C<sub>5</sub>～C<sub>7</sub>のシクロアルキル基等の、置換されてもよいC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>の脂環族基；等を示す。

[0080] 一般式(1)または(2)のLとL'は、オキシエチレン鎖、オキシプロピレン鎖、(チオ)エステル基、(チオ)アミド基から選択される少なくとも1種の基を含む2価の有機基を示す。

具体的には、LとL'は、一般式(9)～(15)で表される。LとL'は同一でも異なってもよい。

[0081]

[化14]



[0082] 式(9)~(15)中、

Yは、酸素、硫黄を示す。

R<sub>19</sub>は、水素、直鎖あるいは分枝鎖状のC1~C10アルキル基を示す。

R<sub>20</sub>は、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基を示す。

pは、0～15の整数を示し、rは、0～10の整数を示す。

Qは、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキレン基、C1～C10アルケニレン基、1,2-、1,3-、1,4-位の置換アリール基から誘導される2価の基、置換ヘテロアリール基から誘導される2価の基等を示す。

\*1、\*2は結合手を表し、\*1は「Chain」で表される1価または2価の有機基と結合し、\*2はPCまたはPC'で表される1価の有機基と結合する。

[0083] 一般式(1)または(2)の「Chain」は、ポリシロキサン鎖、ポリオキシアルキレン鎖から選択される少なくとも1種の鎖を含む1価または2価の有機基を示す。

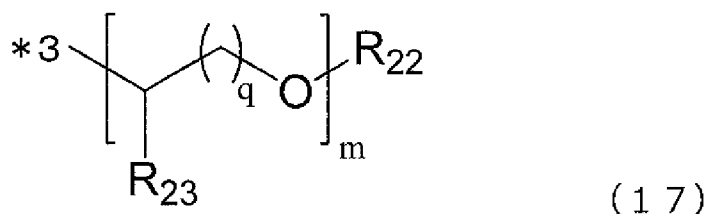
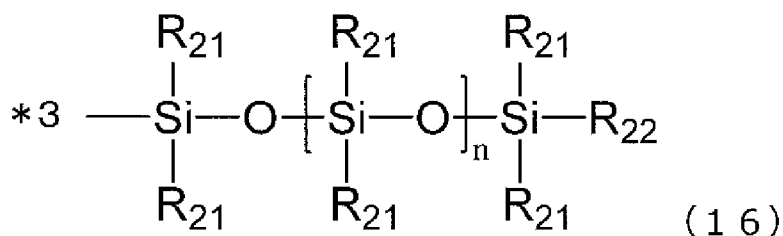
ポリシロキサン鎖としては、ポリジメチルシロキサン鎖、ポリメチルフェニルシロキサン鎖、ポリメチルヒドロシロキサン鎖等が挙げられる。

ポリオキシアルキレン鎖としては、ポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシヘキサメチレン鎖等が挙げられる。

[0084] 具体的には、

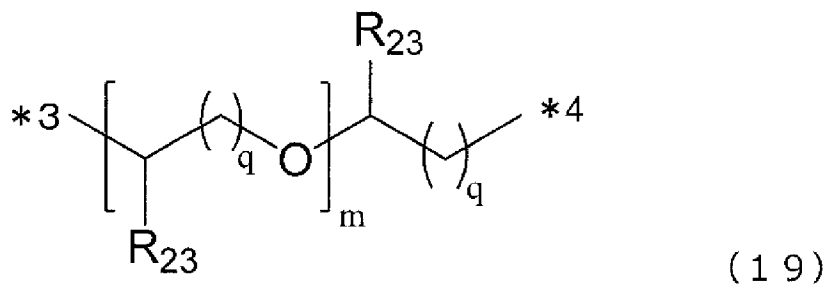
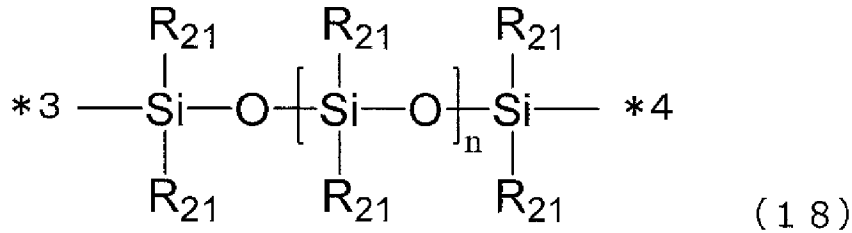
「Chain」は、フォトクロミック化合物が一般式(1)の場合は、一般式(16)または(17)の1価の有機基を示す。

[0085] [化15]



[0086] 「Chain」は、フォトクロミック化合物が一般式(2)の場合、一般式(18)または(19)の2価の有機基を示す。

[0087] [化16]



[0088] 式(16)～(19)中、

R<sub>21</sub>は、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基を示す。

R<sub>22</sub>は、直鎖あるいは分枝鎖状のC1～C10アルキル基を示す。

R<sub>23</sub>は、水素、メチル基、エチル基を示す。

nは4～75の整数を示し、mは1～50の整数を示す。

qは1～3の整数を示す。

\*3、\*4は結合手を表し、\*3はLで表される2価の有機基と結合し、\*4はL'で表される2価の有機基と結合する。

[0089] 本実施形態のフォトクロミック化合物(iii)、WO2009/146509公報、WO2010/20770公報、WO2012/149599公報、WO2012/162725公報に記載の方法により得られる。

[0090] 本実施形態のフォトクロミック(iii)としては、Vivimed社のReversacol Humber Blue(ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))、Reversacol Calder Blue(ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))、R

eversacol Trent Blue(ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))、Reversacol Pennine Green(ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))、Reversacol Heath Green(ポリオキシアルキレン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))、Reversacol Chilli Red(ポリジメチルシロキサン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))、Reversacol Wembley Grey(ポリオキシアルキレン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))、Reversacol Cayenne Red(ポリオキシアルキレン鎖、ナフトピラン系発色団(一般式3))等が挙げられ、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。本実施形態においては、Reversacol Trent Blue、Reversacol Heath Green、Reversacol Chilli Red、Reversacol Wembley Grey、Reversacol Cayenne Redから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0091] 重合体(ii)とフォトクロミック化合物(iii)との重量比は特に限定されるものではないが、重合体(ii)100重量部に対してフォトクロミック化合物(iii)が好ましくは0.01~100重量部、より好ましくは1~10重量部である。

フォトクロミック化合物(iii)は、当該フォトクロミック化合物(iii)とポリイソシアネート化合物(i)とのプレミックスにより添加することもできる。なお、本実施形態におけるポリイソシアネート化合物(i)の使用全量は、プレミックスに用いられるポリイソシアネート化合物(i)の量を含む。

[0092] [内部離型剤(iv)]

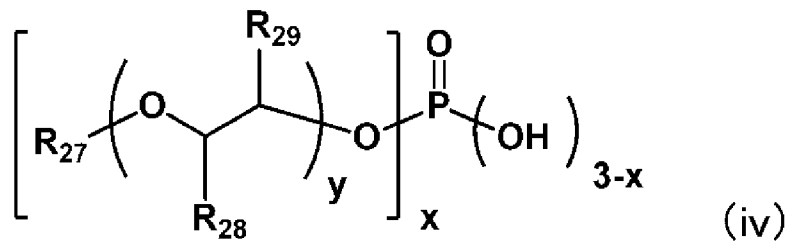
内部離型剤(iv)としては、本発明の効果を得ることができれば特に限定されず様々な化合物を用いることができる。

[0093] 本実施形態においては、内部離型剤(iv)として、酸性リン酸エステルを

用いることができる。酸性リン酸エステルとしては、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルを挙げることができ、それぞれ単独または2種類以上混合して使用することができる。

内部離型剤 (iv) として用いる酸性リン酸エステルは、一般式 (iv) で表すことができる。

[0094] [化17]



[0095] 一般式 (iv) 中、 $x$  は1または2の整数を示し、 $y$  は0~18の整数を示し、 $\text{R}_{27}$  は炭素数1~20のアルキル基を示し、 $\text{R}_{28}$ 、 $\text{R}_{29}$  はそれぞれ独立に水素原子または、メチル基、エチル基を示す。[ ] $x$ 内の炭素数は4から20であることが好ましい。複数存在する $\text{R}_{27}$ 同士、複数存在する $\text{R}_{28}$ 同士、または複数存在する $\text{R}_{29}$ 同士は、同一でも異なってもよい。

[0096] 一般式 (iv) 中の $\text{R}_{27}$ としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラデカ

ン、ヘキサデカン等の直鎖の脂肪族化合物から誘導される有機残基、2-メチルプロパン、2-メチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、3-エチルペンタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルヘキサン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、3-エチルヘプタン、4-エチルヘプタン、4-プロピルヘプタン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、4-メチルオクタン、3-エチルオクタン、4-エチルオクタン、4-プロピルオクタン等の分岐鎖の脂肪族化合物から誘導される有機残基、シクロペンタン、シクロヘキサン、1, 2-ジメチルシクロヘキサン、1, 3-ジメチルシクロヘキサン、1, 4-ジメチルシクロヘキサン等の脂環族化合物から誘導される有機残基等を挙

げることができ、これらから選択される少なくとも一種を用いることができる。なお、これら例示化合物のみに限定されるものではない。酸性リン酸エステルは、少なくとも一種または二種以上の混合物を用いることができる。

[0097] 上記一般式 (iv) において、 $y$  は 0 または 1 が好ましい。

$y$  が 0 の場合、 $R_{27}$  は、炭素数 4 ~ 12 の直鎖または分岐鎖アルキル基が好ましく、炭素数 4 ~ 12 の直鎖アルキル基がさらに好ましい。

$y$  が 1 の場合、 $R_{27}$  は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖アルキル基が好ましく、炭素数 3 ~ 12 の直鎖または分岐鎖アルキル基が好ましい。

酸性リン酸エステルは、これらから選択される一種または二種以上の混合物として用いることができる。

[0098] 酸性リン酸エステルとしては、Zeltec UN (STEPAN社製)、MR用内部離型剤 (三井化学社製)、城北化学工業社製のJPシリーズ、東邦化学工業社製のフォスファノールシリーズ、大八化学工業社製のAP、DPシリーズ等を用いることができ、Zeltec UN (STEPAN社製)、MR用内部離型剤 (三井化学社製)、城北化学工業社製のJPシリーズがより好ましい。

[0099] [その他の成分]

本工程においては、本実施形態における光学材料が長期間外部に曝されても変質しないようにするために、さらに紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤を添加することができる。

[0100] 上記紫外線吸収剤は特に限定はされず、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、プロパンジオック酸エステル系紫外線吸収剤、オキサニリド系紫外線吸収剤等の種々の紫外線吸収剤を用いることができる。

[0101] 本工程においては、後述するように、フォトクロミック化合物 (iii) 以外にも、重合体 (ii) から構成されるミクロ相分離構造体に内包される物質を添加することができる。そのような物質としては、金属微粒子等を挙げるこ

とができる。

ミクロ相分離構造体は、組成物中では凝集し易い物質の分散剤としての効果を発揮することもできる。

[0102] 本工程においては、さらに必要に応じて、赤外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、酸化防止剤、重合禁止剤、調光ではない色素および染料、バインダー、分散剤、消泡剤、レベリング剤、ナノメートルサイズの有機または無機粒子等のさまざまな添加剤を加えても良い。

[0103] <工程B>

工程Bにおいては、工程Aで得られた混合液に、さらにポリチオール化合物(v)を混合する。

[0104] 本工程は、ポリチオール化合物(v)を混合することができれば、その添加方法は特に限定されず、一括添加、分割添加、連続添加等により添加することができる。また、混合方法は特に限定されず、従来公知の方法で混合することができ、公知の手段で攪拌する方法等を採用することができる。

[0105] 本工程において、混合する際の温度は工程Aと同一でも異なってもよく、10～25℃の範囲から適宜選択される。攪拌時間は、ポリチオール化合物(v)が混合されれば特に限定されず、通常、1時間以内である。

[0106] [ポリチオール化合物(v)]

本実施形態において、ポリチオール化合物(v)は、メルカプト基を2個以上有する化合物であり、本発明の効果をj得ることができれば特に限定されず様々な化合物を用いることができる。

[0107] 本実施形態におけるポリチオール化合物(v)としては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメ

チロールプロパントリス（２－メルカプトアセテート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタントリス（２－メルカプトアセテート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（２－メルカプトアセテート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、ビス（メルカプトメチル）スルフィド、ビス（メルカプトメチル）ジスルフィド、ビス（メルカプトエチル）スルフィド、ビス（メルカプトエチル）ジスルフィド、ビス（メルカプトプロピル）スルフィド、ビス（メルカプトメチルチオ）メタン、ビス（２－メルカプトエチルチオ）メタン、ビス（３－メルカプトプロピルチオ）メタン、１，２－ビス（メルカプトメチルチオ）エタン、１，２－ビス（２－メルカプトエチルチオ）エタン、１，２－ビス（３－メルカプトプロピルチオ）エタン、１，２，３－トリリス（メルカプトメチルチオ）プロパン、１，２，３－トリリス（２－メルカプトエチルチオ）プロパン、１，２，３－トリリス（３－メルカプトプロピルチオ）プロパン、４－メルカプトメチル－１，８－ジメルカプト－３，６－ジチアオクタン、５，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，７－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、４，８－ジメルカプトメチル－１，１１－ジメルカプト－３，６，９－トリチアウンデカン、テトラキス（メルカプトメチルチオメチル）メタン、テトラキス（２－メルカプトエチルチオメチル）メタン、テトラキス（３－メルカプトプロピルチオメチル）メタン、ビス（２，３－ジメルカプトプロピル）スルフィド、２，５－ジメルカプトメチル－１，４－ジチアン、２，５－ジメルカプト－１，４－ジチアン、２，５－ジメルカプトメチル－２，５－ジメチル－１，４－ジチアン、及びこれらのチオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス（２－メルカプトアセテート）、ヒドロキシメチルスルフィドビス（３－メルカプトプロピオネート）、ヒドロキシエチルスルフィドビス（２－メルカプトアセテート）、ヒドロキシエチ

ルスルフィドビス (3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス (2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス (3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス (2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス (3-メルカプトプロピネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス (2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス (3-メルカプトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス (2-メルカプトエチルエステル)、1, 1, 3, 3-テトラキス (メルカプトメチルチオ) プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス (メルカプトメチルチオ) エタン、4, 6-ビス (メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアン、トリス (メルカプトメチルチオ) メタン、トリス (メルカプトエチルチオ) メタン等の脂肪族ポリチオール化合物；

1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトエチル) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトエチル) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトエチル) ベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (メルカプトメチレンオキシ) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール等の芳香族ポリチオール化合物；

2-メチルアミノ-4, 6-ジチオール-sym-トリアジン、3, 4-チオフレンジチオール、ピスマチオール、4, 6-ビス (メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアン、2- (2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチ

ル) - 1, 3-ジチエタン等の複素環ポリチオール化合物;等を挙げることができ、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0108] 本実施形態におけるポリチオール化合物(v)としては、本発明の効果の観点から、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、および2-(2, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エチル)-1, 3-ジチエタンから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0109] ポリチオール化合物(v)とポリイソシアネート化合物(i)の使用割合は、特に限定されないが、通常、モル比がSH基/NC O基=0.5以上3.0以下の範囲内、好ましくは0.6以上2.0以下、さらに好ましくは0.8以上1.3以下の範囲内である。使用割合が上記範囲内であると、プラスチックレンズ等の光学材料および透明材料として求められる屈折率、耐熱性等の種々の性能をバランスよく満たすことができる。

[0110] [その他の成分]

本工程においては、ポリチオール化合物(v)以外に、ブルーイング剤等を添加することができる。

[0111] <工程C>

工程Cにおいては、工程Bで得られた混合液に、さらに重合触媒(vi)を混合する。

重合触媒(vi)は、光学材料用重合性組成物中に120~500ppm、

好ましくは150～500 ppm、さらに好ましくは200～500 ppm、より好ましくは200～400 ppm、特に好ましくは200～300 ppm含まれるように添加される。

[0112] 上記の条件で混合することにより、透明性に優れ、微細な凝集物の生成や光学歪みの発生が抑制された、優れたフォトリソミック性能を備える光学材料を得ることができる。

[0113] 重合触媒 (vi) を混合する方法は特に限定されず、従来公知の方法で行うことができ、公知の手段で攪拌する方法等を採用することができる。重合触媒 (vi) は、当該重合触媒 (vi) とポリイソシアネート化合物 (i) とのプレミックスにより添加することが好ましい。なお、本実施形態におけるポリイソシアネート化合物 (i) の使用全量は、プレミックスに用いられるポリイソシアネート化合物 (i) の量を含む。

[0114] 本工程において、混合する際の温度は工程Aと同一でも異なってもよく、10～25℃の範囲から適宜選択される。攪拌時間は、重合触媒 (vi) が混合されれば特に限定されず、通常、1時間以内である。

[0115] [重合触媒 (vi) ]

重合触媒 (vi) は、本発明の効果をj得ることができれば特に限定されず様々な化合物を用いることができる。

[0116] 本実施形態において、重合触媒 (vi) としては、ルイス酸、アミン、3級アミン化合物およびその無機酸塩または有機酸塩、金属化合物、4級アンモニウム塩、または有機スルホン酸等を挙げるjことができる。

[0117] 重合触媒 (vi) として用いられる金属化合物としては、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジラウレート等を挙げるjことができる。

重合触媒 (vi) は、当該重合触媒 (vi) とポリイソシアネート化合物 (i) とのプレミックスにより添加することが好ましい。なお、本実施形態におけるポリイソシアネート化合物 (i) の使用全量は、プレミックスに用いられるポリイソシアネート化合物 (i) の量を含む。

[0118] 上述の工程により得られた本実施形態の光学材料用重合性組成物は、必要に応じて減圧脱泡を行うこともできる。

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、  
ポリイソシアネート化合物 (i) と、  
下記一般式 (ii) で表される重合体 (ii) と、  
フォトクロミック化合物 (iii) と、  
内部離型剤 (iv) と、  
ポリチオール化合物 (v) と、  
重合触媒 (vi) と、を含む。

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、内部離型剤 (iv) を 500～3000 ppm、好ましくは 500～1000 ppm の量で含み、かつ重合触媒 (vi) を 120～500 ppm、好ましくは 150～500 ppm、さらに好ましくは 200～500 ppm、より好ましくは 200～400 ppm、特に好ましくは 200～300 ppm の量で含む。

本実施形態の光学材料用重合性組成物によれば、透明性に優れ、微細な凝集物の生成や光学歪みの発生が抑制された、優れたフォトクロミック性能を備える光学材料を提供することができる。

[0119] <成形体およびその用途>

本実施形態においては、上述の光学材料用重合性組成物を重合させる際のモールド形状を変えることにより種々の形状の成形体およびかかる成形体からなる光学材料を得ることができる。本実施形態の成形体は、所望の形状とし、必要に応じて形成されるコート層や他の部材等を備えることにより、様々な光学材料として用いることができる。

[0120] 本実施形態の硬化体は、重合体 (ii) からなるマイクロ相分離構造体と、フォトクロミック化合物 (iii) と、ポリイソシアネート化合物 (i) およびポリチオール化合物 (v) が重合したチオウレタン樹脂と、を主要な成分として含む。マイクロ相分離構造体としては、重合体 (ii) から構成されるマイクロ相分離構造を備える重合体粒子 (ミセル状粒子) 等が挙げられる。マイクロ相

分離構造体を含む成形体は、フォトクロミック特性、耐熱性および機械物性に優れた光学材料を提供することができる。

なお、フォトクロミック化合物 (iii) の少なくとも一部が重合体 (ii) から構成されるマイクロ相分離構造体に内包されていてもよく、この場合、フォトクロミック特性や機械物性に特に優れる。

[0121] ミクロ相分離構造体である重合体粒子は、その体積50%平均粒子径が1nm以上1000nm以下である。当該構造は透過型電子顕微鏡により確認することができる。

[0122] (マイクロ相分離構造)

マイクロ相分離構造とは以下のように説明される。ブロックコポリマーは共有結合を介してつながった複数の異なるコポリマー部位からなるポリマーである。このコポリマー部位は互いに異なる物性や親和性を有している。たとえば両親媒性のブロックコポリマーに関しては、強力な反発力のためにコポリマー部位はそれぞれ分離する傾向にあり、水と油のように混ざらず、そのため相分離を引き起こす。しかし、それぞれのコポリマー部位が化学的に結合しているために単純に二種類のホモポリマーを混合した場合のように完全に巨視的な相分離は引き起こされない。一方、AとBの異なるコポリマー部位からなるブロックコポリマーのマイクロ相分離においてはコポリマーAに富んだ部位とコポリマーBに富んだ部位のマイクロ集合体を形成する。この結果、ブロックコポリマーの構造に依存して、ナノサイズの球状ポリマーミセルのようないくつかのモルフォロジーが観察されうる。このようなブロックコポリマーのマイクロ相分離の詳細に関しては、例えば参考文献 (Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 5969-5985) 中に述べられている。マイクロ相分離構造を備える重合体粒子のようなマイクロ相分離構造体を含むことで、濁りの少ない透明な硬化体を得ることができる。

[0123] 光学材料としては、プラスチックレンズ、発光ダイオード (LED)、プリズム、光ファイバー、情報記録基板、フィルター等を挙げることができる。特に、プラスチックレンズとして好適である。

以下、本実施形態の成形体からなるプラスチックレンズについて説明する。  
プラスチックレンズは以下のように製造することができる。

[0124] <プラスチックレンズの製造方法>

本実施形態のプラスチックレンズの製造方法は、上述の光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

得られた前記光学材料用重合性組成物を注型重合することによりレンズ基材を形成する工程を含む。

[0125] レンズ基材を形成する工程においては、得られた本実施形態の組成物をガラスモールドとガスケットまたはテープからなるキャビティーに注入し、加熱することにより、重合硬化せしめて、樹脂からなるプラスチックレンズ基材が製造される。当該工程により、重合反応性化合物（ポリイソシアネート化合物（i）およびポリチオール化合物（v））が重合して樹脂を形成するとともに重合体（ii）がマイクロ相分離構造体を形成し、前記樹脂と前記マイクロ相分離構造体とフォトクロミック化合物（iii）とからなるレンズ基材を得ることができる。

加熱によりレンズ基材を製造する場合、対流による重合不均一（脈理）を防止する目的で、加熱は、通常、低温から徐々に昇温して重合される。

[0126] 重合条件については、光学材料用重合性組成物、触媒の種類と使用量、モールドの形状等によって大きく条件が異なるため限定されるものではないが、およそ、 $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で1～50時間かけて行われる。場合によっては、 $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で保持または徐々に昇温して、1～25時間で硬化させることが好ましい。

[0127] モールドから離型して得られたプラスチックレンズ基材は、重合完結化または残留応力による歪を取り除く目的等で、必要に応じて再加熱処理（アニーリング）を行ってもよい。

[0128] こうして得られた樹脂からなるプラスチックレンズ基材は、その表面に、ハードコート、反射防止コート、調光コート、滑り性付与コートまたは滑り性付与処理、および帯電防止コート等の機能性コート層等設けたり、ファッ

ション性付与のための染色処理を行ったり、表面およびエッジの研磨等の処理を行ったり、さらには偏光性を付与する目的で偏光フィルムを内部に入れたり表面に貼り付けたり様々な機能性を付与する加工等を行ってもよい。

[0129] さらにそれら機能性コート層と基材との密着性を向上させる等の目的で、得られた本実施形態の硬化樹脂およびその樹脂からなるプラスチックレンズの表面を、コロナ処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等による酸化処理、火炎処理等の物理的または化学的処理を施すこともできる。

[0130] またこれら処理に替えてあるいはこれら処理に加えて、本実施形態の硬化樹脂およびその樹脂からなるプラスチックレンズの表面と上記の物理的または化学的処理等によって形成された最外層（大気接触面）との間に、プライマー処理、アンダーコート処理、アンカーコート処理等により形成されたプライマー層を設けてもよい。

[0131] 本実施形態の硬化樹脂はプラスチックレンズ以外に応用しても差支えなく、プラスチックレンズ以外の用途を挙げるならば、たとえば、平面モールドを使用してプラスチックレンズと同様に製造されるシートおよびフィルム等が挙げられる。本実施形態の硬化樹脂からなるシートおよびフィルム等は、それらの表面をプラスチックレンズと同様に物理的または化学的に処理されていてもよく、また、前述したプライマー層および物理的または化学的処理等によって形成された機能性の最外層（大気接触面）が積層されていてもよい。

[0132] 本実施形態の硬化樹脂からなるプラスチックレンズは、上述の物理的または化学的処理等によって形成された機能性の最外層（大気接触面）と硬化樹脂表面との間に上記プライマー層を含む積層体であってもよい。

[0133] こうして得られる本実施形態のプラスチックレンズは、メガネレンズ、カメラレンズ、ピックアップレンズ、フルネルレンズ、プリズムレンズ、およびレンチキュラレンズ等様々なレンズ用途に使用できる。それらの中でも特に好ましい用途として、表面が平滑なメガネレンズ、カメラレンズ、および

ピックアップレンズが挙げられる。

- [0134] 同様に得られる本実施形態のシートおよびフィルムは、フラットパネル、スマートフォンパネル等の表示部材、飛散防止フィルム、特定波長カットフィルム、加飾用フィルム等のフィルム部材、建材窓ガラス、車両窓ガラス、鏡等のガラス代替部材等、高い透明性を要求される様々な平面部材用途として使用できる。

### 実施例

- [0135] 以下に、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、硬化樹脂からなる成形体の評価は以下の方法により実施した。

- [0136] ・透明性：成形体の透明度を評価する分析項目として失透度を採用した。失透度は、以下の手順により得た。厚さ9mm、φ75mmの円形平板の成形体に光源（HAYASHI社製Luminar Ace LA-150A）を照射し、濃淡画像装置で測定を行う。捉えた画像を濃淡画像処理により数値化し、失透度を得た。以下の基準で透明性を評価した。

○：失透度が100以下であり透明性に優れる。

×：失透度が100を超え透明性に劣る。

・微細な凝集物（レンズ内部に粒状に存在し光源により確認される不良）：目視にて微細な凝集物の有無を評価した。

・脈理：レンズを超高圧水銀灯（光源型式OPM-252HEG：ウシオ電機社製）で投影し、透過した像を目視にて脈理の有無を評価した。

- [0137] [実施例1]

事前に2,5-ビス（イソシアナトメチル）ビスクロー[2,2,1]-ヘプタンと2,6-ビス（イソシアナトメチル）ビスクロー[2,2,1]-ヘプタンを含む組成物9.8重量部に、フォトクロミック化合物としてVivimed社製Reversacol Wembley Greyを0.035重量部、Vivimed社製Reversacol Heath Greenを0.058重量部、Vivimed社製 Peacock Blue 0.029重量部、およびVivimed社製 Jalapeno Red 0.023重量部、紫外線吸収剤としてHOSTAVIN PR-25を0.0

73重量部を溶解し、マスター液を準備した。2, 5-ビス(イソシアナトメチル)ビスクロー[2. 2. 1]-ヘプタンと2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ビスクロー[2. 2. 1]-ヘプタンを含む組成物30.25重量部に、得られたマスター液10重量部を加えて攪拌し、そこにアデカ社製アデカプルロニックL-64を2.52重量部、酸性リン酸エステルとして城北化学工業社製J P-506Hを0.1重量部、をそれぞれ加えて、15°C~20°Cの間で30min攪拌した(混合工程A)。

混合工程Aで得られた混合液に、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を19.98重量部、4-メルカプトメチルー1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタンを27.25重量部、それぞれ加えて15°C~20°Cの間で15min攪拌した(混合工程B)。

事前に2, 5-ビス(イソシアナトメチル)ビスクロー[2. 2. 1]-ヘプタンと2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ビスクロー[2. 2. 1]-ヘプタンを含む組成物10重量部に、ジメチルチンジクロリドを0.02重量部加え、均一に溶解させて溶液を作成した。この溶液を、混合工程Bで得られた混合液に加えて15°C~20°Cの間で15min攪拌し、重合性組成物を得た(混合工程C)。

その後、重合性組成物を、400Pa以下の減圧環境下・15°C~20°Cの間で1H攪拌・脱気を行った後、1.0 $\mu$ mのPTFEフィルターを使用してろ過を行い、この重合性組成物をガラスモールドへ注型した。重合性組成物を10°C~130°Cの範囲で48時間かけて重合させた後、炉から成形型を取り出し、成形型をはずして、重合して得られた成形体を取り出した。

成形体は無色透明であり、太陽光線下に置くと直ちに発色し、光線を遮断すると消色するという良好な調光性能を有するものであった。さらに、成形体には、微細な凝集物および脈理が確認されなかった。得られた成形体の評価結果を表-1に示す。

#### [0138] [実施例2~6]

工程Aにおいて、攪拌時間、離型剤の種類、離型剤の添加量、工程Cにお

いて重合触媒の添加量を表-1のように適宜変更した以外は、実施例1と同様に重合性組成物および成形体を作成した。

成形体は無色透明であり、太陽光線下に置くと直ちに発色し、光線を遮断すると消色するという良好な調光性能を有するものであった。さらに、成形体には、微細な凝集物および脈理が確認されなかった。得られた成形体の評価結果を表-1に示す。

[0139] [比較例1～6]

工程Aにおいて攪拌時間、離型剤の添加量、工程Cにおいて重合触媒の添加量、さらに重合体(ii)（アデカ社製アデカプルロニックL-64）を添加する工程を表-1のように適宜変更した以外は、実施例1と同様に重合性組成物および成形体を作成した。

成形体は、太陽光線下に置くと直ちに発色し、光線を遮断すると消色するという良好な調光性能を有するものであった。しかしながら、成形体は透明性に劣り、微細な凝集物および脈理が確認された。得られた成形体の評価結果を表-1に示す。

[0140]

[表1]

表-1	工程A		工程C 触媒量 [ppm]	重合体(ii) の添加工程	レンズ透明性	微細な 凝集物	脈理
	攪拌時間 [H]	離型剤の 種類					
実施例1	0.5	離型剤1	200	A	○	無し	無し
実施例2	0.5	離型剤1	400	A	○	無し	無し
実施例3	2	離型剤1	400	A	○	無し	無し
実施例4	2	離型剤1	500	A	○	無し	無し
実施例5	2	離型剤1	200	A	○	無し	無し
実施例6	0.5	離型剤2	200	A	○	無し	無し
比較例1	0.5	離型剤1	400	B	×	有り	有り
比較例2	0.5	離型剤1	400	C	×	有り	有り
比較例3	0.5	離型剤1	400	A	×	有り	有り
比較例4	0.5	離型剤1	400	A	×	有り	有り
比較例5	0.5	離型剤1	100	A	×	有り	無し
比較例6	0.5	離型剤1	600	A	○	有り	有り

離型剤1:城北化学工業社製 JP-506H  
離型剤2:Stepan社製 ZelecUN

[0141] この出願は、2019年1月30日に出願された日本出願特願2019-013922号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

## 請求の範囲

[請求項1] ポリイソシアネート化合物 (i) と、下記一般式 (ii) で表される重合体 (ii) と、フォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを混合する工程 A と、

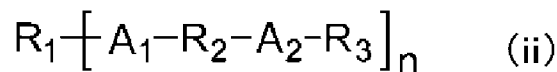
工程 A で得られた混合液に、ポリチオール化合物 (v) を混合する工程 B と、

工程 B で得られた混合液に、さらに重合触媒 (vi) を混合して光学材料用重合性組成物を得る工程 C と、  
を含み、

工程 A において、内部離型剤 (iv) が前記光学材料用重合性組成物中に 500～3000 ppm 含まれるように添加され、

工程 C において、重合触媒 (vi) が前記光学材料用重合性組成物中に 120～500 ppm 含まれるように添加される、光学材料用重合性組成物の製造方法。

[化1]



(一般式 (ii) 中、 $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれ異なるポリマー鎖を表す。 $R_1$  は  $n$  価の有機基であり、 $R_2$  は 2 種類のポリマー鎖を連結する連結基であり、 $R_3$  は有機基である。 $n$  は 1～6 の整数である。)

[請求項2] 工程 A において、ポリイソシアネート化合物 (i) と、重合体 (ii) と、フォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを 2 時間以下の時間で混合する、請求項 1 に記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[請求項3] 工程 C において、重合触媒 (vi) が前記光学材料用重合性組成物中に 200～500 ppm 含まれるように添加される、請求項 1 または 2 に記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[請求項4] 工程 A は、

ポリイソシアネート化合物 (i) と、重合体 (ii) とを混合し、次いでフォトクロミック化合物 (iii) と、内部離型剤 (iv) とを混合する工程を含む、請求項 1～3 のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

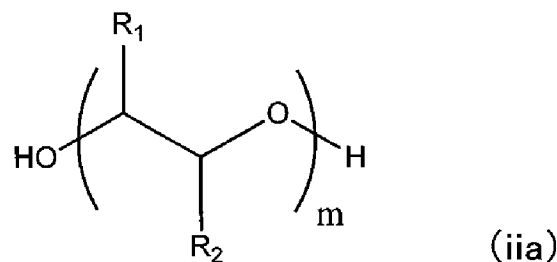
[請求項5] 工程 A の混合温度は 10～25℃である、請求項 1～4 のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[請求項6] フォトクロミック化合物 (iii) がナフトピラン系化合物である、請求項 1～5 のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[請求項7] ポリイソシアネート化合物 (i) は、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアナトメチル)ピシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、2,6-ビス(イソシアナトメチル)ピシクロ-[2,2,1]-ヘプタン、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、およびフェニレンジイソシアネートから選択される少なくとも1種である、請求項 1～6 のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[請求項8] 重合体 (ii) は、下記一般式 (iia) で表される化合物である、請求項 1～7 のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

[化2]



(一般式 (iia) 中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、水素原子あるいは炭素数1～18のアルキル基を表し、少なくともどちらか一方は水素原子であ

る。複数存在する  $R_1$  同士は同一または相異なってもよく、複数存在する  $R_2$  同士は同一または相異なってもよい。  $m$  は 15 以上 500 以下の整数を示す。）

## [請求項9]

ポリチオール化合物 (v) は、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、ビス (メルカプトエチル) スルフィド、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、1, 1, 3, 3-テトラキス (メルカプトメチルチオ) プロパン、4, 6-ビス (メルカプトメチルチオ) -1, 3-ジチアン、および 2-(2, 2-ビス (メルカプトメチルチオ) エチル) -1, 3-ジチエタンから選択される少なくとも 1 種である、請求項 1~8 のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の製造方法。

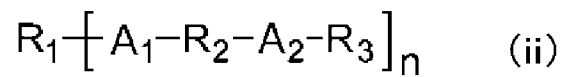
## [請求項10]

請求項 1~9 のいずれかに記載の製造方法に記載の工程と、  
得られた前記光学材料用重合性組成物を注型重合することによりレンズ基材を形成する工程を含む、プラスチックレンズの製造方法。

## [請求項11]

ポリイソシアネート化合物 (i) と、  
下記一般式 (ii) で表される重合体 (ii) と、  
フォトクロミック化合物 (iii) と、  
内部離型剤 (iv) と、  
ポリチオール化合物 (v) と、  
重合触媒 (vi) と、を含み、  
内部離型剤 (iv) を 500~3000 ppm、重合触媒 (vi) を 120~500 ppm の量で含む、光学材料用重合性組成物。

[化3]



(一般式 (ii) 中、 $A_1$ 、 $A_2$ はそれぞれ異なるポリマー鎖を表す。  
 $R_1$ は $n$ 価の有機基であり、 $R_2$ は2種類のポリマー鎖を連結する連結基であり、 $R_3$ は有機基である。 $n$ は1～6の整数である。)

[請求項12] 内部離型剤 (iv) は、酸性リン酸エステルを含む、請求項11に記載の光学材料用重合性組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2020/003203

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>                  C09K 9/02 (2006.01)n; G02C 7/02 (2006.01)i; G02C 7/10 (2006.01)i; G02B 1/04 (2006.01)i; C08G 18/38 (2006.01)i; C08G 18/48 (2006.01)i; G02B 5/23 (2006.01)i                  FI: C08G18/38 076; C08G18/38 055; C08G18/48; G02C7/10; G02C7/02; G02B1/04; G02B5/23; C09K9/02                  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b>                  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)                  C09K9/02; G02C7/02; G02C7/10; G02B1/04; C08G18/38; C08G18/48; G02B5/23                  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched                  Published examined utility model applications of Japan 1922-1996                  Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020                  Registered utility model specifications of Japan 1996-2020                  Published registered utility model applications of Japan 1994-2020                  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                  CAPLUS/REGISTRY (STN)</p>																	
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2019/009230 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 10.01.2019 (2019-01-10) entire text</td> <td align="center">1-12</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2016/143910 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 15.09.2016 (2016-09-15) entire text</td> <td align="center">1-12</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2017/047744 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 23.03.2017 (2017-03-23) entire text</td> <td align="center">1-12</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2017/047745 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 23.03.2017 (2017-03-23) entire text</td> <td align="center">1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2019/009230 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 10.01.2019 (2019-01-10) entire text	1-12	A	WO 2016/143910 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 15.09.2016 (2016-09-15) entire text	1-12	A	WO 2017/047744 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 23.03.2017 (2017-03-23) entire text	1-12	A	WO 2017/047745 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 23.03.2017 (2017-03-23) entire text	1-12
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	WO 2019/009230 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 10.01.2019 (2019-01-10) entire text	1-12															
A	WO 2016/143910 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 15.09.2016 (2016-09-15) entire text	1-12															
A	WO 2017/047744 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 23.03.2017 (2017-03-23) entire text	1-12															
A	WO 2017/047745 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 23.03.2017 (2017-03-23) entire text	1-12															
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* 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                  "I" 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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>																	
Date of the actual completion of the international search 02 April 2020 (02.04.2020)		Date of mailing of the international search report 14 April 2020 (14.04.2020)															
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003203

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 2018-021161 A (TOKUYAMA CORPORATION) 08.02.2018 (2018-02-08) entire text	1-12
A	WO 2018/124063 A1 (ITOH OPTICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 05.07.2018 (2018-07-05) entire text	1-12
P, A	JP 2019-215450 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 19.12.2019 (2019-12-19) entire text	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003203

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/009230 A1	10 Jan. 2019	(Family: none)	
WO 2016/143910 A1	15 Sep. 2016	US 2018/0030341 A1 entire text EP 3269774 A1 CN 107207851 A KR 10-2017-0126864 A	
WO 2017/047744 A1	23 Mar. 2017	US 2018/0258212 A1 entire text EP 3351573 A1 CN 108026241 A KR 10-2018-0041710 A	
WO 2017/047745 A1	23 Mar. 2017	US 2019/0048122 A1 1-12 EP 3351574 A1 CN 108026240 A KR 10-2018-0041180 A	
JP 2018-021161 A	08 Feb. 2018	(Family: none)	
WO 2018/124063 A1	05 Jul. 2018	WO 2018/123077 A1 entire text	
JP 2019-215450 A	19 Dec. 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C09K 9/02(2006.01)n; G02C 7/02(2006.01)i; G02C 7/10(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i;                  C08G 18/38(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i; G02B 5/23(2006.01)i                  FI: C08G18/38 076; C08G18/38 055; C08G18/48; G02C7/10; G02C7/02; G02B1/04; G02B5/23; C09K9/02</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C09K9/02; G02C7/02; G02C7/10; G02B1/04; C08G18/38; C08G18/48; G02B5/23</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>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)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/009230 A1 (三井化学株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2016/143910 A1 (株式会社トクヤマ) 15.09.2016 (2016 - 09 - 15) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/047744 A1 (三井化学株式会社) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/047745 A1 (三井化学株式会社) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018-021161 A (株式会社トクヤマ) 08.02.2018 (2018 - 02 - 08) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/124063 A1 (伊藤光学工業株式会社) 05.07.2018 (2018 - 07 - 05) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>JP 2019-215450 A (三井化学株式会社) 19.12.2019 (2019 - 12 - 19) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			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 2019/009230 A1 (三井化学株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10) 全文	1-12	A	WO 2016/143910 A1 (株式会社トクヤマ) 15.09.2016 (2016 - 09 - 15) 全文	1-12	A	WO 2017/047744 A1 (三井化学株式会社) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 全文	1-12	A	WO 2017/047745 A1 (三井化学株式会社) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 全文	1-12	A	JP 2018-021161 A (株式会社トクヤマ) 08.02.2018 (2018 - 02 - 08) 全文	1-12	A	WO 2018/124063 A1 (伊藤光学工業株式会社) 05.07.2018 (2018 - 07 - 05) 全文	1-12	P, A	JP 2019-215450 A (三井化学株式会社) 19.12.2019 (2019 - 12 - 19) 全文	1-12
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 2019/009230 A1 (三井化学株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10) 全文	1-12																								
A	WO 2016/143910 A1 (株式会社トクヤマ) 15.09.2016 (2016 - 09 - 15) 全文	1-12																								
A	WO 2017/047744 A1 (三井化学株式会社) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 全文	1-12																								
A	WO 2017/047745 A1 (三井化学株式会社) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 全文	1-12																								
A	JP 2018-021161 A (株式会社トクヤマ) 08.02.2018 (2018 - 02 - 08) 全文	1-12																								
A	WO 2018/124063 A1 (伊藤光学工業株式会社) 05.07.2018 (2018 - 07 - 05) 全文	1-12																								
P, A	JP 2019-215450 A (三井化学株式会社) 19.12.2019 (2019 - 12 - 19) 全文	1-12																								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																										
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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													
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																									
“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	“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																									
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																									
“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																										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.04.2020</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.04.2020</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)                  〒100-8915                  日本国                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>工藤 友紀 4J 1153</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003203

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/009230 A1	10.01.2019	(ファミリーなし)	
WO 2016/143910 A1	15.09.2016	US 2018/0030341 A1 全文 EP 3269774 A1 CN 107207851 A KR 10-2017-0126864 A	
WO 2017/047744 A1	23.03.2017	US 2018/0258212 A1 全文 EP 3351573 A1 CN 108026241 A KR 10-2018-0041710 A	
WO 2017/047745 A1	23.03.2017	US 2019/0048122 A1 1-12 EP 3351574 A1 CN 108026240 A KR 10-2018-0041180 A	
JP 2018-021161 A	08.02.2018	(ファミリーなし)	
WO 2018/124063 A1	05.07.2018	WO 2018/123077 A1 全文	
JP 2019-215450 A	19.12.2019	(ファミリーなし)	