

(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
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/115648 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/48 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01) G02C 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052874
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 2 日(02.02.2015)
- (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 2014-018928 2014 年 2 月 3 日(03.02.2014) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 門脇 慎一郎(KADOWAKI Shinichiro); 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 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 五反田 T Gビル 9 階 Tokyo (JP).

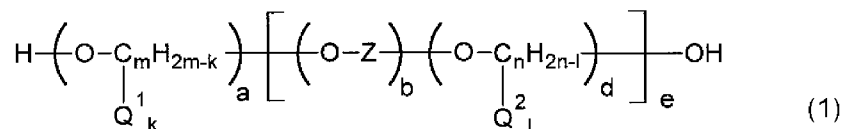
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYMERIZABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MATERIAL, AND OPTICAL MATERIAL AND PLASTIC LENS OBTAINED FROM SAID COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光学材料用重合性組成物、当該組成物から得られる光学材料およびプラスチックレンズ



(57) Abstract: This polymerizable composition for optical material contains: (A) a polyisocyanate compound; (B) a polyol compound represented by general formula (1) and having a number average molecular weight of at least 100; (C) an activated hydrogen compound having two or more functional groups (excluding compound (B)); and (D) a photochromic compound.

(57) 要約: 本発明の光学材料用重合性組成物は、(A) ポリイソシアネート化合物と、(B) 下記一般式(1)で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、(C) 二官能以上の活性水素化合物(ただし、前記化合物(B)を除く)と、(D) フォトクロミック化合物と、を含む、光学材料用重合性組成物。

WO 2015/115648 A1

明 細 書

発明の名称：

光学材料用重合性組成物、当該組成物から得られる光学材料およびプラスチックレンズ

技術分野

[0001] 本発明は、フォトクロミック化合物を含む光学材料用重合性組成物、当該組成物から得られる光学材料およびプラスチックレンズに関する。

背景技術

[0002] プラスチックレンズは、無機レンズに比べ、軽量で割れ難いことから、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。近年では、フォトクロミック性能を有するプラスチックレンズの開発が進められている。

またその中でもポリ（チオ）ウレタンから得られるレンズは、高屈折率であり、また強度などの物性に優れている点から、注目されている。

[0003] 特許文献1には、所定のフォトクロミック化合物と、ジ（メタ）アクリレート化合物とを含む組成物からなる、レンズが記載されている。0009段落には、屈折率の高いウレタン樹脂やチオウレタン樹脂を用いた場合、モノマーの段階で樹脂原料であるイソシアネートがフォトクロミック化合物と反応し、全くフォトクロミック性能を呈しなくなると記載されている。

[0004] 特許文献2には、クロメン骨格を有するフォトクロミック化合物とフェノール化合物を含む組成物からなるコーティング層を、チオウレタン系プラスチックレンズの表面に設けたレンズが開示されている。

[0005] 特許文献3には、チオウレタン樹脂からなるレンズ基材と、該基材上に、フォトクロミック化合物とラジカル重合性単量体とを含む溶液を塗布することで形成されたフォトクロミック膜とを有するフォトクロミックレンズが開示されている。特許文献4には、フォトクロミック特性を有する化合物が開示されている。

[0006] 特許文献5には、脂肪族イソシアネート化合物および脂環族イソシアネート化合物から選択される1種以上のイソシアネート化合物と、二官能以上の活性水素化合物と、フォトクロミック化合物と、を含む、光学材料用重合性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平8－272036号公報
特許文献2：特開2005－23238号公報
特許文献3：特開2008－30439号公報
特許文献4：特開2011－144181号公報
特許文献5：国際公開2014／002844号パンフレット
特許文献6：米国特許6506538号
特許文献7：特開2005－305306号公報
特許文献8：国際公開2005／087829号パンフレット
特許文献9：国際公開2006／109765号パンフレット
特許文献10：国際公開2007／020817号パンフレット
特許文献11：国際公開2007／020818号パンフレット
特許文献12：国際公開2014／002844号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ポリ（チオ）ウレタンからなるフォトクロミック性能を有する光学材料を得ようとしても、特許文献1の0009段落に記載されているように、フォトクロミック化合物が、モノマーであるイソシアネートと反応し、全くフォトクロミック性能を呈しないという問題があった。

また、特許文献5には、特定のポリイソシネート化合物を用いたポリ（チオ）ウレタン系の光学材料用組成物によれば、得られる光学材料にフォトクロミック性能が付与されることが記載されている。しかし、サングラスのよ

うな遮光を主目的とするような用途には光線透過率の変化量という点で、更なる改善の余地があった。

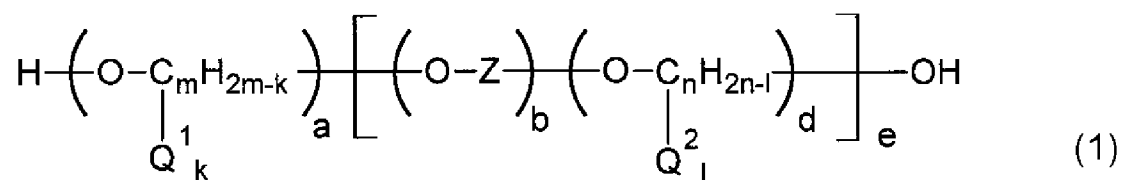
課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下に示すことができる。

[1] (A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式 (1)

[化1]



(式 (1) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 a は 0 以上の数値を示し、 b は 0 以上の数値を示し、 d は 0 以上の数値を示し、 e は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の 2 価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が 100 以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物 (ただし、前記化合物 (B) を除く) と、

(D) フォトクロミック化合物と、

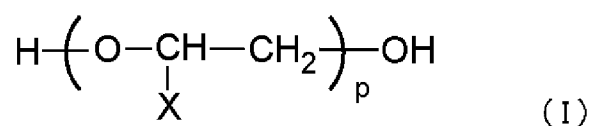
を含む、光学材料用重合性組成物。

[2] ポリイソシアネート化合物 (A) が、ヘキサ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、キシリレンジイソシアネート、イソホロレ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、ジシクロヘキシルメタ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、フェニレンジイソシアネート、およびジフェニルメタンジイソシアネートよりなる群から選択される1種以上である、[1]に記載の光学材料用重合性組成物。

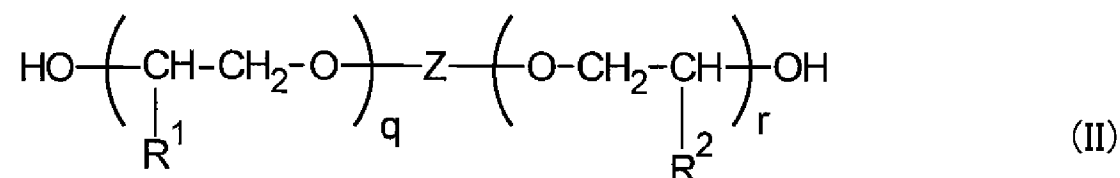
[3] ポリオール化合物(B)は、数平均分子量が100以上であり、下記一般式(I)～下記一般式(IV)で表される化合物から選択される1種以上の化合物である、[1]または[2]に記載の光学材料用重合性組成物；

[化2]



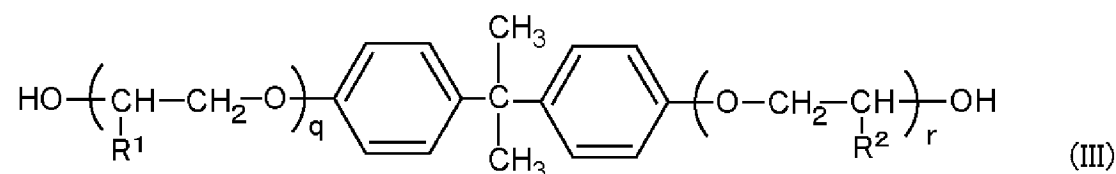
(式(I)中、pは4～100の数値を示し、Xは水素原子またはメチル基を示し、複数存在するXは同一でも異なってもよい。)

[化3]



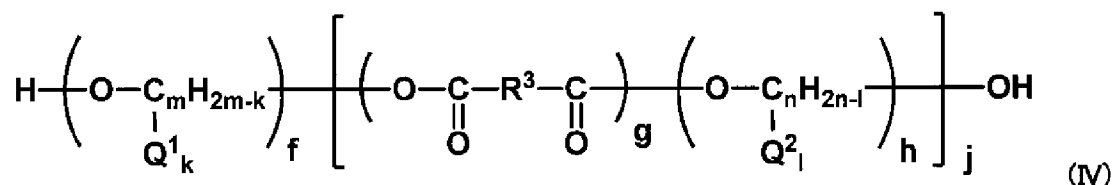
(式(II)中、q、rは、同一でも異なってもよく、それぞれ1以上の数値を示し、かつqとrの合計は2～100の数値を示す。R¹およびR²は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在するR¹またはR²は、それぞれ同一でも異なってもよい。Zは、置換または無置換の2価の芳香族基、置換または無置換の炭素数1～20の芳香族基を含んでも良い2価の脂肪族基を示す。)

[化4]



(式 (III) 中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 以上の数値を示し、かつ q と r の合計は 2 ～ 100 の数値を示す。 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[化5]



(式 (IV) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 f は 0 以上の数値を示し、 g は 1 以上の数値を示し、 h は 1 以上の数値を示し、 j は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 ～ 20 の直鎖または分岐アルキレン基、または、炭素数 1 ～ 10 の直鎖または分岐アルキル基を置換基として有していても良いフェニレン基を示し、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。)

[4] ポリオール化合物 (B) が一般式 (I)、一般式 (III) または一般式 (IV) で表される化合物である、[3] に記載の光学材料用重合性組成物。

[5] 前記一般式 (I) で表される化合物がポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、[3] または [4] に記載の光学材料用重合性組成物。

[6] 前記一般式 (I) で表される化合物の数平均分子量が 200 ～ 4000 である、[3] ～ [5] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[7] 前記一般式 (I) で表される化合物の数平均分子量が 300 ～ 3000 である、[3] ～ [5] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[8] 前記一般式 (II) で表される化合物の数平均分子量が 4 0 0 ~ 2 0 0 0 である、[3] または [4] に記載の光学材料用重合性組成物。

[9] 前記一般式 (III) で表される化合物の数平均分子量が 4 0 0 ~ 2 0 0 0 である、[3] または [4] に記載の光学材料用重合性組成物。

[1 0] 前記一般式 (IV) で表される化合物の数平均分子量が 6 0 0 ~ 3 0 0 0 である、[3] または [4] に記載の光学材料用重合性組成物。

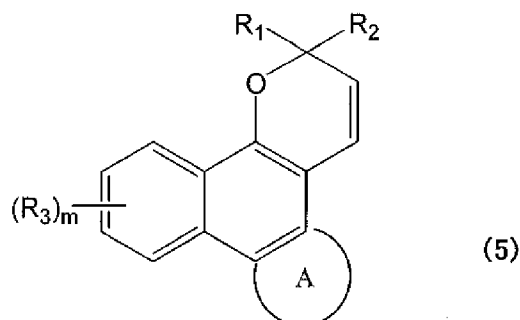
[1 1] 活性水素化合物 (C) が、ポリオール化合物、ポリチオール化合物およびヒドロキシ基を有するチオール化合物よりなる群から選択される 1 種以上である、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[1 2] 活性水素化合物 (C) が三官能以上の活性水素化合物である、[1] ~ [1 1] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[1 3] 活性水素化合物 (C) が、グリセリン、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)、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、1, 1, 3, 3-テトラキス (メルカプトメチルチオ) プロパン、および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) よりなる群から選択される 1 種以上である、[1] ~ [1 2] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[1 4] フォトクロミック化合物 (D) は、下記一般式 (5) で表される、[1] ~ [1 3] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物；

[化6]



(式中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、独立して、水素；炭素数1～12の直鎖または分岐アルキル基；炭素数3～12のシクロアルキル基；置換または無置換である、炭素数6～24のアリール基または炭素数4～24のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数2～12の直鎖または分岐のアルケニル基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N(R)_2$ 基（ R が炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基である。 R が2つ存在する場合、2つの R は同一でも異なってもよい。））、およびメタクリロイル基またはアクリロイル基から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；アルキルまたはヘテロアルキル基（炭素数1～4の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）を表し、

R_3 は同一でも異なってもよく、独立して、ハロゲン原子；炭素数1～12の直鎖または分岐アルキル基；炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルコキシ基；

少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 3 ～ 12 のハロシクロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐ハロアルコキシ基；

置換または無置換である、炭素数 6 ～ 24 のアリール基または炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖または分岐のアルケニル基、およびアミノ基、から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；

アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）；
置換または無置換のフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐アルキル基またはアルコキシ基から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；

$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、または $-\text{CONHR}$

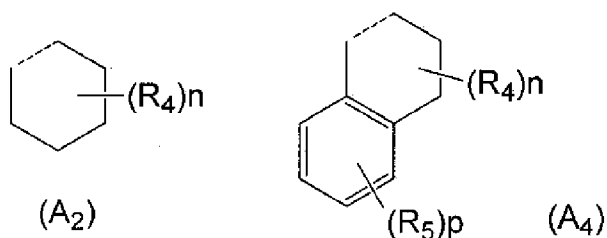
（R が、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基である。）；

$-\text{OCOR}_8$ または $-\text{COOR}_8$ （ここで、 R_8 が、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基、または炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、または R_1 、 R_2 において、置換アリールまたは置換ヘテロアリール基の置換基の少なくとも 1 つにより置換されているフェニル基または無置換のフェニル基である。）；
を表し、

m が 0 から 4 までの整数であり；

Aが、下記式 (A₂) または式 (A₄)

[化7]



のアネル化環を表し、これらのアネル化環において、

点線が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素C₅炭素C₆結合を表し；

アネル化環 (A₄) の α 結合が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素C₅または炭素C₆に結合されることができ；

R₄が、同じかまたは異なり、独立して、OH、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を表し、もしくは2つのR₄がカルボニル (CO) を形成し；

R₅が、ハロゲン；

炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基；

少なくとも1つのハロゲン原子により置換された、炭素数1～6の直鎖または分枝のハロアルキル基；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数1～6の直鎖または分枝のアルコキシ基；

置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式 (5) のR₁、R₂基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、R₁、R₂基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。）；
-NH₂、-NHR

（ここで、Rが、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。）；
置換または無置換であるフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、少なくとも炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を有する。）；

—COR₉、—COOR₉または—CONHR₉基（ここで、R₉が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式（5）のR₁、R₂基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、R₁、R₂基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。））；

Aが（A₄）を示す場合、nが0から2までの整数であり、pが0から4までの整数であり、Aが（A₂）を示す場合、nが0から2までの整数である。）

。

〔15〕 ポリイソシアネート化合物（A）に対するポリオール化合物（B）の官能基当量比（B/A）が0.02～0.6、ポリイソシアネート化合物（A）に対する活性水素化合物（C）の官能基当量比（C/A）が0.4～0.98である、〔1～14のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物

。

〔16〕 〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の硬化物からなる成形体。

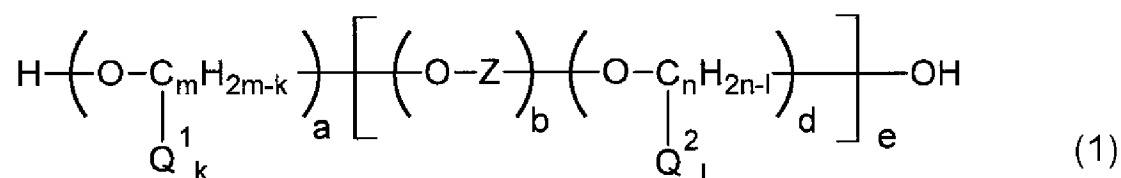
〔17〕 〔16〕に記載の成形体からなる光学材料。

〔18〕 〔16〕に記載の成形体からなるプラスチックレンズ。

〔19〕 （A）ポリイソシアネート化合物と、

（B）下記一般式（1）

〔化8〕



（式（1）中、mは1～20の数値を示し、kは0～2mを示し、nは1～20の数値を示し、lは0～2nを示し、aは0以上の数値を示し、bは0以上の数値を示し、dは0以上の数値を示し、eは1以上の数値を示す。Q¹は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在するQ¹は同一

でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物（ただし、前記化合物(B)を除く）と

、

(D) フォトクロミック化合物と、を混合して、光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

前記光学材料用重合性組成物を鋳型内に注型重合することによりレンズ基材を形成する工程と、

を含む、プラスチックレンズの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明の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。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の光学材料用重合性組成物を、以下の実施の形態に基づいて説明する。

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、

(A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式(1)で表され、数平均分子量が100以上であるポリオール化合物と、

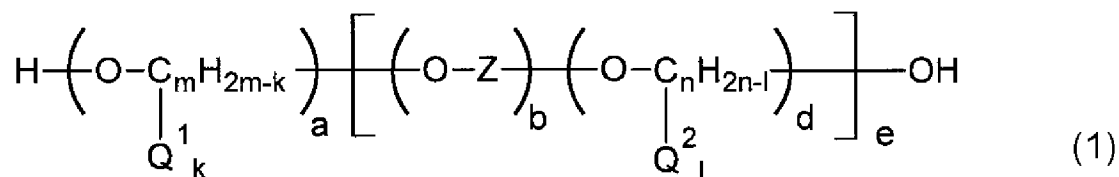
(C) 二官能以上の活性水素化合物（ただし、前記化合物(B)を除く）と

、

(D) フォトクロミック化合物と、

を含む。

[化9]



(式(1)中、 m は1～20の数値を示し、 k は0～ $2m$ を示し、 n は1～20の数値を示し、 l は0～ $2n$ を示し、 a は0以上の数値を示し、 b は0以上を示し、 d は0以上の数値を示し、 e は1以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでもよい炭素数1～30の2価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

[0012] 本実施形態の光学材料用重合性組成物は、前記、(A)～(C)の化合物を構成に含むことで、当該組成物の重合体マトリックス内でのフォトクロミック化合物(D)の異性化反応の障害を効果的に抑えていると推察される。すなわち、(A)および(C)の化合物からなる眼鏡用レンズ等利用されている従来樹脂に、本発明の必須成分である(B)の化合物を加えることにより、マトリックス分子鎖の中にフォトクロミック化合物の異性化反応が起きやすくなるような適度な空間が形成され、その結果、良好なフォトクロミック性能を実現していると考えられる。また、この構成により、高いフォトクロミック性能を発揮するとともに、ポリ(チオ)ウレタン系樹脂の特徴である優れた機械的物性を有するという、バランスに優れた光学材料を提供することができる。

以下、各成分について説明する。

[0013] [(A) ポリイソシアネート化合物]

ポリイソシアネート化合物(A)としては、ヘキサ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、2,2,4-トリメチルヘキサ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、リジンジ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、*m*-キシリレンジイソシアネート、*o*-キシリレンジイソシアネート、*p*-キシリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）ナフタリン、メシチリレントリイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）スルフィド、ビス（イソシアナトエチル）スルフィド、ビス（イソシアナトメチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトエチル）ジスルフィド、ビス（イソシアナトメチルチオ）メタン、ビス（イソシアナトエチルチオ）メタン、ビス（イソシアナトエチルチオ）エタン、ビス（イソシアナトメチルチオ）エタン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、1, 2-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、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、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；

ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタ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エン、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る。ポリイソシアネート化合物（A）としては、これらから選択される少なくとも1種を用いることができる。

[0014] ポリイソシアネート化合物（A）としては、単量体以外に、変性体および／または変性体との混合物の場合も含み、イソシアネートの変性体としては、例えば、多量体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体、ポリオール変性体などが挙げられる。多量体としては、例えば、ウレットジオン、ウレトイミン、カルボジイミド等の二量体、イソシアヌレート、イミノオキサジアンジオン等の三量体以上の多量体が挙げられる。

[0015] ポリイソシアネート化合物（A）としては、ヘキサ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、m-キシリレンジイソシアネート、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、ジシクロヘキシルメタ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、フェニレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましく、

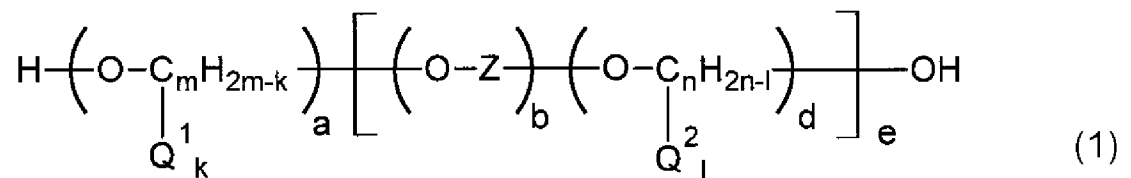
m-キシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2, 5-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス（イソシアナトメチル）ビシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタンがより好ましい。これらのポリイソシアネート化合物は単独で用いてもよく、2種以上の混合物とし

て用いてもよい。

[0016] [(B) ポリオール化合物]

本実施形態において、ポリオール化合物 (B) としては、下記一般式 (1) で表され、数平均分子量が 100 以上である化合物から選択される 1 種以上の化合物を用いることができる。

[0017] [化10]



[0018] ポリオール化合物 (B) の数平均分子量は、下限が、100 以上、好ましくは 200 以上、より好ましくは 300 以上、さらに好ましくは 400 以上であり、上限が 4000 以下、より好ましくは 3000 以下、さらに好ましくは 2000 以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

[0019] 式 (1) 中、m は 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 2 ~ 5 の数値を示す。

n は 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10、さらに好ましくは 2 ~ 5 の数値を示す。

a は 0 以上、好ましくは 0 ~ 100、さらに好ましくは 0 ~ 25 の数値を示す。

b は 0 以上、好ましくは 0 ~ 200、さらに好ましくは 0 ~ 100 の数値を示す。

d は 0 以上、好ましくは 1 ~ 200、さらに好ましくは 1 ~ 100 の数値を示す。

e は 1 以上、好ましくは 1 ~ 200、さらに好ましくは 1 ~ 100 の数値を示す。

k は 0 ~ 2m を示し、l は 0 ~ 2n を示す。

[0020] Q¹ は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示す。複数存在する Q¹ は同一でも異なってい

てもよい。

Q^2 は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。

[0021] Zは、芳香族基を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の有機基、好ましくは芳香族基を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基である。複数存在するZは同一でも異なってもよい。

「芳香族基を含んでいてもよい炭素数1～30の2価の有機基」としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、シクロペンチレン基、ヘキサメチレン基、シクロヘキシレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基等の炭素数1～30の置換または無置換の鎖状または環状脂肪族基；

フェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基、ジフェニルメタン基、1,1-ジフェニルエタン基、1,1,1-メチルジフェニルエタン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホキシド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基、フェニルベンゾエート基、ビフェニル基、スチルベン基、ジアゾベンゼン基、アニリンベンジリデン基等の置換または無置換の炭素数6以上30以下の芳香族基；

$-C_6H_4-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_6H_3(CI)-CH_2-$ 基、 $-C_{10}H_6-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C_{10}H_6-CH_2-$ 基、 $-CH_2CH_2-C_6H_4-CH_2CH_2-$ 基等の置換または無置換の炭素数6以上30以下の芳香族-脂肪族基；または

$-C(O)-R^7-C(O)-$ (R^7 は、置換または無置換の炭素数1～20の直鎖または分岐アルキレン基、置換または無置換の炭素数6～20の芳香族基を示す。)、 $-C(O)-R^8-$ (R^8 は、置換または無置換の炭素数1～20

の直鎖または分岐アルキレン基を示す。)等の炭素数1以上30以下のカルボニル基含有化合物;
等が挙げられる。

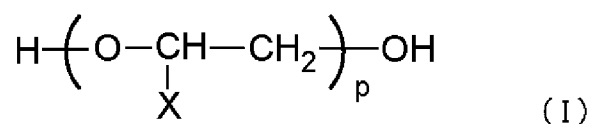
これらの有機基は、炭素数1～10直鎖または分岐アルキル基、炭素数1～10直鎖または分岐アルコキシ基等で置換されていてもよい。

[0022] 本実施形態の重合性組成物から得られる重合体(成形体)に良好な発色性能を付与するには、添加するポリオール化合物(B)の分子量を適切な範囲に設定することが必要である。

[0023] 本実施形態において、ポリオール化合物(B)としては、一般式(I)～一般式(IV)で表される化合物から選択される1種以上の化合物を用いることができる。

[0024] (一般式(I)で表される化合物)

[化11]



[0025] 式(I)中、pは4～100の数値を示し、好ましくは15～50の数値を示す。Xは水素原子またはメチル基を示し、複数存在するXは同一でも異なってもよい。Xは好ましくはメチル基である。

[0026] 一般式(I)で表される化合物としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが挙げられ、これらはエチレングリコールやジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの低分子オリゴマーを含んでいてもよく、また、単独で用いても、2種以上の混合物として用いてもよい。

[0027] 一般式(I)で表される化合物の数平均分子量は、下限が100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、さらに好ましくは400以上であり、上限が4000以下、より好ましくは3000以下、さらに好ましくは2000以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

[0028] 一般式(I)で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあること

により、ポリ（チオ）ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうことなくフォトクロミック性能が効果的に発現することができる。

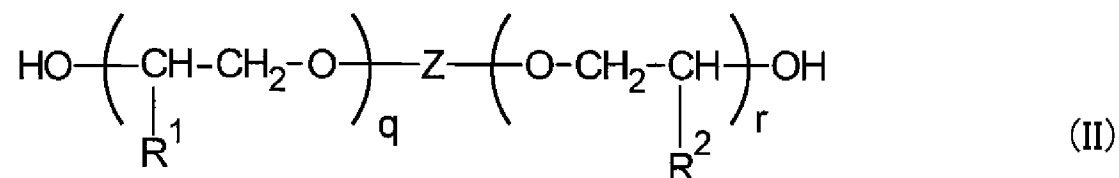
例えば、一般式（I）で表される化合物がポリエチレングリコールの場合、数平均分子量が400未満であると発色性能の改善が十分に得られず、数平均分子量が2000を超えると重合体が白濁する場合がある。

また、一般式（I）で表される化合物がポリプロピレングリコールの場合、数平均分子量が400未満であると発色性能の改善が十分に得られず、数平均分子量が1000を超えると重合体が白濁する場合がある。

また、ポリプロピレングリコールの場合はポリエチレングリコールよりも得られる重合体により高い耐熱性、剛性を与える。従って、眼鏡用レンズのようなさまざまな環境、条件で使用される用途にはポリエチレングリコールよりもポリプロピレングリコールの方がより好ましい場合がある。

[0029] （一般式（II）で表される化合物）

[化12]



[0030] 式（II）中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ1以上の数値を示し、好ましくは6～25の数値を示す。 q および r は、 q と r の合計が2～100の数値、好ましくは12～50の数値を満たすように数値を取り得るものである。

R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0031] Z は、置換または無置換の2価の芳香族基、置換または無置換の炭素数1～20の芳香族基を含んでも良い2価の脂肪族基、を示す。なお、 Z は、 $-\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-$ （ Ph ：フェニレン基）を含まない。

[0032] 置換または無置換の2価の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセン基、ジフェニルメタン基、1, 1-ジフェニルエタン基、1, 1, 1-メチルジフェニルエタン基、1, 3-ジフェニルプロパン基、1, 2-ジフェニルプロパン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホキシド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基、フェニルベンゾエート基、ビフェニル基、スチルベン基、ジアゾベンゼン基、アニリンベンジリデン基及びこれらの誘導体等が挙げられる。

置換または無置換の炭素数1～20の芳香族基を含んでも良い2価の脂肪族基としては、置換または無置換の炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～20のビスアルコキシ芳香族化合物から誘導される2価の基等を挙げることができる。

置換または無置換の炭素数1～20のアルキレン基としては、ブチレン基、ペンチレン基、ノニレン基等を挙げることができる。

炭素数1～20のビスアルコキシ芳香族化合物としては、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、(1, 3-ビス(m-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2-[(1, 1-ビフェニル) -4, 4-ジイルビス(オキシ)]ビスエタノール、等を挙げることができる

2価の芳香族基および2価の脂肪族基の置換基としては、炭素数1～10アルキル基、炭素数1～10アルコキシ基等を挙げることができる。

本実施形態において、Zが、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基であることが好ましい。

[0033] 一般式(II)で表される化合物としては、1, 4-ブタンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(m-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2-[(1, 1-ビフェニル) -4, 4-ジイルビス(オキシ)]ビスエタノール等のポリエチレングリコール付加体あるいはポリプロピレングリコール付加体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。

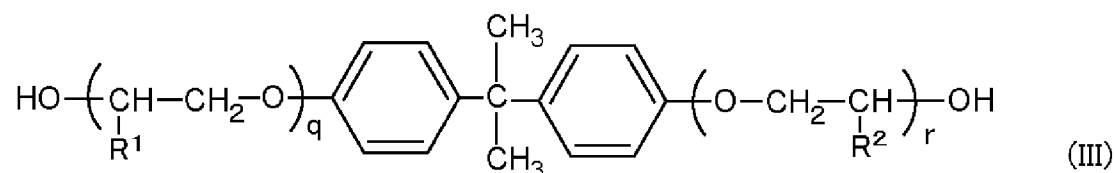
なお、一般式 (II) で表される化合物は、一般式 (III) で表される化合物を含まない。

[0034] 一般式 (II) で表される化合物の数平均分子量は、下限が 200 以上、好ましくは 3000 以上、より好ましくは 400 以上、さらに好ましくは 500 以上であり、上限が 4000 以下、好ましくは 3000 以下、より好ましくは 2000 以下、さらに好ましくは 1000 以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

一般式 (II) で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあることにより、ポリ (チオ) ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうことなくフォトクロミック性能が効果的に発現することができる。

[0035] (一般式 (III) で表される化合物)

[化13]



[0036] 式 (III) 中、 q 、 r は、同一でも異なっていてもよく、それぞれ 1 以上の数値を示し、好ましくは 6 ~ 25 の数値を示す。 q および r は、 q と r の合計が 2 ~ 100 の数値、好ましくは 12 ~ 50 の数値を満たすように数値を取り得るものである。

R^1 および R^2 は、同一でも異なっていてもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0037] 一般式 (III) で表される化合物としては、ビスフェノール A のポリエチレングリコール付加体やビスフェノール A のポリプロピレングリコール付加体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2 種以上の混合物として用いてもよい。

[0038] 一般式 (III) で表される化合物の数平均分子量は、下限が 200 以上、好ましくは 300 以上、より好ましくは 400 以上、さらに好ましくは 500

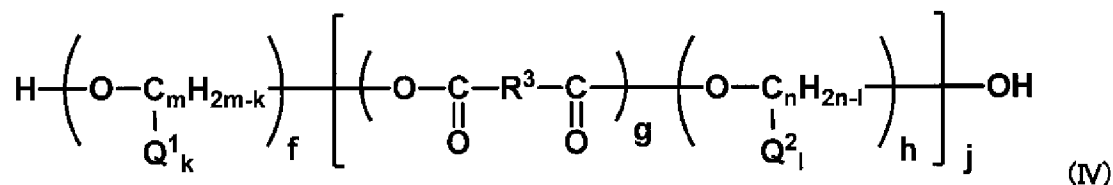
以上であり、上限が4000以下、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、さらに好ましくは1500以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

一般式 (III) で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあることにより、ポリ (チオ) ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうことなくフォトクロミック性能が効果的に発現することができる。

例えば、一般式 (III) で表される化合物がビスフェノール A のポリエチレングリコール付加体やビスフェノール A のポリプロピレングリコール付加体の場合、数平均分子量が400未満であると発色性能の改善が十分に得られず、数平均分子量が1000を超えると重合体が白濁する場合がある。

[0039] (一般式 (IV) で表される化合物)

[化14]



[0040] 式 (IV) 中、mは1～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは2～5の数値を示す。

nは1～20、好ましくは1～10、さらに好ましくは2～5の数値を示す。

fは0以上、好ましくは0～100、さらに好ましくは0～25の数値を示す。

gは1以上、好ましくは1～200、さらに好ましくは1～100の数値を示す。

hは1以上、好ましくは1～200、さらに好ましくは1～100の数値を示す。

jは1以上、好ましくは1～200、さらに好ましくは1～100の数値を示す。

kは0～2mを示し、lは0～2nを示す。

[0041] Q¹は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。複数存在するQ¹は同一でも異なってもよい。

Q²は水素原子または炭素数1～6のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。複数存在するQ²は同一でも異なってもよい。

R³は炭素数1～20の直鎖または分岐アルキレン基、または、炭素数1～10の直鎖または分岐アルキル基を置換基として有していても良いフェニレン基を示す。複数存在するR³は同一でも異なってもよい。

[0042] 一般式(IV)で表される化合物としては、ジオール化合物とジカルボン酸からなるポリエステル化合物を挙げることができる。

ポリエステル化合物を構成するジオール化合物としては特に限定はないが、主鎖の炭素数2～12の脂肪族ジオールが好適に用いられ、これらの例としてエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール等があげられる。

また、ポリエステル化合物を構成するジカルボン酸としても特に限定はないが、主鎖の炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸が好適に用いられ、これらの例としてコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸等があげられる。

ポリエステル化合物はこれらのジオール化合物の1種または2種以上と、ジカルボン酸の1種または2種以上とを適宜組み合わせて使用することができる。

また、ラクトンを開環重合して得られるポリエステル化合物も本発明に使用することができる。ラクトン化合物の例としては、 α -アセトラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等があげられる。

[0043] 一般式 (IV) で表される化合物の数平均分子量は、下限が 600 以上、好ましくは 800 以上、さらに好ましくは 1000 以上であり、上限は 4000 以下、より好ましくは 3000 以下、さらに好ましくは 2000 以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

[0044] 一般式 (IV) で表される化合物の数平均分子量が、上記の範囲にあることにより、ポリ (チオ) ウレタン樹脂の機械強度などの優れた特性を損なうことなくフォトクロミック性能が効果的に発現することができる。

例えば、一般式 (IV) で表される化合物が、3-メチル-1,5-ペンタンジオールにアジピン酸とイソフタル酸の等モル混合物を等モルで反応させたポリエステル化合物の場合、数平均分子量が 1000 未満であると発色性能の改善が十分に得られず、数平均分子量が 2000 を超えると重合体が白濁する場合がある。

[0045] 上記のような化合物からなるポリオール化合物 (B) を用いることにより、フォトクロミック性能を効果的に発現することができる。

[0046] 本実施形態においては、ポリオール化合物 (B) として、一般式 (I) で表される化合物～一般式 (IV) で表される化合物から選択される 1 種以上の化合物を用いることができ、上記効果の観点から、一般式 (I)、一般式 (II) または一般式 (IV) で表される化合物を好ましく用いることができる。

[0047] 本実施形態において、ポリオール化合物 (B) は、二官能以上の活性水素化合物 (C) の重量に対して、0.3 重量倍～6 重量倍の範囲で用いることができる。本実施形態においては、高いフォトクロミック性能を維持したまま用途によって求められる樹脂性能が得られるように当該範囲内で用いられる。好ましくは 0.7 重量倍～5 重量倍の範囲である。

[0048] 活性水素化合物 (C) に対するポリオール化合物 (B) の重量倍が、上記の範囲にあることにより、高い調光性能、すなわち、濃い発色濃度と早い濃度変化を好適に発揮することができる。さらに、架橋密度が最適な範囲となるため、剛性、表面硬度、耐熱性等により優れた光学材料を得ることができる。

[0049] [(C) 二官能以上の活性水素化合物]

二官能以上の活性水素化合物 (C) (以下、単に「活性水素化合物 (C)」) としては、特に限定されるものではないが、ポリオール化合物、ポリチオール化合物、ヒドロキシ基を有するチオール化合物等を挙げることができる。これらは適宜組み合わせる用いることができる。なお、活性水素化合物 (C) は、前記ポリオール化合物 (B) を含まない。

[0050] ポリオール化合物としては、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリペロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカン-ジメタノール、ビシクロ [4, 3, 0] -ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカンジオール、ビシクロ [4, 3, 0] ノナンジメタノール、トリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカン-ジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ [5, 3, 1, 1] ドデカノール、スピロ [3, 4] オクタジオール、ブチルシクロヘキサンジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクトース等の脂肪族ポリオール；

ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナ

フタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、（ヒドロキシナフチル）ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、ビスフェノールA-ビス（2-ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス（2-ヒドロキシエチルエーテル）等の芳香族ポリオール；

ジブロモネオペンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール；

エポキシ樹脂等の高分子ポリオールが挙げられる。本実施形態においては、これらから選択される少なくとも1種を組み合わせる用いることができる。

[0051] また、ポリオール化合物として他に、シュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサンカルボン酸、 β -オキシシクロヘキサンプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-ブロモプロピオン酸、2-ブロモグリコール、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、ブロモフタル酸などの有機酸と上記ポリオールとの縮合反応生成物；

上記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物；

アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドや、プロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物；さらには、

ビスー〔4-（ヒドロキシエトキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔4-（2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔4-（2,3-ジヒドロキシプロポキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔4-（4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ）フェニル〕スルフィド、ビスー〔2-メチル-4-（ヒドロキシエトキシ）-6-ブチルフェニル〕スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加された化合物；

ジー（2-ヒドロキシエチル）スルフィド、1,2-ビス（2-ヒドロキ

シエチルメルカプト) エタン、ビス (2-ヒドロキシエチル) ジスルフィド、1, 4-ジチアン-2, 5-ジオール、ビス (2, 3-ジヒドロキシプロピル) スルフィド、テトラキス (4-ヒドロキシ-2-チアブチル) メタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン (商品名ビスフェノール S)、テトラブromoビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール S、4, 4'-チオビス (6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 3-ビス (2-ヒドロキシエチルチオエチル) -シクロヘキサンなどの硫黄原子を含有したポリオール等が挙げられる。本実施形態においては、これらから選択される少なくとも1種を組み合わせて用いることができる。

[0052] ポリチオール化合物としては、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-トリス (メルカプトメチルチオ

) プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、
1, 2, 3-トリス(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、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ー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
カプトメチルー2, 5-ジメチルー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

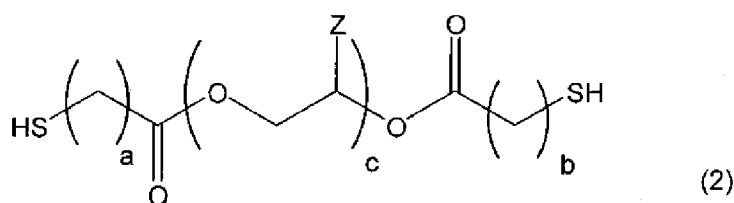
(メルカプトメチルチオ)メタン、トリス(メルカプトエチルチオ)メタン等の脂肪族ポリチオール化合物；

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-チオフェンジチオール、ビスムチオール、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；

下記一般式(2)

[0053] [化15]



[0054] (式中、a、bは、独立して1～4の整数を示し、cは1～3の整数を示す。Zは水素またはメチル基であり、Zが複数存在する場合は、それぞれ同一でも異なってもよい。)で表される化合物等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。本実施形態においては、これらから選択される少なくとも1種を組み合わせ

せて用いることができる。

[0055] ヒドロキシ基を有するチオール化合物としては、例えば、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グリセリンビス(メルカプトアセテート)、4-メルカプトフェノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)等を挙げることができるが、これら例示化合物のみに限定されるものではない。

[0056] さらにこれら活性水素化合物のオリゴマーや塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用しても良い。これら活性水素化合物は単独でも、2種類以上を混合しても使用することができる。

[0057] 本実施形態においては、得られる成形体の機械的強度などの物性の観点から、活性水素化合物(C)として、三官能以上の活性水素化合物を用いることが好ましい。

具体的には、グリセリン、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)、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、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、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)から選択される少なくとも1種が好ましく使用される。

[0058] また、ポリオール化合物(B)と活性水素化合物(C)の好ましい組合せとしては、

ポリエチレングリコールと、グリセリン、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)、および4-メルカプトメチル-1, 8-ジ

メルカプトー 3, 6-ジチアオクタンから選択される少なくとも 1 種との組み合わせ、

ポリプロピレングリコールと、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）および 4-メルカプトメチルー 1, 8-ジメルカプトー 3, 6-ジチアオクタンから選択される少なくとも 1 種との組み合わせ、

ビスフェノール A のポリプロピレングリコール付加体と、4-メルカプトメチルー 1, 8-ジメルカプトー 3, 6-ジチアオクタンとの組み合わせ、

3-メチルー 1, 5-ペンタンジオール、アジピン酸、イソフタル酸から成るポリエステル化合物から選択される少なくとも 1 種と、4-メルカプトメチルー 1, 8-ジメルカプトー 3, 6-ジチアオクタンとの組み合わせ、等を挙げることができるが、これらの組み合わせに限定されるものではない。

[0059] [(D) フォトクロミック化合物]

本実施形態において、フォトクロミック化合物 (D) 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。

[0060] 前記スピロピラン系化合物の例としては、インドリノスピロベンゾピランのインドール環及びベンゼン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロナフトピランのインドール環及びナフタリン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロキノリノピランのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロピリドピランのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、等が挙げられる。

[0061] 前記スピロオキサジン系化合物の例としては、インドリノスピロベンゾオ

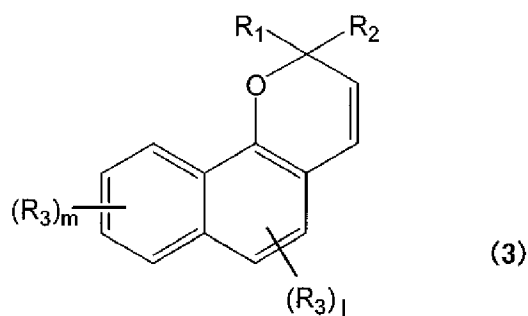
キサジンがインドール環及びベンゼン環で置換されたハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロナフトオキサジンのインドール環及びナフタリン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロフェナントロオキサジンのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、インドリノスピロキノリノオキサジンのインドール環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、ピペリジノスピロナフトオキサジンのピペリジン環及びナフタリン環がハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基等で置換された各置換体、等が挙げられる。

[0062] 前記フルギド系化合物の例としては、N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2'-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-メチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2'-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン)、6,7-ジヒドロ-N-メトキシカルボニルメチル-4-メチル-2-フェニルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2'-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン)、6,7-ジヒドロ-4-メチル-2-(p-メチルフェニル)-N-ニトロメチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2'-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-シクロプロピル-3-メチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2'-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-シクロプロピルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2'-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン)、N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-シクロプロピルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2'-トリ

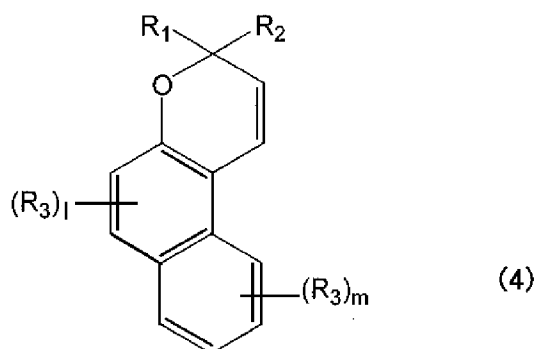
シクロ〔3. 3. 1. 1^{3,7}〕デカン)、等が挙げられる。

[0063] 前記ナフトピラン系化合物の例としては、スピロ〔ノルボルナンー2, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、スピロ〔ビスクロ〔3. 3. 1〕ノナンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、7'ーメトキシスピロ〔ビスクロ〔3. 3. 1〕ノナンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、7'ーメトキシスピロ〔ノルボルナンー2, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕、2, 2ージメチルー7ーオクトキシ〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン、スピロ〔2ービスクロ〔3. 3. 1〕ノネンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、スピロ〔2ービスクロ〔3. 3. 1〕ノネンー9, 2'ー〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕、6ーモルホリノー3, 3ービス(3ーフルオロー4ーメトキシフェニル)ー3Hーベンゾ(f)クロメン、5ーイソプロピルー2, 2ージフェニルー2Hーベンゾ(h)クロメン、等や、下記の一般式(3)で表される化合物や下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

[0064] [化16]



[0065] [化17]



[0066] 一般式 (3) および一般式 (4) 中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、独立して、水素；

炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルキル基；

炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基；

置換または無置換である、炭素数 6 ～ 24 のアリール基または炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基；

アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）を示す。

[0067] 置換された炭素数 6 ～ 24 のアリール基または置換された炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基の置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖または分岐のアルケニル基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N(R)_2$ 基（ R は炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基である。 R が 2 つ存在する場合、2 つの R は同一でも異なってもよい。）、およびメタクリロイル基またはアクリロイル基から少なくとも 1 つ選択される。

[0068] R_3 は同一でも異なってもよく、独立して、ハロゲン原子；

炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルキル基；

炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基；

炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルコキシ基；

少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 3 ～ 12 のハロシクロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換され

た炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐ハロアルコキシ基；
置換または無置換である、炭素数 6 ～ 24 のアリール基または炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分枝のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分枝のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分枝のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分枝のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖または分枝のアルケニル基、およびアミノ基、から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；

アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）；
置換または無置換のフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐アルキル基またはアルコキシ基から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；

$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、または $-\text{CONHR}$

（R が、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基である。）；

$-\text{OCOR}_8$ または $-\text{COOR}_8$ （ここで、 R_8 が、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基、または R_1 、 R_2 において、置換アリールまたは置換ヘテロアリール基の置換基の少なくとも 1 つにより置換されているフェニル基または無置換のフェニル基である。）；
を表す。

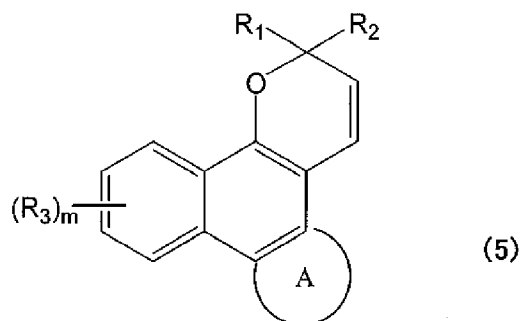
[0069] 少なくとも 2 つの隣接する R_3 同士が結合し、 R_3 が結合している炭素原子を含んで、1 つ以上の芳香環基または非芳香環基を形成することができる。芳香環基または非芳香環基は、酸素、硫黄、及び窒素からなる群より選択されるヘテロ原子を含んでいてもよい 1 つの環または 2 つのアネル化された環を含む。

[0070] 1 は、0 から 2 までの整数である。m は、0 から 4 までの整数である。

また、その他に、ナフトピラン系化合物として、WO 2013/78086 公報、WO 2012/149599 公報、WO 2010/020770 公報、WO 2009/146509 公報に記載のポリシロキサンオリゴマー、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキルエステルそれぞれの少なくとも 1 つの末端に調光染料分子が付加した化合物や、上記記載の一般式 (3) または一般式 (4) で示される構造が連結基で結合され、1 分子中にナフトピラン環を 2 個以上含む化合物などが挙げられる。

[0071] 一般式 (3) で表されるナフトピラン系化合物において、下記一般式 (5) で表される化合物（以下、化合物 (5) と表記する。）が好ましい例として挙げられる。

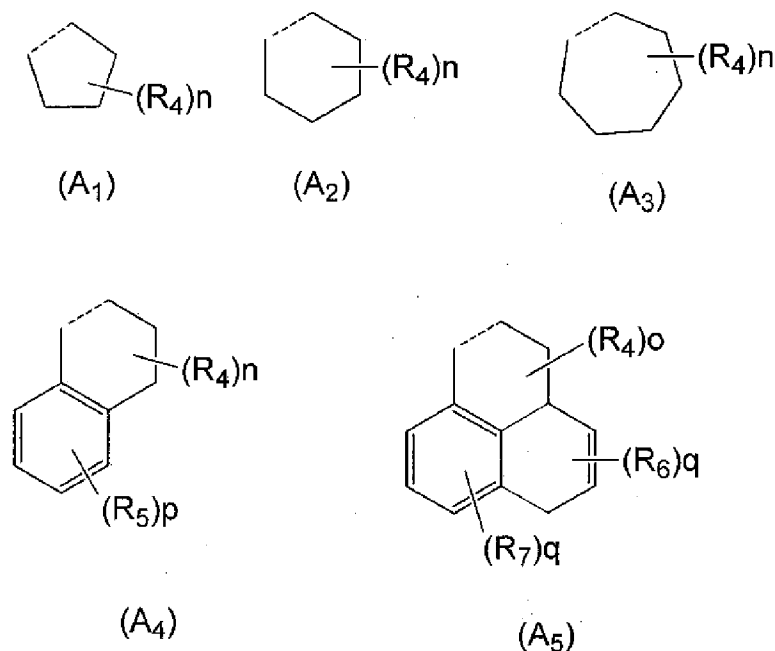
[0072] [化18]



[0073] R_1 、 R_2 、 R_3 、 m は、前記と同じであり、 A は、下記式 (A_1) ~ (A_5) をアネル化環を表す。

[0074]

[化19]



[0075] これらのアネル化環 (A₁) から (A₅) において、点線が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素C₅炭素C₆結合を表す。アネル化環 (A₄) または (A₅) の α 結合が、一般式 (5) のナフトピラン環の炭素C₅または炭素C₆に結合される。

[0076] R₄が、同じかまたは異なり、独立して、OH、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を表し、もしくは2つのR₄がカルボニル (CO) を形成する。

[0077] R₅、R₆およびR₇が、独立して、ハロゲン原子（好ましくはフッ素、塩素または臭素）；

炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基（好ましくは、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基）；

少なくとも1つのハロゲン原子により置換された、炭素数1～6の直鎖または分枝のハロアルキル基（好ましくは、フルオロアルキル基）；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数1～6の直鎖または分枝のアルコキシ基；

置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式 (5)

）の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。）

；

$-NH_2$ 、 $-NHR$

（ここで、 R が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。）；
置換または無置換であるフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、少なくとも炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を有する。）；

$-COR_9$ 、 $-COOR_9$ または $-CONHR_9$ 基（ここで、 R_9 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式（5）の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する）を表す。）を表す。

[0078] n が0から6までの整数であり、 o が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 q が0から3までの整数である。

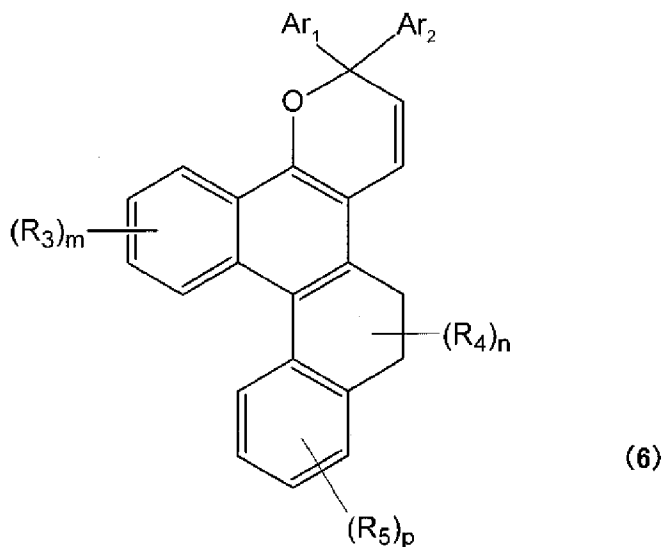
なお、 A が (A_4) を示す場合、 n が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 A が (A_2) を示す場合、 n が0から2までの整数である。

[0079] 一般式（5）のフォトクロミック化合物（D）は、求められている用途に適用される変色反応速度と組み合わせられ、40℃でさえ高い着色適性を有する。容易に達成できる色は、オレンジから青にまで及ぶ。

[0080] なお、本実施態様において、 $A = (A_1)$ である化合物（5）、 $A = (A_2)$ である化合物（5）、 $A = (A_3)$ である化合物（5）、 $A = (A_4)$ である化合物（5）、および $A = (A_5)$ である化合物（5）からなる群より選択される少なくとも1つの異なる種類に属する化合物（5）の混合物も包含する。

[0081] 本実施形態では、化合物（5）として、下記一般式（6）で表される化合物を好ましく用いることができる。

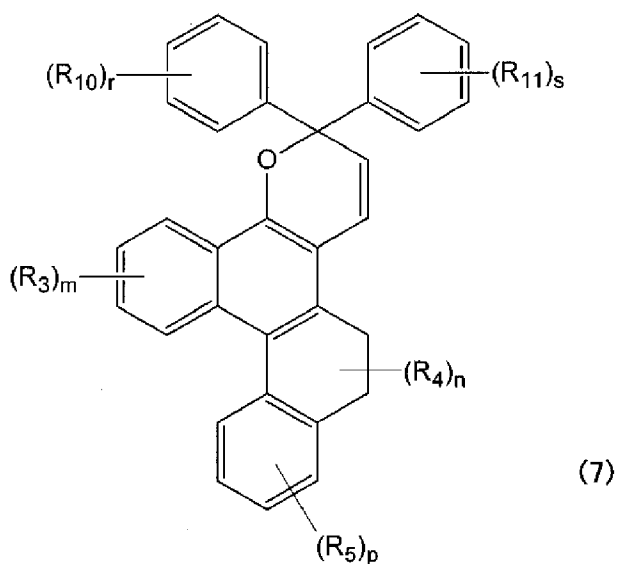
[0082] [化20]



[0083] Ar_1 、 Ar_2 は、芳香族基であり、これらは同一でも異なってもよく、置換されていてもよいベンゼン環またはチオフェン環を表す。ベンゼン環またはチオフェン環の置換基としては、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキルモノ（またはジ）置換アミノ基を挙げることができる。 R_3 、 R_4 、 R_5 、 m 、 n 、 p は前記と同義である。

[0084] 化合物（5）として、下記一般式（7）で表される化合物をさらに好ましく用いることができる。

[0085] [化21]

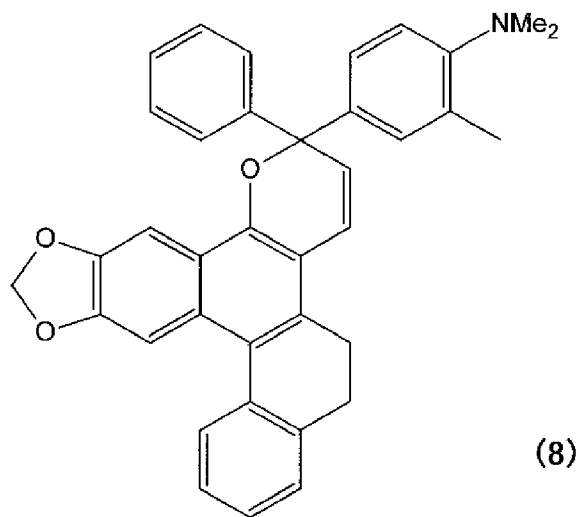


[0086] 式(7)中、 R_{10} 、 R_{11} はお互いに同一でも異なってもよく、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～10の直鎖または分岐のアルコキシ基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキルモノ(またはジ)置換アミノ基を表す。 m が2のとき、隣接する R_3 同士が結合し、 R_3 が結合している炭素原子を含んで環構造を形成することができる。 r 、 s は、0～4の整数である。上記環構造は、置換または無置換である、炭素数6～24のアリール基または炭素数3～24のヘテロアリール基である。

R_3 、 R_4 、 R_5 、 m 、 n 、 p は前記と同義である。

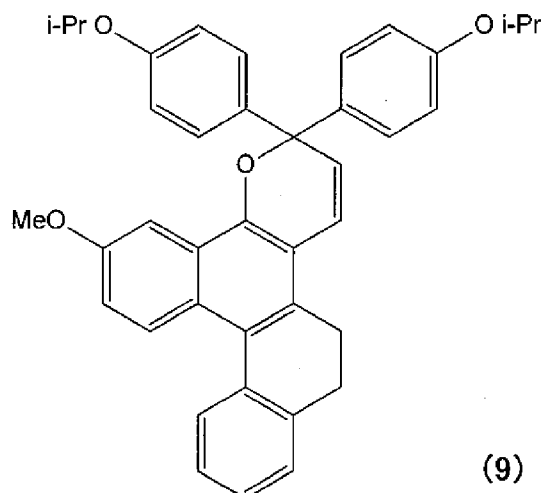
[0087] 一般式(7)で示される化合物の具体例としては、下記式(8)または下記式(9)で示される化合物が挙げられる。本実施形態においては、式(8)及び式(9)で示される化合物が好ましい。

[0088] [化22]



[0089]

[化23]

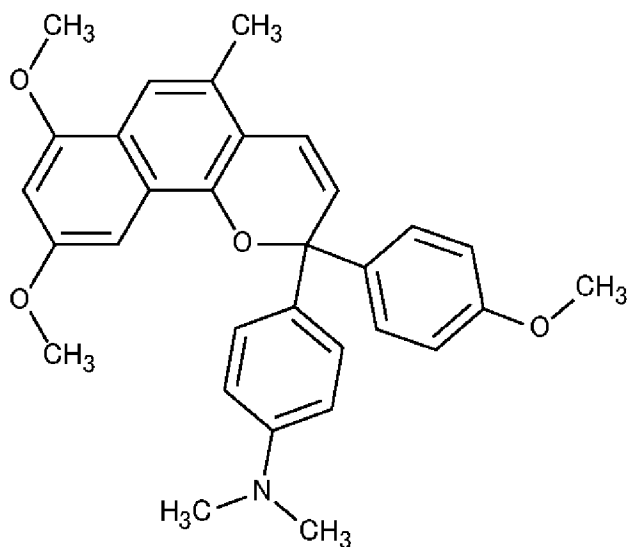


(9)

[0090] フォトクロミック化合物 (D) である一般式 (5) で表される化合物は、公知の方法で合成することができる。たとえば、特表 2004-500319 号に記載の方法で合成することもできる。

[0091] また、さらに一般式 (3) で表されるナフトピラン系化合物の具体例としては、下記式 (10) で示される化合物を好ましい例として挙げることができる。

[0092] [化24]



(10)

[0093] ナフトピラン系化合物としては、前記に記載の化合物から選ばれる 1 種または 2 種以上の化合物を用いてよい。

[0094] [その他の成分]

本実施形態においては、上記（A）～（D）成分に加えて、重合触媒、内部離型剤、樹脂改質剤等をさらに含んでもよい。

重合触媒としては、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を挙げることができる。

[0095] 内部離型剤としては、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。

[0096] 樹脂改質剤としては、例えば、エピスルフィド化合物、アルコール化合物、アミン化合物、エポキシ化合物、有機酸及びその無水物、（メタ）アクリレート化合物等を含むオレフィン化合物等が挙げられる。

[0097] <光学材料用重合性組成物の製造方法>

本実施形態の光学材料用重合性組成物は、イソシアネート化合物（A）、ポリオール化合物（B）、活性水素化合物（C）、およびフォトクロミック化合物（D）を混合して、調製することができる。

[0098] 本実施形態において、ポリイソシアネート化合物（A）に対するポリオール化合物（B）の官能基当量比（ B/A ）は、下限が0.02以上、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.15以上、さらに好ましくは0.20以上、特に好ましくは0.25以上、上限が0.60以下、好ましくは0.50以下、より好ましくは0.40以下、さらに好ましくは0.30以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

ポリイソシアネート化合物（A）に対する活性水素化合物（C）の官能基当量比（ C/A ）は、下限が0.30以上、好ましくは0.40以上、より好ましくは0.50以上、さらに好ましくは0.60以上、上限が0.99以下、好ましくは0.98以下、より好ましくは0.90以下、さらに好ましくは0.80以下である。上限と下限は適宜組み合わせることができる。

当該当量比の範囲であることにより、高いフォトクロミック性能を発揮す

るとともに、ポリ（チオ）ウレタン系樹脂の特徴である優れた機械的物性を有するという、バランスに優れた光学材料を提供することができる。

[0099] 例えば、一般式（I）で表される化合物がポリエチレングリコールの場合、官能基当量比（ B/A ）が0.1未満であると発色性能の改善が十分に得られない場合がある。また官能基当量比（ B/A ）が0.6を超えると重合体が白濁する場合がある。

また、一般式（I）で表される化合物がポリプロピレングリコールの場合、官能基当量比（ B/A ）が0.06未満であると発色性能の改善が十分に得られない場合がある。また官能基当量比（ B/A ）が0.6を超えると重合体が白濁する場合がある。

[0100] また、一般式（II）で表される化合物については、官能基当量比（ B/A ）が0.06未満であると発色性能の改善が十分に得られない場合がある。また官能基当量比（ B/A ）が0.6を超えると重合体が白濁する場合がある。

[0101] また、一般式（III）で表される化合物が、ビスフェノールAのポリエチレングリコール付加体やビスフェノールAのポリプロピレングリコール付加体の場合、官能基当量比（ B/A ）が0.06未満であると発色性能の改善が十分に得られない場合がある。また官能基当量比（ B/A ）が0.6を超えると重合体が白濁する場合がある。

[0102] また、一般式（IV）で表される化合物が、3-メチルー1,5-ペンタジオールにアジピン酸とイソフタル酸の等モル混合物を等モルで反応させたポリエステル化合物の場合、官能基当量比（ B/A ）が0.02未満であると発色性能の改善が十分に得られない場合がある。また官能基当量比（ B/A ）が0.2を超えると重合体が白濁する場合がある。

[0103] 前記組成物において、ポリイソシアネート化合物（A）中のNCO基に対する、活性水素化合物（C）とポリオール化合物（B）中のOH基とSH基の総和のモル比（NCO基／（OH基＋SH基））は、通常0.8～1.2の範囲内であり、好ましくは0.85～1.15の範囲内であり、さらに好

ましくは0.9～1.1の範囲内である。

NCO基／(OH基+SH基)のモル比が0.8以上であれば未反応のOH基やSH基が残らず、組成物が十分硬化し、耐熱性、耐湿性、耐光性に優れた樹脂が得られ、NCO基／(OH基+SH基)の比率が1.2以下であれば未反応のNCO基が残らず耐熱性、耐湿性、耐光性に優れた樹脂が得られ、未反応のNCO基を減らすために反応温度を上げる必要もなく、着色等の欠点が見られず、樹脂材料として好ましい。

[0104] フォトクロミック化合物(D)は、イソシアネート化合物(A)、ポリオール化合物(B)および活性水素化合物(C)の合計量に対して、10ppm～5000ppm、で用いることができる。

[0105] ポリイソシアネート化合物(A)と、ポリオール化合物(B)と、活性水素化合物(C)と、フォトクロミック化合物(D)と、その他添加剤を混合して重合性組成物を調製する場合の温度は通常25℃以下で行われる。重合性組成物のポットライフの観点から、さらに低温にすると好ましい場合がある。ただし、触媒、内部離型剤、添加剤のモノマーへの溶解性が良好でない場合は、あらかじめ加温して、モノマー、樹脂改質剤に溶解させることも可能である。

組成物中の各成分の混合順序や混合方法は、各成分を均一に混合することができれば特に限定されず、公知の方法で行うことができる。公知の方法としては、例えば、添加剤を所定量含むマスターバッチを作製して、このマスターバッチを溶媒に分散・溶解させる方法などがある。

[0106] 本実施形態において、光学材料の製造方法は、特に限定されないが、好ましい製造方法として注型重合が挙げられる。はじめに、ガasketまたはテープ等で保持された成型モールド間に重合性組成物を注入する。この時、得られるプラスチックレンズに要求される物性によっては、必要に応じて、減圧下での脱泡処理や加圧、減圧等の濾過処理等を行うことが好ましい場合が多い。

[0107] 重合条件については、重合性組成物の組成、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。

[0108] 光学材料は、必要に応じて、アニール等の処理を行ってもよい。処理温度は通常 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で行われるが、 $90\sim 140^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましく、 $100\sim 130^{\circ}\text{C}$ で行うことがより好ましい。

[0109] 本実施形態において、樹脂を成形する際には、上記「その他の成分」に加えて、目的に応じて公知の成形法と同様に、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブルーイング剤、油溶染料、充填剤、密着性向上剤などの種々の添加剤を加えてもよい。

[0110] <用途>

本実施形態の重合性組成物は、注型重合時のモールドの種類を変えることにより種々の形状の成形体として得ることができる。成形体は、フォトリソミック性能を備えるとともに、高い屈折率及び高い透明性を備え、プラスチックレンズ等の各種光学材料に使用することが可能である。特に、プラスチック眼鏡レンズとして好適に用いることができる。

[0111] [プラスチック眼鏡レンズ]

本実施形態の成形体からなるレンズ基材を用いたプラスチック眼鏡レンズは必要に応じて、片面又は両面にコーティング層を施して用いてもよい。

本実施形態のプラスチック眼鏡レンズは、上述の重合性組成物からなるレンズ基材とコーティング層とからなる。

[0112] コーティング層として、具体的には、プライマー層、ハードコート層、反射防止層、防曇コート層、防汚染層、撥水層等が挙げられる。これらのコーティング層はそれぞれ単独で用いることも複数のコーティング層を多層化して使用することもできる。両面にコーティング層を施す場合、それぞれの面に同様なコーティング層を施しても、異なるコーティング層を施してもよい。

[0113] これらのコーティング層はそれぞれ、紫外線からレンズや目を守る目的で紫外線吸収剤、赤外線から目を守る目的で赤外線吸収剤、レンズの耐候性を向上する目的で光安定剤や酸化防止剤、レンズのファッション性を高める目的で染料や顔料、帯電防止剤、その他、レンズの性能を高めるための公知の添加剤を併用してもよい。塗布によるコーティングを行う層に関しては塗布性の改善を目的とした各種レベリング剤を使用してもよい。

[0114] プライマー層は通常、後述するハードコート層とレンズとの間に形成される。プライマー層は、その上に形成するハードコート層とレンズとの密着性を向上させることを目的とするコーティング層であり、場合により耐衝撃性を向上させることも可能である。プライマー層には得られたレンズに対する密着性の高いものであればいかなる素材でも使用できるが、通常、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、メラニン系樹脂、ポリビニルアセタールを主成分とするプライマー組成物などが使用される。プライマー組成物は組成物の粘度を調整する目的でレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよい。無論、無溶剤で使用してもよい。

[0115] プライマー層は塗布法、乾式法のいずれの方法によっても形成することができる。塗布法を用いる場合、プライマー組成物を、スピンコート、ディップコートなど公知の塗布方法でレンズに塗布した後、固化することによりプライマー層が形成される。乾式法で行う場合は、CVD法や真空蒸着法などの公知の乾式法で形成される。プライマー層を形成するに際し、密着性の向上を目的として、必要に応じてレンズの表面は、アルカリ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの前処理を行っていてもよい。

ハードコート層は、レンズ表面に耐擦傷性、耐摩耗性、耐湿性、耐温水性、耐熱性、耐候性等機能を与えることを目的としたコーティング層である。

[0116] ハードコート層は、一般的には硬化性を有する有機ケイ素化合物とSi, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, In及びTiの元素群から選ばれる元素の酸化物微粒子の1種以上および／またはこれら元素群から選ばれる2種以上の元素の複合酸化物から構成される微粒子の

1 種以上を含むハードコート組成物が使用される。

[0117] ハードコート組成物には上記成分以外にアミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトネート錯体、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類、金属塩化物および多官能性エポキシ化合物の少なくともいずれかを含むことが好ましい。ハードコート組成物にはレンズに影響を及ぼさない適当な溶剤を用いてもよいし、無溶剤で用いてもよい。

[0118] ハードコート層は、通常、ハードコート組成物をスピコート、ディップコートなど公知の塗布方法で塗布した後、硬化して形成される。硬化方法としては、熱硬化、紫外線や可視光線などのエネルギー線照射による硬化方法等が挙げられる。干渉縞の発生を抑制するため、ハードコート層の屈折率は、レンズとの屈折率の差が ± 0.1 の範囲にあるのが好ましい。

[0119] 反射防止層は、通常、必要に応じて前記ハードコート層の上に形成される。反射防止層には無機系および有機系があり、無機系の場合、 SiO_2 、 TiO_2 等の無機酸化物を用い、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法、CVD法などの乾式法により形成される。有機系の場合、有機ケイ素化合物と、内部空洞を有するシリカ系微粒子とを含む組成物を用い、湿式により形成される。

[0120] 反射防止層は単層および多層があり、単層で用いる場合はハードコート層の屈折率よりも屈折率が少なくとも 0.1 以上低くなることが好ましい。効果的に反射防止機能を発現するには多層膜反射防止膜とすることが好ましく、その場合、低屈折率膜と高屈折率膜とを交互に積層する。この場合も低屈折率膜と高屈折率膜との屈折率差は 0.1 以上であることが好ましい。高屈折率膜としては、 ZnO 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 等の膜があり、低屈折率膜としては、 SiO_2 膜等が挙げられる。

[0121] 反射防止層の上には、必要に応じて防曇層、防汚染層、撥水層を形成させてもよい。防曇層、防汚染層、撥水層を形成する方法としては、反射防止機能に悪影響をもたらすものでなければ、その処理方法、処理材料等については特に限定されずに、公知の防曇処理方法、防汚染処理方法、撥水処理方法

、材料を使用することができる。例えば、防曇処理方法、防汚染処理方法では、表面を界面活性剤で覆う方法、表面に親水性の膜を付加して吸水性にする方法、表面を微細な凹凸で覆い吸水性を高める方法、光触媒活性を利用して吸水性にする方法、超撥水性処理を施して水滴の付着を防ぐ方法などが挙げられる。また、撥水処理方法では、フッ素含有シラン化合物等を蒸着やスパッタによって撥水処理層を形成する方法や、フッ素含有シラン化合物を溶媒に溶解したあと、コーティングして撥水処理層を形成する方法等が挙げられる。

実施例

[0122] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例および比較例において、評価に用いた方法と使用した装置は以下のとおりである。

[0123] (a) 発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) : メタルハライドランプ (180W) 光源装置を用いて、温度19℃、積算光量計で測定した紫外線強度1.2mW/cm²の条件で、2.0mm厚に加工した成形体サンプルを5分間発色させたときの発色前後の分光を透過測定システムで測定し、下記式にて求める。

発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) = 発色時の極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) での光線透過率 ($T\%_{\max}$) - 発色前の ($\lambda_{\max}$) での光線透過率 ($T\%_0$)

この透過率変化量が大きいほど退色時に明るく発色時に遮光性が高いのでフォトクロミック性能が高いことになる。

[0124] (b) 退色半減期 ($F1/2$) : 前記5分間の発色後、光線照射を止めてから成形体サンプルの $\lambda_{\max}$ における吸光度が発色前後の吸光度の中間値まで回復するのに要する時間と定義する。この時間が短いほど退色速度が速いのでフォトクロミック性能が高いことになる。

・光源 : 林時計工業 (株) 製メタルハライド光源装置「LA-180ME」

・積算光量計 : ウシオ電気 (株) 製積算光量計「UIT-102 (受光器UV-D365PD)」

・透過測定システム：日本分光（株）製「MV-3150」

[0125] (c) 引張り試験：島津製作所製オートグラフAGS-Jを用いて樹脂サンプルに開けた2つの穴に通した鋼鉄製シャフトを毎分5mmの速度で破損するまで引張り、降伏点までの伸びとこのときの応力を引張り強度として記録した。両者数値が大きいほど破損しにくい材料である。

[0126] ・引張り試験用サンプル：直径45mm、厚さ2.0mmの円盤状の成形体に、外周縁から中心方向5.0mmの位置において、直径方向に対向する2点に直径1.6mmの穴を開け、引張り試験用サンプルとした。

[0127] [実施例1]

1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン49.6質量部にフオクロミック化合物として前記式（9）化合物を0.05質量部、ジメチルチンジクロリド0.15質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量400のポリエチレングリコール40.9質量部、および、グリセリン9.5質量部を添加して混合、攪拌を続けた。液が透明になったところで5mmHg下20分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを20℃の炉に投入して8時間保ち、さらに120℃まで12時間かけて昇温した。そのまま120℃で3時間加熱した後、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（直径45mm、厚さ2.0mmの円盤状）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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ ：575nm）での発色前後の光線透過率変化量（ $\Delta T\%_{\max}$ ）が65.2%、退色半減期（ $F1/2$ ）が375秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが32kgf、伸びが12.6%という良好な結果を示した。結果を表-1に示す。

[0128] [実施例2]

1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン39.3質量部にフ

フトクロミック化合物として前記式(9)化合物を0.05質量部、ジメチルチンジクロリド0.15質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に、数平均分子量400のポリエチレングリコール29.1質量部、および、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)31.6質量部を添加し、十分混合、攪拌したところで5 mmHg下20分間脱気してこの溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを20℃の炉に投入して8時間保ち、さらに120℃まで12時間かけて昇温した。そのまま120℃で3時間加熱した後、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(直径45 mm、厚さ2.0 mmの円盤状)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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長($\lambda_{\max}$: 575 nm)での発色前後の光線透過率変化量($\Delta T\%_{\max}$)が32.5%、退色半減期($F1/2$)が1500秒であった。さらに、引張り試験における、引張り強さが38 kgf、伸びが5.9%という良好な結果を示した。結果を表-1に示す。

[0129] [実施例3]

ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート45.8質量部に実施例1と同様にフトクロミック化合物として前記式(9)化合物を0.05質量部、ジメチルチンジクロリド0.70質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量1000のポリエチレングリコール28.4質量部、および、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25.8質量部を添加して混合、溶解した。液が透明になったところで5 mmHg下20分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを20℃の炉に投入して8時間保ち、さらに120℃まで12時間かけて昇温した。そのまま120℃で3時間加熱した後、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(直径45 mm、厚さ2.0 mmの円盤状)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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$: 575 nm) での発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) が 60.6%、退色半減期 ($F1/2$) が 345 秒という良好な結果を示した。次に、成形体から得られた引張り試験用サンプルを用いて、引張り試験を行ったところ、引張り強さは 45 kgf、伸びは 7.7% であった。結果を表 1 に示す。

[0130] [実施例 4]

ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 44.7 質量部に実施例 1 と同様にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を 0.05 質量部、ジメチルチンジクロリド 0.70 質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量 2000 のポリエチレングリコール 27.7 質量部、および、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 27.6 質量部を添加して混合、溶解した。液が透明になったところで 5 mmHg 下 20 分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを 20℃ の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 120℃ まで 12 時間かけて昇温した。そのまま 120℃ で 3 時間加熱した後、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 (直径 45 mm、厚さ 2.0 mm の円盤状) 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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$: 575 nm) での発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) が 65.9%、退色半減期 ($F1/2$) が 210 秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが 39 kgf、伸びが 6.9% という良好な結果を示した。結果を表 1 に示す。

[0131] [実施例 5]

ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート 43.2 質量部に

実施例 1 と同様にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を 0.05 質量部、ジメチルチンジクロリド 0.70 質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量 1000 のポリプロピレングリコール 33.5 質量部、および、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 23.3 質量部を添加して混合、溶解した。液が透明になったところで 5 mmHg 下 20 分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを 20℃ の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 120℃ まで 12 時間かけて昇温した。そのまま 120℃ で 3 時間加熱した後、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（直径 45 mm、厚さ 2.0 mm の円盤状）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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$: 570 nm) での発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) が 70.6%、退色半減期 ($F1/2$) が 165 秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが 34 kgf、伸びが 7.8% という良好な結果を示した。結果を表 1 に示す。

[0132] [実施例 6]

m-キシリレンジイソシアネート 40.8 質量部にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を 0.05 質量部、ジメチルチンジクロリド 0.01 質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量 1000 のポリエチレングリコール 26.1 質量部、および、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 33.1 質量部を添加して混合、攪拌した。液が均一になったところで 5 mmHg 下 20 分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを 20℃ の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 120℃ まで 12 時間かけて昇温した。そのまま 120℃ で 3 時間加熱した後、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（直径 45 mm、厚さ 2.0 mm の円盤状

)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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$: 570 nm) での発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) が49.6%、退色半減期 ($F1/2$) が1100秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが42 kgf、伸びが8.3%という良好な結果を示した。結果を表-1に示す。

[0133] [実施例7]

m-キシリレンジイソシアネート40.8質量部にフォトクロミック化合物として前記式(9)化合物を0.05質量部、ジメチルチンジクロリド0.01質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量1000のポリプロピレングリコール26.1質量部、および、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33.1質量部を添加して混合、攪拌した。液が均一になったところで5 mmHg下20分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを20℃の炉に投入して8時間保ち、さらに120℃まで12時間かけて昇温した。そのまま120℃で3時間加熱した後、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(直径45 mm、厚さ2.0 mmの円盤状)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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$: 570 nm) での発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) が75.5%、退色半減期 ($F1/2$) が115秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが41 kgf、伸びが8.4%という良好な結果を示した。結果を表-1に示す。

[0134] [実施例8]

2, 5 (2, 6) -ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 4 2. 8 質量部にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を 0. 05 質量部、ジメチルチンジクロリド 0. 10 質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量 1000 のポリプロピレングリコール 25. 2 質量部、および、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 32. 0 質量部を添加して混合、攪拌した。液が均一になったところで 5 mmHg 下 20 分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを 20℃ の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 120℃ まで 12 時間かけて昇温した。そのまま 120℃ で 3 時間加熱した後、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 (直径 45 mm、厚さ 2. 0 mm の円盤状) 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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$: 570 nm) での発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) が 71. 8%、退色半減期 ($F1/2$) が 135 秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが 50 kgf、伸びが 6. 7% という良好な結果を示した。結果を表 1 に示す。

[0135] [実施例 9]

2, 5 (2, 6) -ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン 4 1. 0 質量部にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を 0. 05 質量部、ジメチルチンジクロリド 0. 10 質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量 700 のポリプロピレングリコール 22. 5 質量部、および、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) 36. 5 質量部を添加して混合、攪拌した。液が均一になったところで 5 mmHg 下 20 分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを 20℃ の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 120℃ まで 12 時間かけて昇温した。そのまま 120℃ で 3 時間加熱した後

、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（直径45mm、厚さ2.0mmの円盤状）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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ ：570nm）での発色前後の光線透過率変化量（ $\Delta T\%_{\max}$ ）が57.1%、退色半減期（ $F1/2$ ）が190秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが58kgf、伸びが6.9%という良好な結果を示した。結果を表-1に示す。

[0136] [実施例10]

2, 5 (2, 6) -ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン38. 6質量部にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を0. 05質量部、ジメチルチンジクロリド0. 10質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に数平均分子量927の2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (ビスフェノールA) のポリプロピレングリコール付加体 (付加PPGの数平均分子量換算で701) 35. 2質量部、および、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26. 2質量部を添加して混合、攪拌した。液が均一になったところで5mmHg下20分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを20℃の炉に投入して8時間保ち、さらに120℃まで12時間かけて昇温した。そのまま120℃で3時間加熱した後、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（直径45mm、厚さ2.0mmの円盤状）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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長（ $\lambda_{\max}$ ：570nm）での発色前後の光線透過率変化量（ $\Delta T\%_{\max}$ ）が55. 1%、退色半減期（ $F1/2$ ）が1100秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引

張り強さが59 kgf、伸びが7.4%という良好な結果を示した。結果を表-1に示す。

[0137] [実施例11]

2, 5 (2, 6) -ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン41. 9質量部にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を0. 05質量部、ジメチルチンジクロリド0. 10質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に3-メチル-1, 5-ペンタンジオールにアジピン酸とイソフタル酸の等モル混合物を等モルで反応させた数平均分子量2000のポリエステル化合物24. 6質量部、および、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33. 5質量部を添加して混合、攪拌した。液が均一になったところで5 mmHg下20分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを20℃の炉に投入して8時間保ち、さらに120℃まで12時間かけて昇温した。そのまま120℃で3時間加熱した後、炉から成型型を取り出し、成型型をはずして、重合して得られた成形体 (直径45 mm、厚さ2. 0 mmの円盤状) 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紫色に着色し、光線を遮蔽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。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長 ($\lambda_{\max}$: 570 nm) での発色前後の光線透過率変化量 ($\Delta T\%_{\max}$) が61. 9%、退色半減期 ($F1/2$) が145秒という良好な結果を示した。さらに、引張り試験における、引張り強さが56 kgf、伸びが7. 0%という良好な結果を示した。結果を表-1に示す。

[0138] [比較例1]

2, 2'-ビス [4- (メタクリロイルオキシエトキシ) フェニル] プロパン50質量部、トリエチレングリコールジメタクリレート50質量部の混合溶液100質量部に、フォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を0. 05質量部溶解させて、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデ

カネート 1.0 質量部、重合度調整剤として 2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 1.0 質量部を加えて混合、5 mmHg 下 20 分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを 20℃の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 90℃まで 12 時間かけて昇温した。そのまま 90℃で 3 時間加熱した後、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（直径 45 mm、厚さ 2.0 mm の円盤状）を取り出した。

成形体は無色透明であり、太陽光線下で紫色に着色し、光線を遮蔽すると直ちに消色するという良好な調光性能を有するものであった。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長（ $\lambda_{\max}$: 575 nm）での発色前後の光線透過率変化量（ $\Delta T\%_{\max}$ ）が 75.4%、退色半減期（ $F1/2$ ）が 255 秒であった。しかし、成形体から得られた引張り試験用サンプルを用いて、引張り試験を行ったところ、引張り強さは 14 kgf、伸びは 0.9%であった。結果を表 1 に示す。

[0139] [比較例 2]

ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート 59.4 質量部に実施例 1 と同様にフォトクロミック化合物として前記式 (9) 化合物を 0.05 質量部、ジメチルチンジクロリド 0.70 質量部を加え、混合攪拌して溶解した。この混合液に 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 40.6 質量部を添加して混合、溶解した。液が透明になったところで 5 mmHg 下 20 分間脱気し、この溶液をポリエチレン製のシート型に注入した。これを 20℃の炉に投入して 8 時間保ち、さらに 120℃まで 12 時間かけて昇温した。そのまま 120℃で 3 時間加熱した後、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（直径 45 mm、厚さ 2.0 mm の円盤状）を取り出した。

成形体は紫色の着色があり、太陽光線下に置くとわずかに着色が濃くなった。成形体の調光性能を評価したところ、極大吸収波長（ $\lambda_{\max}$: 575 nm）での発色前後の光線透過率変化量（ $\Delta T\%_{\max}$ ）が 10.0%、退色半減期

(F 1/2) は光線照射を止めてから 1 時間経過しても $\lambda_{\max}$ における吸光度が発色前の吸光度に対して 1 / 2 まで回復せず、測定不能とした。一方、引張り試験において、引張り強さが 69 kgf、伸びが 4.1 % となった。結果を表 1 に示す。

[0140] 実施例 1 ~ 11 と比較例 2 の結果から、実施例では、発色前後の光線透過率変化量、および退色半減期 (F 1/2) が共に、比較例に比べ良好であり、フォトクロミック性能に優れていることが分かった。また、比較例 1 で得られた樹脂は、本実施例で得られたポリ (チオ) ウレタン樹脂と比較すると、退色半減期 (F 1/2) が測定できず、さらに脆く、強度など物性が劣る結果であった。

[0141] [表 1]

表 1

	A成分	B成分	C成分	D成分	官能基当量比		$\Delta T\%_{\max}$ %	F1/2 sec	引っ張り kgf	伸び %
					B/A	C/A				
実施例 1	a-1	b-1	C-1	式 (9)	0.40	0.60	65.2	375	32	12.6
実施例 2	a-1	b-1	C-2	式 (9)	0.36	0.64	32.5	1500	38	5.9
実施例 3	a-2	b-2	C-3	式 (9)	0.16	0.84	60.6	345	45	7.7
実施例 4	a-2	b-3	C-3	式 (9)	0.08	0.92	65.9	210	39	6.9
実施例 5	a-2	b-4	C-3	式 (9)	0.20	0.80	70.6	165	34	7.8
実施例 6	a-3	b-2	C-3	式 (9)	0.12	0.88	49.6	1100	42	8.3
実施例 7	a-3	b-4	C-3	式 (9)	0.12	0.88	75.5	115	41	8.4
実施例 8	a-4	b-4	C-3	式 (9)	0.12	0.88	71.8	135	50	6.7
実施例 9	a-4	b-5	C-2	式 (9)	0.16	0.84	57.1	190	58	6.9
実施例 10	a-4	b-6	C-3	式 (9)	0.20	0.80	55.1	1100	59	7.4
実施例 11	a-4	b-7	C-3	式 (9)	0.06	0.94	61.9	145	56	7.0
比較例 1	メタクリル樹脂			式 (9)	—	—	75.4	255	14	0.9
比較例 2	a-2	—	C-3	式 (9)	—	1.00	10.0	測定不能	69	4.1

[0142] 表 1 に記載の各成分は以下のとおり。

(A成分)

a-1 : 1, 3-ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン

a-2 : ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート

a-3 : m-キシリレンジイソシアネート

a-4 : 2, 5-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタンと 2, 6-ビス (イソシアナトメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ

タンとの混合物

(B成分)

- b-1 : 数平均分子量400のポリエチレングリコール
- b-2 : 数平均分子量1000のポリエチレングリコール
- b-3 : 数平均分子量2000のポリエチレングリコール
- b-4 : 数平均分子量1000のポリプロピレングリコール
- b-5 : 数平均分子量700のポリプロピレングリコール
- b-6 : 数平均分子量927の2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名:ビスフェノールA)のポリプロピレングリコール付加体
- b-7 : 3-メチルー1, 5-ペンタンジオールにアジピン酸とイソフタル酸の等モル混合物を等モルで反応させた数平均分子量2000のポリエステル化合物

(C成分)

- c-1 : グリセリン
- c-2 : 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)
- c-3 : 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

[0143] 以上より、二官能以上のポリイソシアネート化合物(A)、一般式(1)で表されるポリオール化合物(B)、二官能以上の活性水素化合物(C)、およびフォトクロミック化合物(D)を含む重合性組成物を重合して得られる、本発明のフォトクロミック光学材料は、ポリ(チオ)ウレタン樹脂に従来例がない程の高いフォトクロミック性能を付与することができた。従って、眼鏡用レンズ等に用いられるフォトクロミック性能をもつ光学用材料として極めて有用である。

[0144] また、本発明の製造方法によれば、二官能以上のポリイソシアネート化合物(A)、一般式(1)で表されるポリオール化合物(B)、および二官能以上の活性水素化合物(C)を含むモノマー混合物に予めフォトクロミック化合物(D)を溶解して重合性組成物を調製し、当該組成物をモールドに注

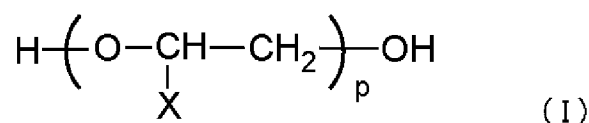
入後、重合させてフォトクロミックレンズを得ることができる。つまり、レンズ成型と同時に調光性能が付与されることから、フォトクロミック性能を付与するためのコーティング層等を別途設ける必要がなく製造上の工数が少ないため、生産効率が向上し、さらに生産コストの面でも優位である。さらに、重合性組成物を硬化して得られるレンズ基材中に、フォトクロミック化合物を均一に分散させることが容易であるため、レンズ形状に関わらず一定の調光性能を有する品質の安定したレンズを量産する方法としても極めて有用である。

[0145] この出願は、2014年2月3日に提出された日本出願特願2014-018928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。

[0146] 本発明は以下の態様も取り得る。

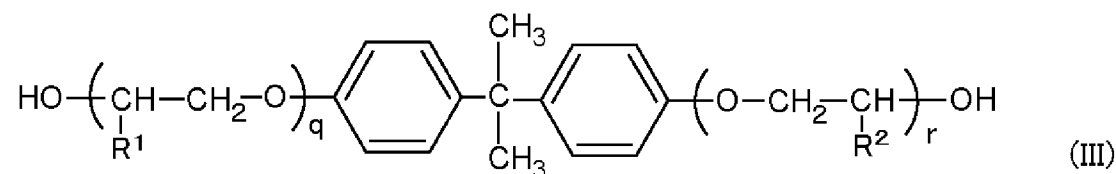
[a 1] (A) 1種以上の二官能以上のポリイソシアネート化合物と、
(B) 一般式(I)または一般式(III)で表される化合物から選択される1種以上の化合物と、

[化25]



(式(I)中、pは4～100の数値を示し、Xは水素原子またはメチル基を示し、複数存在するXは同一でも異なってもよい。)

[化26]



(式(III)中、q、rは、それぞれ1以上の数値を示し、かつqとrの合計は2～100の数値を示す。R¹およびR²は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在するR¹またはR²は、それぞれ

同一でも異なってもよい。)

(C) 1種以上の、二官能以上の活性水素化合物（ただし、前記化合物（B）を除く）と、

(D) フォトクロミック化合物と、
を含む、光学材料用重合性組成物。

[a 2] 活性水素化合物（C）が、ポリオール化合物、ポリチオール化合物およびヒドロキシ基を有するチオール化合物よりなる群から選択される1種以上である、[a 1]に記載の光学材料用重合性組成物。

[a 3] 活性水素化合物（C）が三官能以上の活性水素化合物である、[a 1]または[a 2]に記載の光学材料用重合性組成物。

[a 4] 活性水素化合物（C）が、グリセリン、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）、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、1, 1, 3, 3-テトラキス（メルカプトメチルチオ）プロパン、および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）よりなる群から選択される1種以上である、[a 1]～[a 3]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[a 5] 化合物（B）が一般式（I）で表される化合物である、[a 1]～[a 4]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[a 6] 前記一般式（I）で表される化合物がポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、[a 1]～[a 5]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

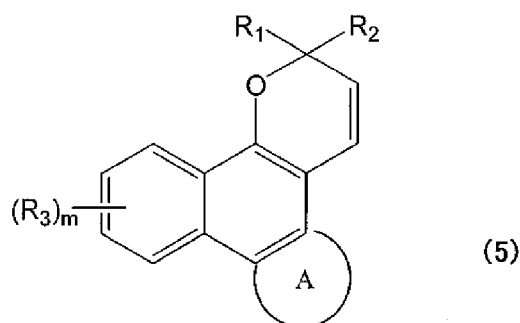
[a 7] 前記一般式（I）で表される化合物の数平均分子量が200～4000である、[a 1]～[a 6]のいずれかに記載の光学材料用重合性組

成物。

[a 8] 前記一般式 (1) で表される化合物の数平均分子量が 1000～3000 である、[a 1]～[a 7] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[a 9] フォトクロミック化合物 (D) は、下記一般式 (5) で表される、[a 1]～[a 8] のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物；

[化27]



(式中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、独立して、水素；炭素数 1～12 の直鎖または分岐アルキル基；炭素数 3～12 のシクロアルキル基；置換または無置換である、炭素数 6～24 のアリール基または炭素数 4～24 のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1～12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1～12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1～12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2～12 の直鎖または分岐のアルケニル基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N(R)_2$ 基（ R が炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基である。 R が 2 つ存在する場合、2 つの R は同一でも異なってもよい。））、およびメタクリロイル基またはアクリロイル基から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；

アルキルまたはヘテロアルキル基（炭素数 1～4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）

を表し、

R_3 は同一でも異なってもよく、独立して、ハロゲン原子；

炭素数 1～12 の直鎖または分岐アルキル基；

炭素数 3～12 のシクロアルキル基；

炭素数 1～12 の直鎖または分岐アルコキシ基；

少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1～12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 3～12 のハロシクロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1～12 の直鎖または分岐ハロアルコキシ基；

置換または無置換である、炭素数 6～24 のアリール基または炭素数 4～24 のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1～12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1～12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1～12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2～12 の直鎖または分岐のアルケニル基、およびアミノ基、から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；

アルキルまたはヘテロアルキル基（炭素数 1～4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）；
置換または無置換のフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、炭素数 1～6 の直鎖または分岐アルキル基またはアルコキシ基から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；

$-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-CONH_2$ 、または $-CONHR$

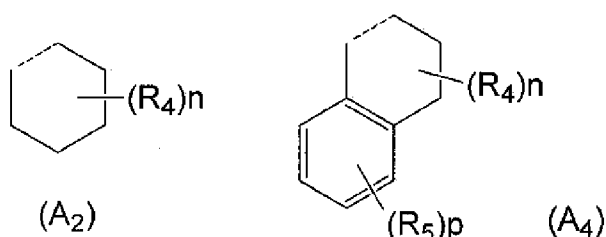
（ R が、炭素数 1～6 の直鎖または分岐のアルキル基である。）；

—O C O R₈または—C O O R₈（ここで、R₈が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、またはR₁、R₂において、置換アリールまたは置換ヘテロアリール基の置換基の少なくとも1つにより置換されているフェニル基または無置換のフェニル基である。）；
を表し、

mが0から4までの整数であり；

Aが、下記式（A₂）または式（A₄）

[化28]



のアネル化環を表し、これらのアネル化環において、

点線が、一般式（5）のナフトピラン環の炭素C₅炭素C₆結合を表し；

アネル化環（A₄）のα結合が、一般式（5）のナフトピラン環の炭素C₅または炭素C₆に結合されることができ；

R₄が、同じかまたは異なり、独立して、OH、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を表し、もしくは2つのR₄がカルボニル（CO）を形成し；

R₅が、ハロゲン；

炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基；

少なくとも1つのハロゲン原子により置換された、炭素数1～6の直鎖または分枝のハロアルキル基；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数1～6の直鎖または分枝のアルコキシ基；

置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般式（5）のR₁、R₂基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合

、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。) ;

$-NH_2$ 、 $-NHR$

(ここで、 R が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。) ;
置換または無置換であるフェノキシまたはナフトキシ基(置換基として、少なくとも炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を有する。) ;

$-COR_9$ 、 $-COOR_9$ または $-CONHR_9$ 基(ここで、 R_9 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または置換または無置換のフェニルまたはベンジル基(置換基として、一般式(5)の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。)) ;

A が(A_4)を示す場合、 n が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 A が(A_2)を示す場合、 n が0から2までの整数である。)

。

[a 1 0] ポリイソシアネート化合物(A)は、キシリレ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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートよりなる群から選択される1種以上である、[a 1]～[a 9]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[a 1 1] [a 1]～[a 1 0]のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の硬化物からなる成形体。

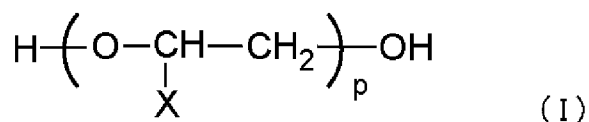
[a 1 2] [a 1 1]に記載の成形体からなる光学材料。

[a 1 3] [a 1 1]に記載の成形体からなるプラスチックレンズ。

[a 1 4] (A) 1種以上の二官能以上のポリイソシアネート化合物と、

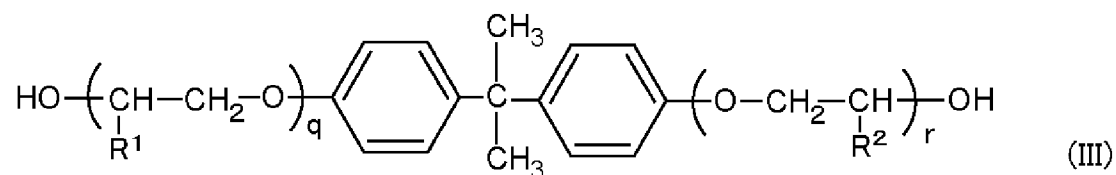
(B) 一般式(I)または一般式(III)で表される化合物から選択される1種以上の化合物と、

[化29]



(式 (I) 中、 p は 4 ～ 100 の数値を示し、 X は水素原子またはメチル基を示し、複数存在する X は同一でも異なってもよい。)

[化30]



(式 (III) 中、 q 、 r は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 以上の数値を示し、かつ q と r の合計は 2 ～ 100 の数値を示す。 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

(C) 1 種以上の、二官能以上の活性水素化合物（ただし、前記化合物 (B) を除く）と、

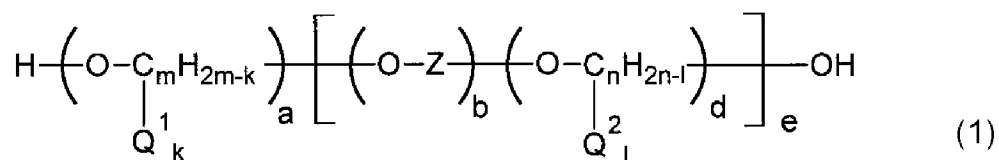
(D) フォトクロミック化合物と、を混合して、光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

前記光学材料用重合性組成物を鋳型内に注型重合することによりレンズ基材を形成する工程と、を含む、プラスチックレンズの製造方法。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリイソシアネート化合物と、
(B) 下記一般式 (1)

[化1]



(式 (1) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 a は 0 以上の数値を示し、 b は 0 以上の数値を示し、 d は 0 以上の数値を示し、 e は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 30 の 2 価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が 100 以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物 (ただし、前記化合物 (B) を除く) と、

(D) フォトクロミック化合物と、

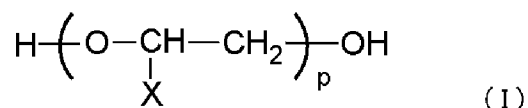
を含む、光学材料用重合性組成物。

- [請求項2] ポリイソシアネート化合物 (A) が、ヘキサ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、キシリレンジイソシアネート、イソホロレ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、ジシクロヘキシルメタ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、フェニレンジイソシアネート、および

ジフェニルメタンジイソシアネートよりなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 に記載の光学材料用重合性組成物。

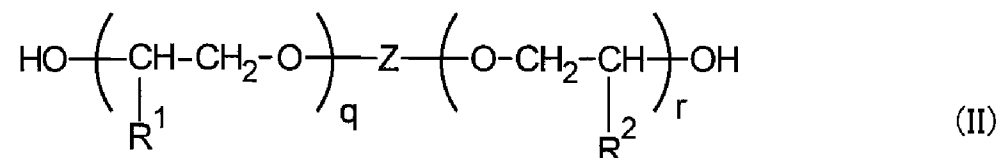
[請求項3] ポリオール化合物 (B) は、数平均分子量が 100 以上であり、下記一般式 (I) ~ 下記一般式 (IV) で表される化合物から選択される 1 種以上の化合物である、請求項 1 または 2 に記載の光学材料用重合性組成物；

[化2]



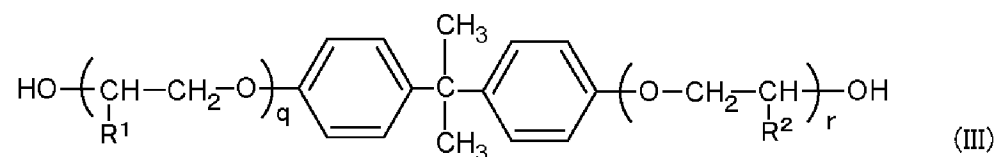
(式 (I) 中、p は 4 ~ 100 の数値を示し、X は水素原子またはメチル基を示し、複数存在する X は同一でも異なってもよい。)

[化3]



(式 (II) 中、q、r は、同一でも異なってもよく、それぞれ 1 以上の数値を示し、かつ q と r の合計は 2 ~ 100 の数値を示す。R¹ および R² は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R¹ または R² は、それぞれ同一でも異なってもよい。Z は、置換または無置換の 2 価の芳香族基、置換または無置換の炭素数 1 ~ 20 の芳香族基を含んでも良い 2 価の脂肪族基を示す。)

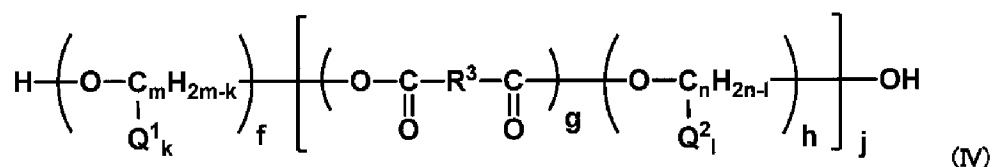
[化4]



(式 (III) 中、q、r は、同一でも異なってもよく、それぞれ

1 以上の数値を示し、かつ q と r の合計は 2 ～ 100 の数値を示す。
 R^1 および R^2 は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を示し、複数存在する R^1 または R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[化5]



(式 (IV) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 f は 0 以上の数値を示し、 g は 1 以上の数値を示し、 h は 1 以上の数値を示し、 j は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 R^3 は炭素数 1 ～ 20 の直鎖または分岐アルキレン基、または、炭素数 1 ～ 10 の直鎖または分岐アルキル基を置換基として有していても良いフェニレン基を示し、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。)

[請求項4] ポリオール化合物 (B) が一般式 (I)、一般式 (III) または一般式 (IV) で表される化合物である、請求項 3 に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項5] 前記一般式 (I) で表される化合物がポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、請求項 3 または 4 に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項6] 前記一般式 (I) で表される化合物の数平均分子量が 200 ～ 4000 である、請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項7] 前記一般式 (I) で表される化合物の数平均分子量が 300 ～ 30

00である、請求項3～5のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項8] 前記一般式(II)で表される化合物の数平均分子量が400～2000である、請求項3または4に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項9] 前記一般式(III)で表される化合物の数平均分子量が400～2000である、請求項3または4に記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項10] 前記一般式(IV)で表される化合物の数平均分子量が600～3000である、請求項3または4に記載の光学材料用重合性組成物。

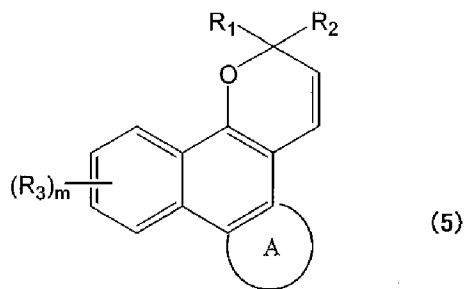
[請求項11] 活性水素化合物(C)が、ポリオール化合物、ポリチオール化合物およびヒドロキシ基を有するチオール化合物よりなる群から選択される1種以上である、請求項1～10のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項12] 活性水素化合物(C)が三官能以上の活性水素化合物である、請求項1～11のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項13] 活性水素化合物(C)が、グリセリン、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)、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、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、および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)よりなる群から選択される1種以上である、請求項1～12のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項14] フォトクロミック化合物(D)は、下記一般式(5)で表される、請求項1～13のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物；

[化6]



(式中、 R_1 および R_2 は同一でも異なってもよく、独立して、水素；

炭素数1～12の直鎖または分岐アルキル基；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

置換または無置換である、炭素数6～24のアリール基または炭素数4～24のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～12の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数1～12の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数2～12の直鎖または分岐のアルケニル基、 $-NH_2$ 基、 $-NHR$ 基、 $-N(R)_2$ 基（ R が炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基である。 R が2つ存在する場合、2つの R は同一でも異なってもよい。））、およびメタクリロイル基またはアクリロイル基から選択される少なくとも1つの置換基を有する。）；

アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数1～4の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）

を表し、

R_3 は同一でも異なってもよく、独立して、ハロゲン原子；
炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルキル基；
炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基；
炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐アルコキシ基；
少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 3 ～ 12 のハロシクロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐ハロアルコキシ基；
置換または無置換である、炭素数 6 ～ 24 のアリール基または炭素数 4 ～ 24 のヘテロアリール基（置換基として、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルコキシ基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルキル基、少なくとも 1 つのハロゲン原子で置換された炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のハロアルコキシ基、少なくとも一つの炭素数 1 ～ 12 の直鎖または分岐のアルキル基またはアルコキシ基により置換されたフェノキシ基またはナフトキシ基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖または分岐のアルケニル基、およびアミノ基、から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；
アラルキルまたはヘテロアラルキル基（炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐アルキル基が前記のアリール基またはヘテロアリール基で置換されている。）；
置換または無置換のフェノキシまたはナフトキシ基（置換基として、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐アルキル基またはアルコキシ基から選択される少なくとも 1 つの置換基を有する。）；
 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-CONH_2$ 、または $-CONHR$
（ R が、炭素数 1 ～ 6 の直鎖または分岐のアルキル基である。）；

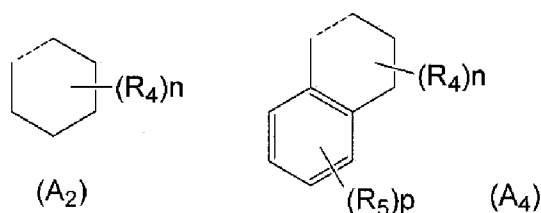
—O C O R₈または—C O O R₈（ここで、R₈が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、またはR₁、R₂において、置換アリールまたは置換ヘテロアリール基の置換基の少なくとも1つにより置換されているフェニル基または無置換のフェニル基である。）；

を表し、

mが0から4までの整数であり；

Aが、下記式（A₂）または式（A₄）

[化7]



のアネル化環を表し、これらのアネル化環において、

点線が、一般式（5）のナフトピラン環の炭素C₅炭素C₆結合を表し；

アネル化環（A₄）のα結合が、一般式（5）のナフトピラン環の炭素C₅または炭素C₆に結合されることができ；

R₄が、同じかまたは異なり、独立して、OH、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を表し、もしくは2つのR₄がカルボニル（C O）を形成し；

R₅が、ハロゲン；

炭素数1～12の直鎖または分枝のアルキル基；

少なくとも1つのハロゲン原子により置換された、炭素数1～6の直鎖または分枝のハロアルキル基；

炭素数3～12のシクロアルキル基；

炭素数1～6の直鎖または分枝のアルコキシ基；

置換または無置換のフェニルまたはベンジル基（置換基として、一般

式(5)の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。)；

$-NH_2$ 、 $-NHR$

(ここで、 R が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基である。)；

置換または無置換であるフェノキシまたはナフトキシ基(置換基として、少なくとも炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基またはアルコキシ基を有する。)；

$-COR_9$ 、 $-COOR_9$ または $-CONHR_9$ 基(ここで、 R_9 が、炭素数1～6の直鎖または分枝のアルキル基、または炭素数3～6のシクロアルキル基、または置換または無置換のフェニルまたはベンジル基(置換基として、一般式(5)の R_1 、 R_2 基が独立してアリールまたはヘテロアリール基に対応する場合、 R_1 、 R_2 基の定義において上述した置換基の少なくとも1つを有する。))；

A が(A_4)を示す場合、 n が0から2までの整数であり、 p が0から4までの整数であり、 A が(A_2)を示す場合、 n が0から2までの整数である。))。

[請求項15] ポリイソシアネート化合物(A)に対するポリオール化合物(B)の官能基当量比(B/A)が0.02～0.6、ポリイソシアネート化合物(A)に対する活性水素化合物(C)の官能基当量比(C/A)が0.4～0.98である、請求項1～14のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物。

[請求項16] 請求項1～15のいずれかに記載の光学材料用重合性組成物の硬化物からなる成形体。

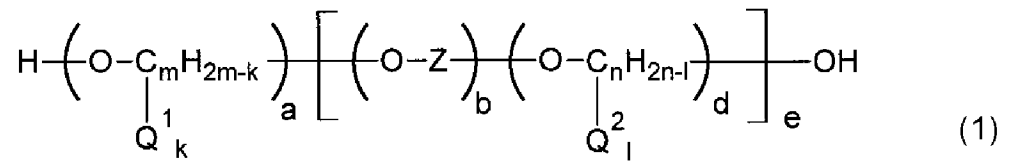
[請求項17] 請求項16に記載の成形体からなる光学材料。

[請求項18] 請求項16に記載の成形体からなるプラスチックレンズ。

[請求項19] (A) ポリイソシアネート化合物と、

(B) 下記一般式 (1)

[化8]



(式 (1) 中、 m は 1 ～ 20 の数値を示し、 k は 0 ～ $2m$ を示し、 n は 1 ～ 20 の数値を示し、 l は 0 ～ $2n$ を示し、 a は 0 以上の数値を示し、 b は 0 以上の数値を示し、 d は 0 以上の数値を示し、 e は 1 以上の数値を示す。 Q^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^1 は同一でも異なってもよい。 Q^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を示し、複数存在する Q^2 は同一でも異なってもよい。 Z は、芳香族基を含んでもよい炭素数 1 ～ 30 の 2 価の有機基を示し、複数存在する Z は同一でも異なってもよい。)

で表され、数平均分子量が 100 以上であるポリオール化合物と、

(C) 二官能以上の活性水素化合物 (ただし、前記化合物 (B) を除く) と、

(D) フォトクロミック化合物と、を混合して、光学材料用重合性組成物を調製する工程と、

前記光学材料用重合性組成物を鋳型内に注型重合することによりレンズ基材を形成する工程と、

を含む、プラスチックレンズの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/48(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, C08L75/00-75/16, C08K3/00-13/08, G02B1/04, G02C7/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 64-033154 A (Pilkington, PLC), 03 February 1989 (03.02.1989), claims; page 4, lower left column, line 5 to page 6, upper right column, line 2; examples & US 4889413 A & EP 294056 A2	1-13, 15-19 14-19
X Y A	JP 2000-515904 A (Corning Inc.), 28 November 2000 (28.11.2000), claims; page 6, line 2 to page 10, line 15; examples & US 6083427 A & WO 1998/003890 A1 & EP 944689 A1	1-13, 15-18 14-18 19

☒ 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
21 April 2015 (21.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

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/JP2015/052874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-513276 A (Corning Inc.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims; paragraph [0114]; examples & US 2003/0193044 A1 & WO 2003/089489 A1 & EP 1495061 A1	14-19 1-13
Y A	JP 2004-500319 A (Corning S.A.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0040] to [0047]; examples & US 2002/0197562 A1 & US 6506538 B1 & WO 2000/015628 A1 & EP 1119560 A1	14-19 1-13
Y A	JP 2007-091595 A (Tokuyama Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims; paragraphs [0010] to [0050]; examples & WO 2007/037470 A1	14-19 1-13
A	WO 2012/141250 A1 (Tokuyama Corp.), 18 October 2012 (18.10.2012), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2001-512516 A (PPG Industries Ohio, Inc.), 21 August 2001 (21.08.2001), entire text & US 6187444 B1 & WO 1998/037115 A1 & EP 963390 A1	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/48(2006.01)i, C08G18/66(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04, C08L75/00-75/16, C08K3/00-13/08, G02B1/04, G02C7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 64-033154 A（ヒルキンソン・ピーエルシー）1989.02.03, 特許 請求の範囲, 第4頁左下欄第5行－第6頁右上欄第2行, 実施例 & US 4889413 A & EP 294056 A2	1-13, 15-19 14-19
X Y A	JP 2000-515904 A（コーニング インコーポレイテッド） 2000.11.28, 特許請求の範囲, 第6頁第2行－第10頁第15行, 実施例 & US 6083427 A & WO 1998/003890 A1 & EP 944689 A1	1-13, 15-18 14-18 19
Y	JP 2006-513276 A（コーニング インコーポレイテッド）	14-19

☒ 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

2 1 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

大木 みのり

4 J

4 8 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	2006.04.20, 特許請求の範囲, 【0114】, 実施例 & US 2003/0193044 A1 & WO 2003/089489 A1 & EP 1495061 A1	1-13
Y A	JP 2004-500319 A (コーニング ソシエテ アノニム) 2004.01.08, 特許請求の範囲, 【0040】 - 【0047】, 実施例 & US 2002/0197562 A1 & US 6506538 B1 & WO 2000/015628 A1 & EP 1119560 A1	14-19 1-13
Y A	JP 2007-091595 A (株式会社トクヤマ) 2007.04.12, 特許請求の範 囲, 【0010】 - 【0050】, 実施例 & WO 2007/037470 A1	14-19 1-13
A	WO 2012/141250 A1 (株式会社トクヤマ) 2012.10.18, 全文 (ファミ リーなし)	1-19
A	JP 2001-512516 A (ピーピージー・インダストリーズ・オハイオ・ インコーポレイテッド) 2001.08.21, 全文 & US 6187444 B1 & WO 1998/037115 A1 & EP 963390 A1	1-19