

(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  
2012年10月18日(18.10.2012)



(10) 国際公開番号  
WO 2012/141250 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 9/02 (2006.01) G02C 7/02 (2006.01)  
G02B 5/23 (2006.01) G02C 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060029
- (22) 国際出願日: 2012年4月12日(12.04.2012)
- (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 2011-088988 2011年4月13日(13.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ(Tokuyama Corporation) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平連 利光(HIRAREN, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 森 力宏(MORI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 清水 康智(SHIMIZU, Yasutomo) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 前田・鈴木国際特許業務法人(MAEDA & SUZUKI); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町
- 1丁目1番17号 東京堂神保町第3ビル2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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))  
— 補正された請求の範囲(条約第19条(1))

(54) Title: PHOTOCROMIC COMPOSITION

(54) 発明の名称: フォトクロミック組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a photochromic composition which functions as an adhesive layer for bonding optical sheets comprising a polycarbonate resin or the like and which can yield an optical sheet laminate having excellent tight adhesion, heat resistance, solvent resistance and photochromic properties, particularly, a photochromic composition capable of yielding an optical sheet laminate such that, when a polymerizable monomer is polymerized with the optical sheet laminate buried therein, the elution of the photochromic composition from the optical sheet laminate can be minimized. [Solution] A photochromic composition characterized by containing (A) a polyurethane resin having an isocyanurate skeleton and (B) a photochromic compound.

(57) 要約: 【課題】 ポリカーボネート樹脂などからなる光学シートを接合するための接着層として機能するフォトクロミック組成物であって、該組成物を使用した積層体が、優れた密着性、耐熱性、耐溶剤性、フォトクロミック性を示すフォトクロミック組成物を提供する。特に、重合性モノマー等に埋設し、重合する際に、該光学シートからの該組成物の染み出しを押さえることが可能であるフォトクロミック組成物を提供する。【解決手段】 イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂(A)、及びフォトクロミック化合物(B)とを含んでなることを特徴とするフォトクロミック組成物を提供する。

WO 2012/141250 A1

## 明 細 書

**発明の名称**： フォトクロミック組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、新規なフォトクロミック組成物に関する。具体的には、ポリカーボネート樹脂製などの光学シート又はフィルム同士を接合するためのフォトクロミック接着剤として好適に使用できる、新規なフォトクロミック組成物に関する。また、本発明は、該フォトクロミック組成物からなる接着層を介して光学シート又は光学フィルムが互いに接合された積層構造を有する光学物品に関する。

### 背景技術

[0002] 近年米国を中心として、透明で優れた耐衝撃性を有するポリカーボネート樹脂を用いたプラスチック製レンズが、防眩性を有するサングラス用途において、急速に需要を伸ばしている。そして、このようなプラスチック製サングラスは、フォトクロミック化合物を含有させることによって、周囲の明るさに応じて透過率が変化して防眩性を調節できる、プラスチック製フォトクロミックサングラス（フォトクロミックレンズ）が人気を得ている。

[0003] フォトクロミックレンズは、様々な方法で製造されている。具体的には、プラスチックレンズの表面にフォトクロミック化合物を含むコーティング組成物を塗布する方法、プラスチックレンズの材質自体にフォトクロミック化合物を混合し、レンズを形成する方法が挙げられる。

[0004] また、部分的な加工ができること、平滑なフォトクロミック層を形成できること、及び射出成型でプラスチックレンズを製造する際に、同時にフォトクロミック特性を付与できるという点で、以下の方法も検討が進んでいる。つまり、フォトクロミック化合物とポリウレタン樹脂とを含むフォトクロミック接着剤（フォトクロミック組成物）を使用する方法である。具体的には、該フォトクロミック接着剤でポリカーボネート樹脂などの光学シート同士を接合した「フォトクロミック積層体」を作製し、次いで、該積層体をレン

ズ成型用の金型内に装着し、射出成型や熱圧着を行う方法である。この方法によれば、該積層体を有するフォトクロミックレンズを製造することができる（特許文献1～4参照）。この方法により得られるフォトクロミックレンズは、射出成型、または熱圧着により該積層体とプラスチックレンズとを接合しているため、該積層体と該レンズとの界面の密着性は非常に高いものとなる。

[0005] しかしながら、上記特許文献1、及び2に記載された方法で製造された光学物品においては、接着剤の主成分となるポリウレタン樹脂の構造によるものと考えられるが、光学シートとフォトクロミック接着剤との密着性が十分でないため、光学シートが剥離する問題があった（フォトクロミック積層体そのものの密着性が十分でないため、光学シートが剥離する場合があった）。さらに、該ポリウレタン樹脂の耐熱性が十分ではないため、射出成型や熱圧着を行う際に光学歪が生じたりするといった問題もあった。そのため、該接着剤からなる層のマトリックス樹脂（ポリウレタン樹脂）自体の耐熱性を向上することが求められていた。

[0006] 一方、特許文献3、及び4に記載された方法では、2液型のポリウレタン樹脂（末端にイソシアネート基を有する化合物と末端に水酸基を有する化合物との混合物）を採用している。この方法は、2液型のポリウレタン樹脂、及びフォトクロミック化合物を含む組成物を光学シート上へ積層し、この積層後に、2液型のポリウレタン樹脂を反応させて、高分子量のウレタン樹脂層（接着剤層）を形成するものである。この方法によれば、積層前の該組成物は比較的分子量が低いため、該組成物自体の溶解性、及びフォトクロミック化合物の溶解性を低下させないという利点がある。さらに、積層後に、2液型のポリウレタン樹脂を反応させて高分子量ポリウレタン樹脂とするため、耐熱性も向上できる。

[0007] しかしながら、この方法で得られるフォトクロミック接着剤であっても、フォトクロミック積層体そのものの密着性が十分ではなく、光学シートが剥離する問題を十分に解消できなかった。フォトクロミックレンズは、日常生

活で使用するにあたり、高湿度下や、温水と接触する場合がある。そのため、このような状況下におかれても、光学シートと該接着剤との密着性が高くなければならない。つまり、フォトクロミック積層体自体が、上記のような状況下におかれても、光学シートが強固に接合していることが望まれる。上記2液型のポリウレタン樹脂を反応させて得られるフォトクロミック接着剤では、高いフォトクロミック特性を維持したまま、例えば、熱水と接触させた後、光学シートと該接着剤が高い密着性を維持することは困難であり、改善の余地があった。

[0008] また、上記の射出成型や熱圧着以外の方法であって、「フォトクロミック積層体」を使用してフォトクロミックレンズを製造する方法として、以下の方法が提案されている。具体的には、重合性モノマー中にフォトクロミック積層体を浸漬させた後、該重合性モノマーを重合、硬化することにより、フォトクロミックレンズを形成する方法である（特許文献5、6参照）。この方法によれば、重合性モノマーの種類を変えることによって、得られるレンズの性能を簡単に変えることができ、様々な性能を付与したレンズを製造することができる。また、射出成型、熱圧着と比べ、比較的低温でフォトクロミックレンズを作製できるため、熱によるレンズの歪を低減することもできる。

[0009] しかしながら、特許文献5、6に記載された方法では、以下の点で改善の余地があった。特許文献5、6には、フォトクロミック接着剤として、ポリウレタンプレポリマーと硬化剤からなる2液型の熱硬化性ポリウレタン樹脂を使用することが示されている。この特許文献5、6に記載された熱硬化性ポリウレタン樹脂を使用したところ、重合性モノマーの種類、重合条件によっては、フォトクロミック積層体から熱硬化性ポリウレタン樹脂、フォトクロミック化合物が重合性モノマー中に溶出する場合があった。この溶出は、フォトクロミック積層体の端部で生じる。フォトクロミック積層体の溶出が生じたこの端部は、レンズから取り除く必要がある。そのため、この溶出部分が大きくなればなるほど、レンズの有効面積が小さくなり、改善の余地が

あった。また、溶出した部分をレンズから取り除くと、フォトクロミック積層体の端面がフォトクロミックレンズの端面と同一面上に存在することになるが、該熱硬化性ポリウレタン樹脂では、接着性（密着性）が十分ではない場合があり、レンズが剥離するといった問題が生じるおそれがあった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0010] 特許文献1：米国特許公開2004096666号公報  
特許文献2：特表2003-519398号公報  
特許文献3：米国公開特許20050233153号公報  
特許文献4：米国公開特許20020006505号公報  
特許文献5：特開2005-181426号公報  
特許文献6：特開2005-215640号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0011] 以上の通り、フォトクロミック積層体を使用してフォトクロミックレンズを製造する方法において、従来技術では、フォトクロミック接着剤（フォトクロミック組成物）の光学シートとの密着性、およびそのものの耐熱性を改善する必要があった。また、重合してレンズの母材となる重合性モノマーに対する耐溶解性（以下、耐溶剤性とする場合もある）を向上させる必要があった。これらの性能を満足するフォトクロミック組成物は、射出成型・熱圧着によるフォトクロミックレンズの製造方法、及び重合性モノマー中に埋設させる方法の両方に使用できるようになる。
- [0012] したがって、本発明の第一の目的は、光学シート又はフィルムを接合するときの接着層（接着剤）として使用した場合に、優れた密着性、耐熱性、及び耐溶剤性に優れ、かつ優れたフォトクロミック性を発揮するフォトクロミック組成物を提供することにある。
- [0013] また、本発明の第二の目的は、光学シート又はフィルムがフォトクロミッ

ク性を有する接着層により接合された積層構造（例えば、フォトクロミック積層体）を含んでなる光学物品であって、密着性、耐熱性、およびフォトクロミック特性に優れた光学物品を提供することにある。

[0014] さらに、本発明の第三の目的は、上記したような光学物品を製造するに当たり、光学シート又はフィルムとしてポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を使用した場合であっても、外観不良を起こすことなく、光学物品を製造することができる方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0015] 本発明者等は上記課題を解決すべく、フォトクロミック接着シート（層）の構造と得られる光学物品の特性との関係について鋭意検討を行った。その結果、イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（以下、単に、「イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂」ともいう。）、及びフォトクロミック化合物とを含むフォトクロミック組成物を、上記フォトクロミック接着剤に使用することにより、得られるフォトクロミック積層体の密着性（接着剤からなる層と光学シートとの密着性）、該積層体自体の耐熱性、フォトクロミック性、耐久性、耐溶剤性を改善することができることを見出した。

[0016] さらに、有機溶媒を使用しないで上記フォトクロミック接着層を形成するか、或いは有機溶媒を用いてキャスト膜を形成した後、乾燥（溶媒除去）することによって、上記フォトクロミック接着シートを別途準備し、該フォトクロミック接着シートを用いてフォトクロミック積層体を製造した場合には、溶媒による悪影響が回避でき、フォトクロミック性が低下しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] 即ち、本発明は、イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）、及びフォトクロミック化合物（B）とを含んでなることを特徴とするフォトクロミック組成物である。

[0018] 本発明は、中でも、前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）が、

分子内に2つ以上の水酸基を有する数平均分子量400～3000のポリ

オール化合物（A1）と、

分子内にイソシアヌレート骨格を有し、かつ3つのイソシアネート基を有するイソシアヌレート化合物（A2a）と、

分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物（A2b）と、

分子内に2つ以上のイソシアネート基と反応しうる基を有する分子量50～300の鎖延長剤（A3）とを反応して得られるポリウレタン樹脂であることが好ましい。

[0019] さらに、前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）は、分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つ有する反応停止剤（A4）が分子末端に結合した非反応性ポリウレタン樹脂であることが好ましい。

[0020] また、本発明のフォトクロミック組成物は、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物（C）及び／又は有機溶媒（D）を含むことができる。

[0021] 本発明は、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムが前記フォトクロミック組成物から得られる接着層を介して接合されてなる積層構造を有する光学物品である。

[0022] また、本発明は、前記光学物品を製造する方法であって、

平滑な基材上に有機溶媒（D）を含んだフォトクロミック組成物を延展せしめた後に、乾燥して有機溶媒（D）を除去し、さらに平滑な基材を剥離することによって、イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）と、フォトクロミック化合物（B）とを含むフォトクロミック接着シート（層）を準備する工程、及び

互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの上に上記フォトクロミック接着シートを介在させて、該2枚の光学シート又は光学フィルムを接合することにより前記積層構造を作製する工程、を含んでなることを特徴とする方法である。

## 発明の効果

[0023] 本発明のフォトクロミック組成物は、接着剤またはバインダーとして機能する。本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層でポリカーボネート樹脂製などの光学シート又はフィルムを接合した積層体（フォトクロミック積層体）は、該接着層にイソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂）を使用しているため、優れた密着性、フォトクロミック特性（発色濃度、退色速度、耐久性）、耐熱性、及び耐溶剤性を示す。

[0024] また、上記接着層は、優れた密着性、耐熱性を示すため、射出成型・熱圧着によりフォトクロミックレンズ（光学物品）を製造した場合でも、密着性やフォトクロミック特性が低下し難く、光学歪も生じ難い。

[0025] さらに、上記接着層は、優れた密着性、耐溶剤性を示すため、重合性モノマー中にフォトクロミック積層体を埋設してフォトクロミックレンズ（光学物品）を製造する場合においても、接着層を形成するイソシアヌレート系ポリウレタン樹脂、フォトクロミック化合物の溶出を極力低減できる。その結果、フォトクロミックレンズの有効面積を向上させることができ、生産性を高めることができる。

[0026] 本発明の方法によれば、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂からなる光学シート又はフィルムを使用しても、有機溶媒による悪影響が回避できるので、フォトクロミック性を低下させることがない。

### 発明を実施するための形態

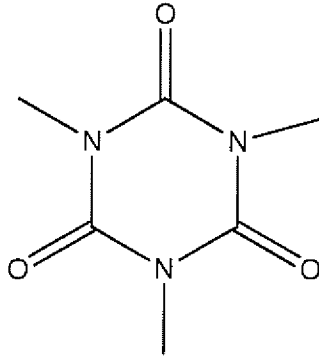
[0027] 本発明のフォトクロミック組成物は、イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂（A）（以下、単にA成分ともいう。）、及び（B）フォトクロミック化合物（以下、単にB成分ともいう。）を含んでなることを特徴とする。以下、これらA成分、及びB成分について説明する。

[0028] A成分：イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂

本発明において、A成分は、分子内にイソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂である。イソシアヌレート骨格とは、下記式

[0029]

[化1]



[0030] で示される構造であり、イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂とは、該骨格を分子内に有する樹脂である。

[0031] 従来の技術では、接着層を構成するポリウレタン樹脂として、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート化合物よりなる樹脂を使用していたが、密着性、耐熱性、耐溶剤性が十分ではない場合があった。このため、例えば、従来のポリウレタン樹脂を用いた接着層を有するフォトクロミック積層体を重合性モノマー中に埋設し、熱硬化によってレンズを作製する際に、該接着層からポリウレタン樹脂やフォトクロミック化合物の溶出が生じる場合があった。

[0032] 本発明においては、イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂を使用するため、密着性、耐熱性、耐溶剤性を向上できる。これらの効果を発揮できる理由は明らかではないが、以下のように推定している。イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂は、上記のような環状構造を分子内に有し、そこから3つの分子鎖を有することができる。そのため、架橋度を向上することができ、接着層の密着性、耐熱性、耐溶剤性を向上できるものと考えられる。また、この環状構造を有するため、架橋度を高めながら分子内に適度な空間を形成できるものと考えられる。その結果、接着層におけるフォトクロミック化合物の可逆反応が容易になり、得られる光学物品が、優れたフォトクロミック特性を発揮するものと考えられる。

[0033] 本発明において、このA成分の製造方法は、特に制限されるものではなく、分子内にイソシアヌレート骨格を有するように製造すればよい。中でも、

得られるフォトクロミック組成物が、優れた耐熱性、密着性、フォトクロミック特性、及び耐溶剤性を発揮するためには、以下の各成分を使用してイソシアヌレート系ポリウレタン樹脂を製造することが好ましい。具体的には、

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

(A2a) 分子内にイソシアヌレート骨格を有し、かつ3つのイソシアネート基を有するイソシアヌレート化合物（以下、単にA2a成分ともいう。）と、

(A2b) 分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物（以下、単に(A2b)成分ともいう。）と、

(A3) 分子内に2つ以上のイソシアネート基と反応しうる基を有する分子量50~300の鎖延長剤（以下、単にA3成分ともいう。）

を反応させて、イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂(A)を製造することが好ましい。以下、これら成分について説明する。なお、A2a成分のイソシアヌレート化合物とA2b成分のジイソシアネート化合物をまとめて、単にポリイソシアネート化合物（以下、単にA2成分ともいう。）とする場合もある。

[0034] (A1成分：ポリオール化合物)

A1成分のポリオール化合物は、生成するA成分が高架橋体になり過ぎないという理由から分子中に含まれる水酸基数は2~6であることが好ましい。更に、有機溶剤への溶解性を考慮すれば、該水酸基数は2~3であることがより好ましい。

[0035] A1成分の数平均分子量は、400~3000であることが好ましい。このA1成分はポリマーであり、そのため、分子量は数平均分子量で示す。得られるA成分の耐熱性、及びフォトクロミック組成物のフォトクロミック特性（発色濃度、退色速度、耐候性など）、中でも、フォトクロミック化合物の耐候性の観点から、数平均分子量は、400~2500であることが好ましく、400~1500であることがより好ましい。

[0036] また、A 1 成分としては公知のポリオール化合物を何ら制限なく使用することが可能である。具体的には、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエステルポリオールなどのポリオール化合物を使用することが好ましい。これらは単独で使用しても良く、2種類以上を併用しても構わない。その中でも、耐熱性、密着性、耐候性、耐加水分解性などの観点から、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオールを使用することが好ましい。以下、A 1 成分として使用される各種化合物について詳しく説明する。

[0037] (ポリエーテルポリオール) : A 1 成分として使用されるポリエーテルポリオールとしては、“分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物”と“アルキレンオキサイド”との反応により得られるポリエーテルポリオール化合物及び該ポリエーテルポリオール化合物の変性体であるポリマーポリオール、ウレタン変性ポリエーテルジポリオール、ポリエーテルエステルコポリマーポリオール等を挙げる事が出来る。

[0038] なお、上記“分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物”としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。また、前記“アルキレンオキサイド”としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物が挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。

[0039] このようなポリエーテルポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、旭硝子株式会社製「エクセノール（登録商標）」シリーズ、「エマルスター（登録商標）」、株式会社 A D E K A 製「アデカポリエーテル」シリーズなどを挙げる事ができる。

[0040] (ポリカーボネートポリオール) : A 1 成分として使用されるポリカーボ

ネートポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-4-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール類の1種類以上のホスゲン化より得られるポリカーボネートポリオール、或いはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、及びジフェニルカーボネート等によるエステル交換法により得られるポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。

[0041] これらポリカーボネートポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノール(登録商標)」シリーズ、株式会社クラレ製「クラレポリオール(登録商標)」シリーズ、ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル(登録商標)」シリーズ、日本ポリウレタン工業株式会社製「ニッポラン(登録商標)」シリーズ、宇部興産株式会社製「ETERNACOLL(登録商標)」シリーズなどを挙げることができる。

[0042] 本発明のA1成分としては、耐熱性、密着性、耐候性、耐加水分解性などの観点から、ポリカーボネートポリオールを使用することが好ましい。特に、ポリカーボネート樹脂からなる光学シート又はフィルムを接合して積層体を製造する場合においては、接着層と被接着層とが同じ骨格を有し、親和性が向上することにより密着性が安定するため、ポリカーボネートポリオールを用いたA1成分を使用することが好ましい。

[0043] (ポリカプロラクトンポリオール) : A1成分として使用されるポリカプ

ロラクトンポリオールとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトンの開環重合により得られる化合物が使用できる。

[0044] このようなポリカプロラクトンポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル（登録商標）」シリーズなどを挙げることができる。

[0045] （ポリエステルポリオール）：A 1成分として使用されるポリエステルポリオールとしては、“多価アルコール”と“多塩基酸”との縮合反応により得られるポリエステルポリオールなどを挙げることができる。ここで、前記“多価アルコール”としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、3, 3-ビス（ヒドロキシメチル）ヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。また、前記“多塩基酸”としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。

[0046] これらポリエステルジオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、DIC株式会社製「ポリライト（登録商標）」シリーズ、日本ポリウレタン工業株式会社製「ニッポラン（登録商標）」シリーズ、川崎化成工業株式会社製「マキシモール（登録商標）」シリーズなどを挙げることができる。

[0047] （A 2成分：ポリイソシアネート化合物）

A成分は、少なくとも2種類のポリイソシアネート化合物（A 2成分）を使用して製造することが好ましい。そして、該A 2成分は、分子内にイソシ

アヌレート骨格を有し、かつ3つのイソシアネート基を有するイソシアヌレート化合物（A 2 a成分）と、分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物（A 2 b成分）を含む。

[0048] 該A 2 a成分は、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物、及び芳香族ポリイソシアネート化合物の3量体から選ばれる少なくとも1種の化合物である。そして、A 2 a成分は、イソシアヌレート骨格を分子内に有し、3つのイソシアネート基を有する化合物である。また、該A 2 b成分は、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、及び芳香族ジイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である。

[0049] （A 2 a成分：分子内にイソシアヌレート骨格を有し、かつ3つのイソシアネート基を有するイソシアヌレート化合物）

本発明において、A成分を製造する際、このA 2 a成分を使用することにより、容易にイソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂を得ることができる。

[0050] A 2 a成分は、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物の三量化反応から得られる。具体的には、次のようにして製造できる。イソシアヌレート化反応触媒の存在下に、通常40～120℃の反応温度で溶媒不在下、または、トルエン、キシレンその他の芳香族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤の存在下、ポリイソシアネート化合物を反応せしめることによって、A 2 a成分を得ることができる。より詳細に説明すると、A 2 a成分の原料となるポリイソシアネート化合物としては、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物、芳香族ポリイソシアネート化合物、及びこれらの混合物を挙げることができる。中でも、耐候性の観点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び脂環式ポリイソシアネート化合物から選ば

れる少なくとも一種のポリイソシアネート化合物を使用することが好ましい。最も好ましい態様としては、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び／又は脂環式ポリイソシアネート化合物のみを用いた場合である。また、A 2 a 成分は、分子中3つのイソシアネート基を有するイソシアヌレート化合物であるため、その原料となるポリイソシアネート化合物は、ジイソシアネート化合物を用いるのが好適である。

[0051] A 2 a 成分の原料として好適に使用できるポリイソシアネート化合物を例示すれば、

ジエチレンジイソシアネート、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1, 8-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート化合物；

シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2, 6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートの異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 9-ジイソシアナト-5-メチルノナン、1, 1-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2-イソシアナト-4-[ (4-イソシアナトシクロヘキシル)メチル]-1-メチルシクロヘキサン、2-(3-イソシアナトプロピル)シクロヘキシルイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート化合物；

フェニルシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)の異性体混合物、トルエン-2, 3-ジイソシアネート、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジ

イソシアネート、フェニレンー1, 3-ジイソシアネート、フェニレンー1, 4-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)ベンゼン、キシリレンジイシシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナトメチルベンゼン、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメトキシ(1, 1'-ビフェニル)、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、1, 2-ジイソシアナトベンゼン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)-2, 3, 5, 6-テトラクロロベンゼン、2-ドデシル-1, 3-ジイソシアナトベンゼン、1-イソシアナト-4-[ (2-イソシアナトシクロヘキシル)メチル]2-メチルベンゼン、1-イソシアナト-3-[ (4-イソシアナトフェニル)メチル]-2-メチルベンゼン、4-[ (2-イソシアナトフェニル)オキシ]フェニルイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート化合物；

を挙げることができる。以上のようなジイソシアネート化合物の中でも、前記の通り、脂肪族ジイソシアネート化合物、又は脂環式ジイソシアネート化合物を使用することが好ましい。

[0052] A 2 a成分を合成する際の反応触媒としては、公知の触媒を挙げることができる。具体的には、該触媒としては、ジアルキルアミノアルキルフェノール、トリアルキルアミン、テトラアルキルアルキレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウム・カプリエート、N, N, N, -トリメチル、N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムパラターシャリーブチルベンゾエート、ナトリウムエチラートまたはナトリウムプロピオネート等が挙げられる。触媒濃度は、使用する触媒の種類及び反応温度により異なるが、通常、原料のポリイソシアネート化合物に対して、10 ppm~1%の範囲から選択される。

[0053] また、反応の進行は、反応液中のイソシアネート基(NCO基の割合)を測定したり、赤外分光測定、屈折率測定等で追跡することができる。

[0054] イソシアレートへの転化反応が進み過ぎると、三量化と共に五量化、七量化が部分的に生じ生成物の粘度が上昇する。そのため、反応は、イソシアネート化合物の転化率が5～70%、好ましくは10～60%に達するまで行うのが好ましい。目的の転化率に達したならば、例えば硫酸、リン酸等の触媒失活剤を添加し、反応を停止する。反応を停止後、必要であれば失活触媒を除去した後、余剰のポリイソシアネート化合物および有機溶剤を除去することにより、分子内にイソシアレート骨格を有し、かつ3つのイソシアネート基を有するイソシアレート化合物(A2a)を得ることができる。また、触媒の除去が必要な場合には、反応停止後に塩にして濾過して除去してもよいし、A成分を製造後、再沈殿する際に、触媒を溶媒に溶解させて取り除くことも可能である。

[0055] (A2b成分：ジイソシアネート化合物)

A2b成分として使用される“分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物”としては、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、耐候性の観点から、脂肪族ジイソシアネート化合物、及び脂環式ジイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート化合物を使用することが好ましい。

[0056] A2b成分のジイソシアネート化合物において、分子内に含まれるイソシアネート基の数は2つである。分子内に3つ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を使用した場合には、得られるポリウレタン樹脂の架橋密度が高くなり、有機溶剤への溶解性が低下する傾向にある。

[0057] A2b成分として好適に使用できるジイソシアネート化合物としては、前述のA2a成分の原料として使用されるジイソシアネート化合物を用いることができる。これらの中でも、得られるポリウレタン樹脂(得られるフォトクロミック組成物)の耐候性の観点から、脂肪族ジイソシアネート化合物、及び脂環式ジイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート化合物であることが好ましい。好適な化合物を具体的に例示すると

、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1, 8-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2, 6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートの異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネート化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

[0058] また、このジイソシアネート化合物は、光安定性能、酸化防止性能、または紫外線吸収性能等の機能性を付与する構造を分子内に有する化合物であってもよい。以下、光安定性能を発揮するピペリジン構造を有するジイソシアネート化合物を例にして説明する。該ジイソシアネート化合物としては、分子内に3つのイソシアネート基を有するトリイソシアネート化合物と、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基（アミノ基、水酸基、カルボキシル基、酸クロライド基、またはチオール基）とピペリジン構造を有する化合物との反応物が挙げられる。トリイソシアネート化合物としては、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、2-イソシアナトエチル（2, 6-ジイソシアナト）ヘキサノエート、1-メチルベンゼン-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネートなどを挙げることができる。また、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基とピペリジン構造を有する化合物として

は、下記のピペリジン構造を有する反応停止剤（A 4）で説明する化合物が挙げられる。前記トリイソシアネート化合物の1つのイソシアネート基と、例えば、後述のA 4成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基とを反応させることにより、光安定性能等の機能性を付与する構造を分子内に有し、且つ分子内に2つのイソシアネート基が存在する化合物（ジイソシアネート化合物）を得ることができる。

[0059] また、前記トリイソシアネート化合物と反応させる化合物として、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基とヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、又はベンゾトリアゾール構造を有する化合物を使用することもできる。これら化合物を使用することにより、酸化防止性能、または紫外線吸収性能を有するジイソシアネート化合物となる。

[0060] これらのジイソシネート化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

[0061] （好ましいA 2成分の使用）

A 2成分は、特に耐候性を向上させる観点から、A 2 a成分、及びA 2 b成分の合計量において、その30質量%以上、特に50質量%以上が、脂肪族イソシアネート化合物、及び脂環式イソシアネート化合物から選ばれるイソシアネート化合物であることが好ましい。最も好ましい態様としては、A 2成分の100質量%が、脂肪族イソシアネート化合物、及び脂環式イソシアネート化合物から選ばれる化合物であることが好ましい。A 2 a成分が、脂肪族イソシアネート化合物、及び脂環式イソシアネート化合物から選ばれるイソシアネート化合物であるとは、原料に脂肪族ポリイソシアネート化合物、及び脂環式ポリイソシアネート化合物を使用したものを指す。

[0062] （A 3成分：鎖延長剤）

A 3成分として使用される鎖延長剤は、分子内に2つ以上のイソシアネート基と反応しうる基を有する、分子量50～300の化合物である。なお、鎖延長剤はポリマーではないため、該分子量は、鎖延長剤そのものの分子量を指す。前記イソシアネート基と反応しうる基とは、アミノ基（ $-NH_2$ 基、

及び-NH(R)基)、水酸基(-OH基)、メルカプト基(-SH基:チオール基)、カルボキシル基[-C(=O)OH基]、又は酸クロライド基[-C(=O)OCl基]が挙げられる。

[0063] 該A3成分は、A成分を合成する際の鎖延長剤として機能するものであり、鎖延長剤としてA3成分を用いることにより、A成分の分子量、耐熱性、フォトクロミック特性などの制御が可能となる。該鎖延長剤の分子量が50未満の場合には、得られるポリウレタン樹脂が硬くなりすぎる傾向がある。また、得られるフォトクロミック組成物の耐熱性は向上するものの、密着性やフォトクロミック特性が低下する傾向にある。一方で、該鎖延長剤の分子量が300を越える場合には、得られるポリウレタン樹脂が柔らかくなりすぎる傾向がある。そのため、得られるフォトクロミック組成物の耐熱性、密着性、フォトクロミック特性のいずれも低下する傾向にある。以上のことから、該鎖延長剤の分子量は、50~250であることがより好ましく、55~200であることが最も好ましい。

[0064] A3成分は、ジアミン化合物、トリアミン化合物、アミノアルコール化合物、アミノカルボン酸化合物、アミノチオール化合物、ジオール化合物、及びトリオール化合物から選ばれる少なくとも1種の鎖延長剤であることが好ましい。以下、ジアミン化合物、トリアミン化合物、アミノアルコール化合物、アミノカルボン酸化合物、アミノチオール化合物をまとめて、アミノ基含有化合物とする場合もある。アミノ基含有化合物としては、分子内に少なくとも2つ以上のイソシアネート基と反応する基を有し、その内の少なくとも1つがアミノ基(-NH<sub>2</sub>基、及び-NH(R)基、Rは置換基)であり、アミノ基以外のイソシアネート基との反応性基は、水酸基(-OH基)、メルカプト基(-SH基:チオール基)、又はカルボキシル基[-C(=O)OH基]である。

[0065] A3成分のアミノ基含有化合物として好適に使用される化合物を例示すれば、ジアミン化合物、及びトリアミン化合物として、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン

、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、N, N-ビス-(2-アミノエチル)ピペラジン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(4-アミノ-3-ブチルシクロヘキシル)メタン、1, 2-, 1, 3-及び1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ノルボルネンジアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジン、フェニレンジアミン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジプロピルエチレンジアミン、N, N'-ジブチルエチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1, 2, 5-ペンタントリアミン等を挙げることができる。

[0066] また、アミノアルコール化合物としては、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、2-ピペリジンメタノール、3-ピペリジンメタノール、4-ピペリジンメタノール、2-ピペリジンエタノール、4-ピペリジンエタノール等を挙げることができる。

[0067] アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、リシン、ロイシン等を挙げることができる。

[0068] アミノチオールとしては、1-アミノチオール、2-アミノエタンチオール等を挙げることができる。

[0069] また、A 3成分のジオール化合物、及びトリオール化合物として好適に使用される化合物を例示すれば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1,

3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-ビス(ヒドロキシエチル)-シクロヘキサン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。

[0070] 以上のアミノ基含有化合物、ジオール化合物、及びトリオール化合物などの鎖延長剤は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

[0071] 前記鎖延長剤においては、耐熱性、密着性、フォトクロミック化合物の耐久性などの観点から、アミノ基含有化合物を使用することが好ましく、特にジアミン化合物を使用することがより好ましい。この理由は、A成分を合成する際に、アミノ基含有化合物を用いることにより、得られるポリウレタン樹脂がウレア結合を有することになり、分子の剛直性が高くなると共に、分子鎖間の水素結合がより強固になると考えられる。その結果、フォトクロミック組成物の耐熱性が向上するものと推定している。また、フォトクロミック化合物の耐久性が向上することに関しては、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合がより強固となることによって、空気中の酸素が該ポリウレタン樹脂中へ拡散し難くなり、フォトクロミック化合物の一般的な劣化機構として知られている光酸化劣化が抑制されたためであると推定している。さらに、密着強度が向上することに関しては、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合が強固となって樹脂の凝集破壊が起こりにくくなったためであると推定している。

[0072] (A4成分：分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤)

A成分は、前記A1成分、A2成分、およびA3成分を反応させて得ることができるが、さらに、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤(A4)を用いて製造することもできる。A成分を、分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤(A4)に

より、分子の末端をキャップした非反応性ポリウレタン樹脂とすることができる。

[0073] A 4 成分としては、分子内に 1 つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤であり、該 A 4 成分を用いることにより、本発明のポリウレタン樹脂の末端に、非反応性基を導入することができる。前述のイソシアネート基と反応しうる基とは、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ 基、及び $-\text{NH}(\text{R})$ 基）、水酸基（ $-\text{OH}$ 基）、メルカプト基（ $-\text{SH}$ 基：チオール基）、カルボキシル基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基〕、又は酸クロライド基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCl}$ 基〕が挙げられる。

[0074] この反応停止剤は、イソシアネート基と反応しうる基を分子内に 1 つだけ有する。2 つ以上該基が存在すると、A 4 成分との反応により得られる A 成分が高分子量化し、有機溶剤希釈時に高粘度となり、塗膜が困難になる場合がある。また、得られるフォトクロミック接着剤の接着性（光学シートとの密着性）を低下させる傾向にある。

[0075] 該反応停止剤をポリウレタン樹脂末端に導入することにより、ポリウレタン樹脂の数平均分子量を制御することが可能となり、密着性、耐熱性、及びフォトクロミック特性を容易に目的の物性に調整できる。

[0076] また、該反応停止剤は、その分子内に、ピペリジン構造、ヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、またはベンゾトリアゾール構造を有する化合物を用いることが好ましい。その理由は、前記のピペリジン構造、ヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、またはベンゾトリアゾール構造が、光安定化効果（ピペリジン構造）、酸化防止効果（ヒンダードフェノール構造）、または紫外線吸収効果（トリアジン構造、又はベンゾトリアゾール構造）を発揮する部位となるからである。これらの構造を有する反応停止剤を使用することにより、A 成分であるポリウレタン樹脂自体、及びフォトクロミック化合物の耐久性（光安定性、酸化防止性能、紫外線吸収性能）を向上することができる。中でも、フォトクロミック化合物の耐久性を向上させるためには、ピペリジン構造を有する化合物を使用することが好ましい。

[0077] A 4 成分として好適に使用される反応停止剤としては、例えば、ピペリジン構造を有するものとしては、以下の化合物が挙げられる。具体的には、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリジンなどのピペリジン構造を分子内に有し、1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤が挙げられる。また、この他、ヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、またはベンゾトリアゾール構造を分子内に有し、1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤を使用することもできる。

[0078] また、その他のA 4 成分としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、tert-ブチルアミンなどの反応停止剤が挙げられる。これらアミン系の化合物は、通常、室温ではイソシアネート基1モルに対して1モルしか反応しないため、反応停止剤となりうる。

[0079] 上記A 4 成分は、得られるポリウレタン樹脂の末端に導入することが可能である。そのため、耐候性を付与する構造を有するA 4 成分は、主鎖や側鎖ではなく末端に導入することにより、ポリウレタン樹脂本来の耐熱性、機械的強度（剥離強度）を損なわないという利点がある。

[0080] (A 成分の合成方法)

本発明のA 成分は、前述のA 1 成分、A 2 a 成分、A 2 b 成分、及びA 3 成分を反応させることにより得られる。さらに、A 1 成分、A 2 a 成分、A 2 b 成分、及びA 3 成分の反応生成物の末端にイソシアネート基が残存する場合には、A 4 成分を反応させてA 成分とすることもできる。該A 成分を得る場合には、所謂ワンショット法又はプレポリマー法を採用することができる。例えば、次のような方法によって好適にA 成分を得ることができる。A 1 成分とA 2 a 成分とA 2 b 成分とを反応させてウレタンプレポリマーを得、次いで該ウレタンプレポリマーとA 3 成分を反応させることにより、本発明のA 成分を製造することができる。また、A 1 成分、A 2 a 成分、A 2 b 成

分、及びA 3成分の反応生成物の末端にイソシアネート基が残存する場合には、さらに分子内に1つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤（A 4成分）を反応させることにより、A成分を製造することができる。

[0081] 上記方法において、A 1成分とA 2 a成分とA 2 b成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）などの有機溶媒が使用できる。反応に際しては、A 2 a成分及びA 2 b成分中のイソシアネート基と不純物としての水との反応を避けるため、各種反応試剤及び溶媒は、予め脱水処理を行い、十分に乾燥しておくことが好ましい。また、上記反応を行う際には、ジラウリル酸ジブチルスズ、ジメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、テトラメチル-1,6-ヘキサジアミン、テトラメチル-1,2-エタンジアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンなどの触媒を添加してもよい。触媒を使用する際の添加量としては、該A成分の合計100質量部に対して0.001～1質量部であることが好ましい。

[0082] このようにして得られたウレタンプレポリマーとA 3成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、2-ブタノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

[0083] 上記反応により、分子鎖の末端にイソシアネート基を有する反応性ポリウレタン樹脂が生成した場合には、そのまま使用しても構わないが、さらにA 4成分と、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなど

の不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させても構わない。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、2-ブタノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

[0084] (各成分の配合割合、A成分の特性)

上記方法において反応に使用するA1成分、A2a成分、A2b成分、A3成分の量比は適宜決定すればよいが、得られるポリウレタン樹脂の耐熱性、接着強度、フォトクロミック特性（発色濃度、退色速度、耐候性など）、耐溶剤性などのバランスの観点から、次のような量比とすることが好ましい。A1成分に含まれる水酸基の総モル数を $n_1$ とし、A2a成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_{2a}$ とし、A2b成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_{2b}$ とし、A3成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を $n_3$ とした場合、以下の範囲を満足することが好ましい。なお、上記 $n_1$ 、 $n_{2a}$ 、 $n_{2b}$ 、及び $n_3$ は、各成分として用いる化合物の使用モル数と該化合物1分子中に存在する各基の数の積として求めることができる。

[0085] つまり、 $n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 = 0.30 \sim 0.90 : 0.01 \sim 0.50 : 0.50 \sim 0.99 : 0.10 \sim 0.70$ （ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ $0.9 \leq n_1 + n_3 \leq 1.1$ である）となる量比とすることが好ましい。中でも、得られるフォトクロミック組成物（フォトクロミック接着剤）が、より優れた密着性、耐久性、フォトクロミック特性を発揮するためには、好ましくは、 $n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 = 0.40 \sim 0.85 : 0.02 \sim 0.30 : 0.70 \sim 0.98 : 0.15 \sim 0.60$ （ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ $0.9 \leq n_1 + n_3 \leq 1.1$ である）、より好ましくは、 $n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 = 0.50 \sim 0.80 : 0.03 \sim 0.15 : 0.85 \sim 0.97 : 0.20 \sim 0.50$ （ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ $0.9 \leq n_1 + n_3 \leq 1.1$ である）である。また、前記

$n_{2a}$ と $n_{2b}$ の総和は、必ず1となる。

[0086] この場合、特に、 $n_{2a}$ が、0.5を超える量比となる場合には、得られるポリウレタン樹脂の架橋密度が高くなり、密着性やフォトクロミック特性が低下し、溶剤に溶解したときに高粘度となる傾向にある。また、 $n_{2a}$ の量比が0.01未満の場合は、得られるウレタン樹脂中の架橋部位、及びイソシアヌレート骨格が少ないため、密着性、耐熱性、耐溶剤性等が低下する傾向にある。

[0087] また、反応生成物の末端にイソシアネート基が残存する場合には、反応停止剤A4成分を反応させることもできる。その際には次のような量比とするのが好ましい。前述のようにA4成分に含まれる“イソシアネート基と反応しうる基”の総モル数を $n_4$ とすると以下の通りである。 $n_4$ は、反応停止剤の使用モル数から求めることができる。

[0088] つまり、 $n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 : n_4 = 0.30 \sim 0.89 : 0.01 \sim 0.50 : 0.50 \sim 0.99 : 0.10 \sim 0.69 : 0.01 \sim 0.20$  (ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ $0.9 \leq n_1 + n_3 + n_4 \leq 1.1$ である) となる量比とすることが好ましい。さらに好ましくは、 $n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 : n_4 = 0.40 \sim 0.84 : 0.02 \sim 0.30 : 0.70 \sim 0.98 : 0.15 \sim 0.59 : 0.01 \sim 0.15$  (ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ $0.9 \leq n_1 + n_3 + n_4 \leq 1.1$ である)、より好ましくは、 $n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 : n_4 = 0.49 \sim 0.79 : 0.03 \sim 0.15 : 0.85 \sim 0.97 : 0.19 \sim 0.49 : 0.02 \sim 0.10$  (ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ $0.9 \leq n_1 + n_3 + n_4 \leq 1.1$ である) である。また、前記 $n_{2a}$ と $n_{2b}$ の総和は、必ず1となる。また、 $n_1 + n_3 + n_4 = 1$ であることがより好ましい。なお、 $n_{2a}$ の量比は、上記の反応停止剤を使用しない場合と同じ理由で上記範囲となることが好ましい。

[0089] 反応停止剤を使用する場合、ポリウレタン樹脂であるA成分を製造するに際し、 $n_1$ 、 $n_3$ 、及び $n_4$ の総和が $n_{2a}$ 、 $n_{2b}$ の総和以上 ( $n_{2a} +$

$n_2 b \leq n_1 + n_3 + n_4$ )となる配合量で、A4成分を使用することもできる。この場合、過剰に加えたA4成分は、再沈することにより除去してもよい。また、過剰のA4成分が本発明の効果を損なわない程度の量である場合には、そのまま、フォトクロミック組成物を形成することもできる。ただし、生産性を考慮すると $n_2 a + n_2 b = n_1 + n_3 + n_4$ となる量比で使用する事が好ましい。また、A成分（イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂）を構成する各成分の量比が $n_2 a + n_2 b = n_1 + n_3 + n_4$ を満足することが好ましい。

[0090] このような反応により得られたポリウレタン樹脂（A成分）は、反応溶媒に溶解しているまま使用しても構わないが、必要に応じて溶媒を留去する、或いは水などの貧溶媒中に反応液を滴下し、ポリウレタン樹脂を沈降・濾過後、乾燥させるなどの後処理を行って、A成分として使用すればよい。

[0091] A成分は、耐熱性、接着強度、フォトクロミック特性（発色濃度、退色速度、耐候性など）などの観点から、その分子量は、5千～15万であることが好ましく、さらに8千～10万であることが好ましく、特に1万～6万であることが最も好ましい。なお、上記ポリウレタン樹脂の分子量は、ポリエチレンオキシド換算によるゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）を用いて、カラム：Shodex KD-805、KD-804（昭和電気株式会社製）、溶離液：LiBr（10mmol/L）/DMF溶液、流速：1ml/min、検出器：RI検出器、ポリウレタン樹脂試料溶液：0.5%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液の条件により測定したピークトップの分子量を意味する。

[0092] また、A成分は、軟化点が60～200℃、特に80～150℃となることが好ましい。上記範囲の軟化点を満足するポリウレタン樹脂を使用することにより、光学シート又はフィルム同士を接合して積層体（フォトクロミック積層体）とするときの加工性が良好となる。また、該ポリウレタン樹脂を使用することにより、得られた積層体を用いた光学物品を製造するときの加工性が良好となる。さらに、これら積層体、又は光学物品の表面にハードコ

ート層を形成する場合において、ハードコート液を塗布したり、硬化させたりするときの加工性も良好となる。なお、ここでいう軟化点とは、熱機械測定装置（セイコーインスツルメント社製、TMA120C）を用いて、下記条件で測定した軟化点を意味する。〔測定条件〕 昇温速度：10℃/分、測定温度範囲：30～200℃、プローブ：先端径0.5mmの針入プローブ。

[0093] (B成分：フォトクロミック化合物)

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

[0094] 上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、WO94/22850号パンフレット、WO96/14596号パンフレットなどに記載されている化合物を挙げることができる。

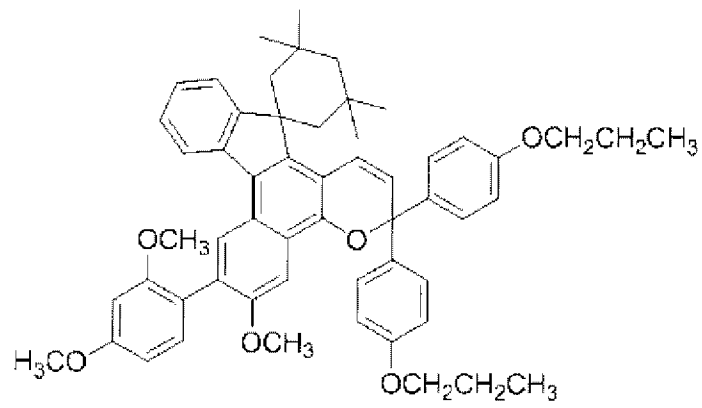
[0095] 特に、クロメン化合物としては上記特許文献に記載されたもの以外にも、優れたフォトクロミック性を有するクロメン化合物が知られており、このようなクロメン化合物はB成分として好適に使用できる。このようなクロメン化合物としては、特開2001-031670号、特開2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-344761号、特開2000-327675号、特開2000-256347号、特開2000-229976号、特開2000-229975号、特開2000-229974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219678号、特開2000-219686号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平09-218301号、特開平09-124645号

、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号、米国特許5645767号公報、米国特許5658501号公報、米国特許5961892号公報、米国特許6296785号公報、日本国特許第4424981号公報、日本国特許第4424962号公報、WO2009/136668号パンフレット、WO2008/023828号パンフレット、日本国特許第4369754号公報、日本国特許第4301621号公報、日本国特許第4256985号公報、WO2007/086532号パンフレット、特開平2009-120536号、特開2009-67754号、特開2009-67680号、特開2009-57300号、日本国特許4195615号公報、日本国特許4158881号公報、日本国特許4157245号公報、日本国特許4157239号公報、日本国特許4157227号公報、日本国特許4118458号公報、特開2008-74832号、日本国特許3982770号公報、日本国特許3801386号公報、WO2005/028465号パンフレット、WO2003/042203号パンフレット、特開2005-289812号、特開2005-289807号、特開2005-112772号、日本国特許3522189号公報、WO2002/090342号パンフレット、日本国特許第3471073号公報、特開2003-277381号、WO2001/060811号パンフレット、WO00/71544号パンフレット等  
に開示されている。

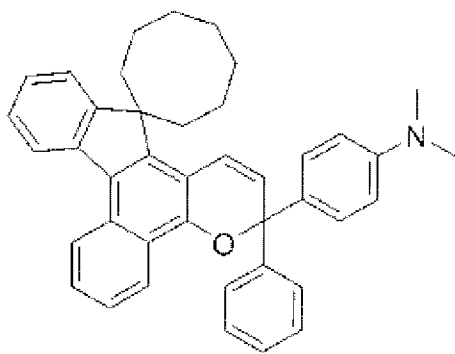
[0096] これら他のフォトクロミック化合物の中でも、発色濃度、初期着色、耐久性、退色速度などのフォトクロミック特性の観点から、インデノナフト「2, 1-f」ナフト「2, 1-b」ピラン骨格を有するクロメン化合物を1種類以上用いることがより好ましい。さらにこれらクロメン化合物中でもその分子量が540以上の化合物は、発色濃度および退色速度に特に優れるため好適である。その具体例として、以下のものが挙げられる。

[0097]

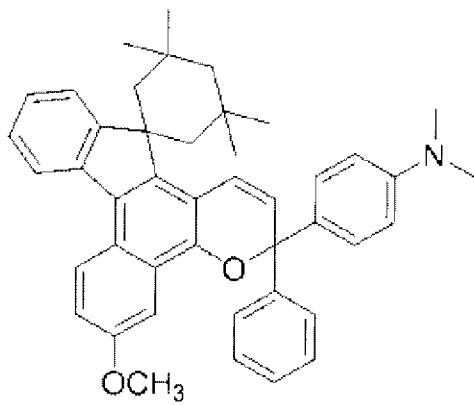
[化2]



[0098] [化3]

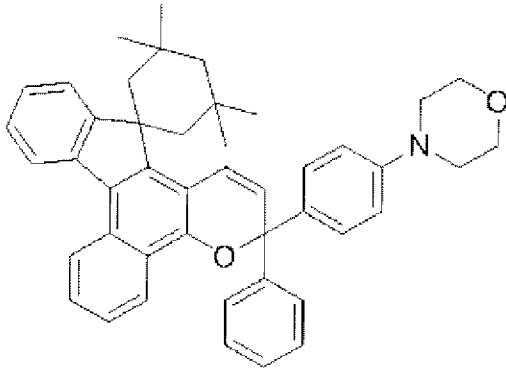


[0099] [化4]

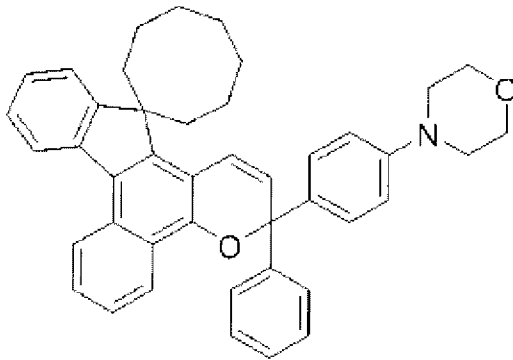


[0100]

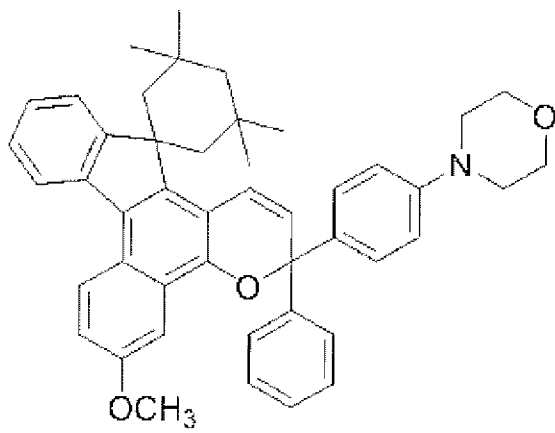
[化5]



[0101] [化6]

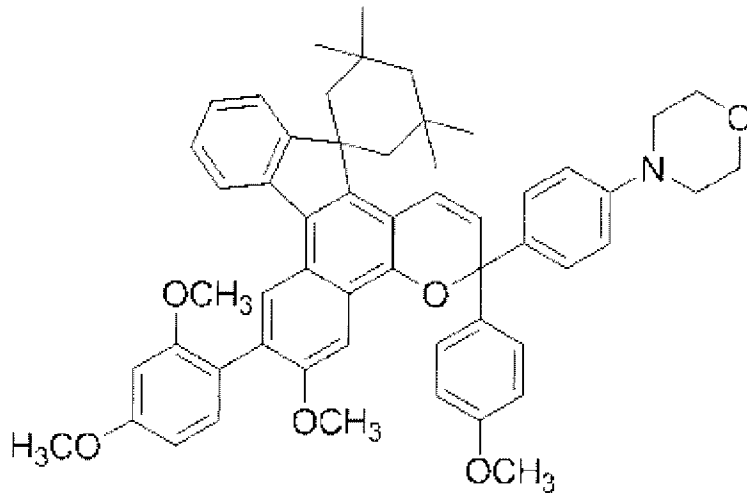


[0102] [化7]

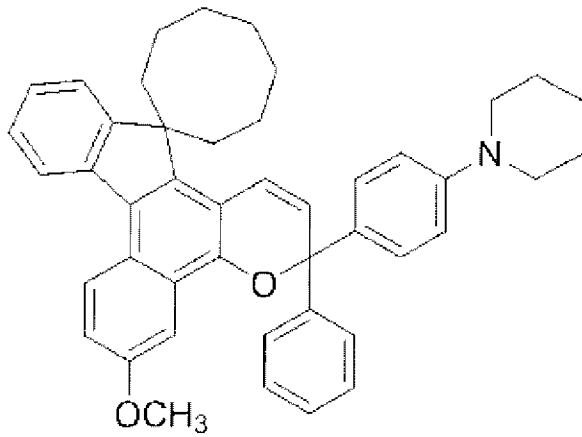


[0103]

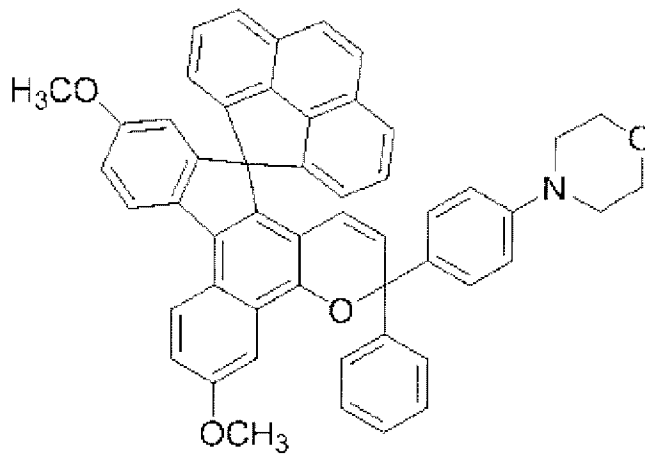
[化8]



[0104] [化9]



[0105] [化10]



[0106] (B成分の配合量)

本発明のフォトクロミック組成物におけるB成分の配合量は、フォトクロ

ミック特性の観点から、A成分100質量部に対して0.01~20質量部とすることが好適である。上記配合量が少なすぎる場合には、十分な発色濃度や耐久性が得られない傾向があり、多すぎる場合には、フォトクロミック化合物の種類にもよるが、A成分に対しフォトクロミック組成物が溶解しにくくなり、組成物の均一性が低下する傾向があるばかりでなく、接着力（密着力）が低下する傾向もある。発色濃度や耐久性といったフォトクロミック特性を維持したまま、プラスチックフィルムなどの光学基材との密着性を十分に保持するためには、B成分の添加量はA成分100質量部に対して、0.5~10質量部、特に1~5質量部とすることがより好ましい。

[0107] （その他の成分）

本発明のフォトクロミック組成物は、A成分、及びB成分以外に、任意成分として、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物（C）（以下、単にC成分ともいう。）、有機溶媒（D）（以下、単にD成分ともいう。）、その他成分を含んでいてもよい。以下、これら任意成分について説明する。

[0108] （C成分：分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物）

本発明のフォトクロミック組成物には、C成分を配合することにより、より優れた密着性、フォトクロミック特性を発揮する。

[0109] 該C成分としては、公知のイソシアネート化合物を何ら制限なく使用することができる。これらは、単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0110] 該C成分を配合することにより、優れた密着性を発揮する要因については明らかではないが、下記のように考えられる。該C成分に含まれるイソシアネート基の一部が、本発明のフォトクロミック組成物中に含まれる水分や、環境中の湿度（すなわち、水分の存在下）により加水分解してアミノ基を生じる。この生じたアミノ基が、C成分に残存するイソシアネート基と反応することによりウレア結合を有する反応生成物となる。ここで生じた反応生成

物のウレア基が、A成分中に存在するウレア結合、及びウレタン結合との間に水素結合を形成することで、フォトクロミック接着層の凝集力が向上し、密着性、及び耐熱性が向上すると考えられる。特に、熱水と接触させた後でも、密着性（光学シートと該接着層との密着性）を高く維持することができる。

[0111] 上記のイソシアネート化合物としては、前述のA 2 a、A 2 b成分の項目で例示したイソシアネート化合物に加えて、1-アダマンチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、tert-ブチルイソシアネート、ヘキサンイソシアネート、ノニルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、4-メチルシクロヘキシルイソシアネートなどの分子内に1つのイソシアネート基を有する化合物を挙げることができる。

[0112] また、1, 3, 5-トリス(6-イソシアナトヘキシル)ビュレット、(2, 4, 6-トリオキトリアジン-1, 3, 5(2H, 4H, 6H)トリイル)トリス(ヘキサメチレン)イソシアネートなどの分子内に3つのイソシアネート基を有する化合物を挙げることができる。

[0113] また、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するイソシネート化合物に対して、前述のA 3成分を反応させて得られる、イソシアネート化合物(C') (以下、単にC'成分ともいう。)を本発明のC成分として用いることもできる。

[0114] 上記C'成分を合成する際には、ジイソシアネート化合物である前述のA 2 b成分と、前述のA 3成分のうちアミノアルコール化合物、またはジオール化合物とを反応させたものであることが好ましい。該C'成分は、分子内に1つ以上のイソシアネート基が存在していなければならない。そのため、該C'成分を合成する際には、A 2 b成分のイソシアネート基の総モル数が、A 3成分のイソシアネート基と反応しうる基の総モル数よりも、大きくななければならない。

[0115] 前記C成分に含まれるイソシアネート基は、ブロック剤で保護されている

状態で使用することもできる。ブロック剤としては、例えば、酸アミド系、ラクタム系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系化合物などが使用できる。具体的には、アセトアニリド、酢酸アミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、ジメチルピラゾール、チオ尿素、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシムなどを挙げる事ができる。

[0116] C成分(C'成分を含む)に含まれるイソシアネート基の数は、1つでも構わないが、2つ以上であることが好ましい。C成分の分子内に、2つ以上のイソシアネート基を有することにより、フォトクロミック接着剤層を形成する際に、分子量が大きいウレア樹脂(C成分の反応生成物)を形成できる。その結果、C成分の反応生成物とA成分との凝集力が向上するため密着性向上の効果が大きい。一方で、C成分の分子内に、4つ以上のイソシアネート基が存在する場合には、網目状に架橋したウレア樹脂で形成するため、A成分との間で相分離が生じやすくなり、本発明のフォトクロミック接着層が白濁する傾向がある。そのため、C成分(C'成分を含む)は、分子内に2つ、または3つのイソシアネート基を有する化合物が好ましく、特に、2つのイソシアネート基を有する化合物が好ましい。

[0117] また、該C成分は、耐候性の観点から脂肪族イソシアネート化合物、および脂環式イソシアネート化合物から選ばれるイソシアネート化合物であることが好ましい。芳香族イソシアネート化合物は、A成分との間で相分離が生じやすく、本発明のフォトクロミック接着層が白濁する傾向が見られる。これは、芳香族イソシアネート化合物が脂肪族イソシアネート化合物、脂環式イソシアネート化合物よりも反応性が速く、さらに凝集力が高いことに起因していると考えている。この白濁の観点からも、C成分は、脂肪族イソシアネート化合物、および脂環式イソシアネート化合物から選ばれるイソシアネート化合物であることが好ましい。

[0118] 本発明において、前記C成分(前記C'成分を含む)の分子量は、特に制限されるものではないが、1000未満であることが好ましい。該C成分の

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

[0119] (C成分の配合量)

C成分を配合する場合、その配合量は、密着性、耐熱性、及びフォトクロミック特性の観点から、A成分100質量部に対して0.01~20質量部とすることが好ましい。上記配合量が少なすぎる場合には、十分な密着性、及び耐熱性の向上効果が十分に得られず、多すぎる場合には、該フォトクロミック組成物から得られる接着層の白濁、密着性の低下、フォトクロミック化合物の耐久性低下などが起こる傾向にある。発色濃度や耐久性といったフォトクロミック特性を維持したまま、光学シート又はフィルムとの密着性を向上させるためには、C成分の配合量は、A成分100質量部に対して0.1~10質量部、特に0.5~5質量部とすることが好ましい。この際、C成分に含まれるイソシアネート基の割合(モル数から換算した質量割合)は、A成分100質量部に対して、0.01~10.0質量部、より好ましくは0.02~5.0質量部、もっとも好ましくは0.1~3.0質量部であ

る。

[0120] また、C成分を使用する場合には、フォトクロミック組成物に水を配合することもできる。水の量は、C成分が加水分解する有効量であれば十分であり、通常、C成分に含まれるイソシアネート基のモル数に対して、0.01倍モル～5倍モルであればよい。また、この水は、光学シート又は光学フィルム同士をフォトクロミック接着シートで接合する際の大気中に含まれる水分（湿気）で代用することもできる。

[0121] （D成分：有機溶媒）

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

[0122] 光学シート又はフィルムとして有機溶媒に侵され易い材質のものを使用した場合には、外観不良が生じたり、フォトクロミック特性が低下したりするという問題が発生することが懸念される。ただし、このような問題は、下記に詳述する本発明の方法を採用することにより回避することが出来る。また、本発明のフォトクロミック組成物においては、後述するように、様々な種類の溶媒が使用できる。そのため、有機溶媒として光学シート又はフィルムを侵し難い溶媒を選択して使用することによっても上記問題の発生を防止することができる。

[0123] D成分として好適に使用できる有機溶媒を例示すれば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコール

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

[0124] 光学シート又はフィルムに本発明のフォトクロミック組成物を塗布した際の塗布層の平滑性、又は下記に詳述する本発明の方法を採用した場合のフォトクロミック接着性層（シート）の平滑性を考慮すると、前記有機溶媒は、90℃未満の沸点を有する有機溶媒と、90℃以上の沸点を有する有機溶剤を混合して用いることが好適である。このような組み合わせの有機溶媒を使用することにより、上記平滑性に加え、有機溶媒の除去が容易となり、乾燥速度を速めることもできる。沸点が90℃未満、90℃以上の有機溶媒の配合割合は、使用する他の成分に応じて適宜決定すればよい。中でも、優れた効果を発揮するためには、全有機溶媒量を100質量%としたとき、沸点が90℃未満の有機溶媒が20～80質量%、沸点が90℃以上の有機溶媒が80～20質量%とすることが好ましい。

[0125] また、D成分を使用する場合の配合量は、前記したようなD成分を添加することの効果の観点から、A成分100質量部に対して、5～900質量部、特に100～750質量部とすることが好ましく、200～600質量部とすることが最も好ましい。

[0126] (C、D成分以外の成分)

さらに、本発明のフォトクロミック組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や製膜性のために、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を、本発明の効果を阻害しない範囲で配合することもできる。配合するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

[0127] 例えば、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、フォトクロミック組成物への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン性界面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル、さらにはシリコン系やフッ素系の界面活性剤等を挙げることができる。これら界面活性剤は、2種以上を混合して使用してもよい。界面活性剤の配合量は、ポリウレタン樹脂（A成分）100質量部に対し、0.001～1質量部の範囲が好ましい。

[0128] また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェーノール酸化防止剤、フェーノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、トリア

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

[0129] さらに、本発明のフォトクロミック組成物には、フォトクロミック接着シートと光学シートの密着性を向上させる目的で、粘着剤を配合することもできる。具体的には、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノール樹脂、水添テルペン樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤などが挙げられる。また、該フォトクロミック組成物には、フォトクロミック接着シートの耐熱性の向上、及び重合性モノマーへの溶解性を低減させる目的で、無機酸化物微粒子、及び有機／無機複合材料などを配合することもできる。無機酸化物微粒子としては、メタノール、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどの有機溶剤に分散したシリカゾルなどの金属酸化物ゾル、有機／無機ハイブリッド材料としては、シリカ／メラミンハイブリッド材料、シリカ／ウレタンハイブリッド材料、シリカ／アクリルハイブリッド材料、シリカ／エポキシ樹脂ハイブリッド材料等が挙げられる。

[0130] （フォトクロミック組成物の製造方法）

本発明のフォトクロミック組成物は、上記A成分、及びB成分、並びに必要に応じて使用するC成分、D成分及びその他の成分を混合することにより製造できる。各成分を混合する順序は、特に制限されるものではない。

[0131] たとえば、有機溶媒を使用しない場合、各成分を溶融混練してフォトクロミック組成物としペレット化することも可能である。また、そのままシート成型することも可能である。また、有機溶剤を使用する場合には、各成分を有機溶剤に溶かすことでフォトクロミック組成物を得ることができる。

[0132] このようにして得られた本発明のフォトクロミック組成物は、特にポリカーボネート樹脂製の光学シート又はフィルムどうしを接合するためのフォトクロミック接着剤として好適に使用できる。そして、本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層を介して光学シート又は光学フィルムを互いに接合することにより、下記に記述する本発明の光学物品を得ることができる。以下、該本発明の光学物品及び該光学物品の製造方法について説明する。

[0133] なお、本発明のC成分を添加したフォトクロミック組成物を用い、光学シート又は光学フィルムと接合する場合には、水分の存在下（湿気の存在下）で接合することが好ましい。

[0134] （本発明の光学物品）

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

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

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

これらフォトクロミック積層体、及び複合積層体をプラスチックレンズ本体などの光学基材と一体化した光学物品などを挙げることができる。プラスチックレンズ本体などの光学基材と一体化する方法としては、たとえば、上記フォトクロミック積層体を金型内に装着した後にポリカーボネート樹脂などの光学基材（たとえばレンズ本体）を構成するための熱可塑性樹脂を射出成形する方法（以下、単に射出成形法ともいう。）、光学基材の表面に接着剤などにより上記フォトクロミック積層体等を貼付する方法、フォトクロミ

ック積層体を重合性モノマー中に埋設し、該重合性モノマーを重合する方法などを挙げることができる。以下、本発明の光学物品を構成するこれら材料或いは部材について説明する。

[0135] (光学シート、及びフィルム)

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

[0136] また、本発明における互いに対向する2枚の光学シートは、同一の樹脂からなるシートであってもよいし、異なる樹脂からなるシートであってもよい。

[0137] この光学シート又は光学フィルムの厚みは、特に制限されるものではないが、通常、 $50\mu\text{m}$ ～ $1\text{mm}$ であり、 $0.1\text{mm}$ ～ $0.5\text{mm}$ であることが好ましい。 $50\mu\text{m}$ より薄い場合には、母材となる重合性モノマー中に該光学シートまたはフィルムを埋設した状態で硬化させる際に、光学シート又はフィルムに歪が生じる場合がある。その一方で、光学シート又はフィルムの厚さが $1\text{mm}$ を超える場合、得られるフォトクロミックレンズが厚くなり、また曲面加工が困難となる場合がある。

[0138] また、本発明で使用される光学シート又は光学フィルムは、公知の手法で改質したものを使用することもできる。例えば、前記フォトクロミック組成物による密着性をさらに向上させるため、表面を改質したものを使用するこ

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

[0139] (フォトクロミック積層体の製造方法)

本発明において、フォトクロミック積層体は、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムを本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層（フォトクロミック接着シートともいう）を介して接合させることにより製造される。なお、上記接着層の厚さは、フォトクロミック化合物の発色濃度、耐候性および接着強度などの観点から、5～100 $\mu\text{m}$ 、特に10～50 $\mu\text{m}$ とすることが好ましい。

[0140] 上記接着層は、用いるフォトクロミック組成物の性状に応じて、次のような方法により得ることができる。すなわち、有機溶媒を配合して本発明のフォトクロミック組成物が適度の粘度に調製されている場合には、一方の光学シート又は光学フィルム上に本発明のフォトクロミック組成物を塗布し、必要に応じて（加熱）乾燥をなした後、他の光学シート又は光学フィルムを（加熱）圧着すればよい。このとき、フォトクロミック組成物の塗布方法としては、スピコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ディップスピンコート法、ドライラミネート法などの公知の方法が何ら制限なく用いられる。フォトクロミック組成物を塗布、さらに乾燥は、室温～100 $^{\circ}\text{C}$ の温度で、10～100%RHの湿度下で実施されることが好ましい。特に、C成分を添加している場合には、乾燥をこの条件で実施することにより、C成分の加水分解反応を促進し、より強固な密着力が得られる。

[0141] また、有機溶媒を含む本発明のフォトクロミック組成物を使用する場合には、平滑な基材上に本発明のフォトクロミック組成物を延展せしめた後に、乾燥して有機溶媒（D）を除去し、さらに平滑な基材を剥離することによって、イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）と、フォトクロ

ミック化合物（B）とを含むフォトクロミック接着シートを準備する工程、及び互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの上に上記フォトクロミック接着シートを介在させて、該2枚の光学シート又は光学フィルムを接合することにより積層構造を作製する工程を含む方法によって、フォトクロミック積層体を製造することもできる。

[0142] さらに、密着性を向上させる観点から、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソシアネート化合物（C）成分を本発明のフォトクロミック組成物に配合することが好ましい。この場合においても、上記と同様にして本発明のフォトクロミック積層体を製造することができる。この際、フォトクロミック接着シート、及び該フォトクロミック積層体を準備する工程を水分（湿気）の存在下にて実施した場合には、該フォトクロミック接着シート、及び該フォトクロミック積層体に含まれる前記イソシアネート化合物（C）は、少なくとも一部が反応生成物になっている。

[0143] 以上のような方法を採用する場合、上記平滑な基材の材質としては、本発明で使用する溶剤に耐性があるもの、また本発明のポリウレタン樹脂が剥離しやすいものが好ましく、具体的に例示すれば、ガラス、ステンレス、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、さらにはシリコン系やフッ素系などの剥離性を向上させるコート層を積層させたプラスチックフィルムなどが挙げられる。

[0144] この方法を採用した場合には、溶媒の種類及び光学シート又は光学フィルムの種類によらず、溶媒の使用に起因する悪影響を排除することが可能である。

[0145] 前記光学シート又は光学フィルムを接合する工程において得られたフォトクロミック積層体は、そのまま使用することもできるが、以下の方法により、その状態を安定化させて使用することもできる。具体的には、接合したばかりの積層体を20℃以上60℃以下の温度で12時間以上静置しておくことが好ましい。静置する時間の上限は、特に制限されるものではないが、50時間もあれば十分である。また、静置に際しては、常圧で静置することも

可能であるし、真空下で静置することも可能である。さらに、この静置した積層体を80℃以上130℃以下の温度下、30分以上3時間以下放置しておくことが好ましい（以下、加熱処理ともいう）。この加熱処理して得られたフォトクロミック積層体は、その状態が非常に安定なものとなる。また、前記イソシアネート化合物（C）を使用する場合には、前記フォトクロミック積層体に残存するイソシアネート基を完全に消失させるために、温度20～100℃、湿度40～100%RH下に追加で放置しておくことが好ましい。さらには、加湿処理後に、常圧下、もしくは真空下において、40～130℃で静置することにより、積層シート中に存在する過剰の水分を除去することができる。

[0146] 一方、有機溶媒を含まないフォトクロミック組成物を使用する場合には、以下の方法を採用することができる。例えば、押出成型により、光学シート又はフィルム上にフォトクロミック接着シートを積層し、さらに、該フォトクロミック接着シート上に光学シート又はフィルムを積層する方法を採用することができる。また、共押出成型などにより、フォトクロミック接着シートの両面に光学シート又はフィルムを積層する方法を採用することもできる。このような方法で得られたフォトクロミック接着シートを使用する場合においても、光学シートを接合した後は、その状態を安定化させるため、上記と同じ方法で静置する時間を設け、加熱処理することが好ましい。

[0147] 以上の方法に従うことにより、フォトクロミック積層体を製造できる。このフォトクロミック積層体は、そのまま使用することも可能であるが、射出成型・熱圧着によりフォトクロミックレンズを製造する方法、重合性モノマー中に埋設させてフォトクロミックレンズを製造する方法に利用できる。

[0148] （フォトクロミック積層体の使用例（フォトクロミックレンズ））

前記フォトクロミック積層体は、少なくともその一方の面に、光学基材を接合して使用することが好ましい。該光学基材としては、上述のようなポリカーボネート樹脂などの熱可塑性樹脂が挙げられる。この場合、射出成型・熱圧着により、熱可塑性樹脂をフォトクロミック積層体上に積層することが

できる。本発明のフォトクロミック組成物よりなるフォトクロミック接着シートは、密着性、耐熱性が向上しているため、このような方法でフォトクロミックレンズを製造する場合に好適に使用できる。

- [0149] また、前記フォトクロミック積層体は、重合性モノマー中に埋設した後、該重合性モノマーを硬化させることにより、熱硬化性樹脂を該積層体上に積層することができる。重合性モノマーとしては、(メタ)アクリレートモノマー組成物、アリルモノマー組成物、チオウレタン系モノマー組成物、ウレタン系モノマー組成物、チオエポキシ系モノマー組成物などの熱硬化性樹脂を形成できるものを挙げるることができる。本発明のフォトクロミック組成物よりなるフォトクロミック接着シートは、耐溶剤性が向上しているため、このような方法でフォトクロミックレンズを製造する場合にも好適に使用できる。

## 実施例

- [0150] 以下に例示するいくつかの実施例によって、本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例は、単に、本発明を説明するためのものであり、本発明の精神及び範囲は、これら実施例に限定されるものではない。以下に、実施例及び比較例で各成分として使用した化合物等の略号を纏める。

- [0151] (A 1 成分；ポリオール化合物)

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

PL 2：ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル（登録商標）」（ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量830）。

PL 3：旭硝子株式会社製ポリプロピレンジオール（数平均分子量700）。

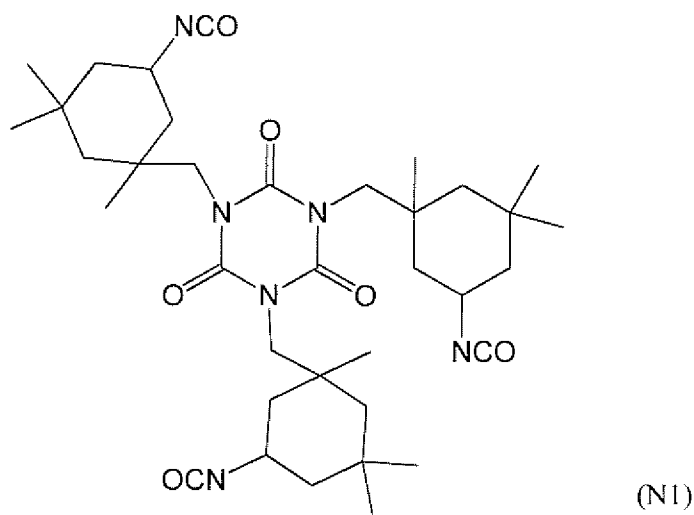
- [0152] (A 2 a 成分；イソシアヌレート化合物)

### イソシアヌレート化合物（N 1）の合成

温度計、攪拌機、窒素シール管を備えたガラス製四つ口フラスコに、単量

体ジイソシアネートとしてイソホトンジイソシアネート1000gを仕込み、フラスコ内の空気を窒素で置換し、攪拌しながら60℃に加熱した。三量化触媒として、テトラメチルアンモニウム・カプリエート0.26gを分割して加えた。60℃で反応を続け、NCO含量が40%になった時点で、リン酸を0.66g添加して反応を停止した。この反応液より、分子蒸留装置を用いて、未反応のヘキサメチレンジイソシアネートを除去回収し、N1（下記式（N1）で示される化合物）を得た。得られたN1のNCO含量は、18.5%（理論値18.9%）であった。なお、反応途中のNCO含量、得られたNCO含量は、以下の方法で滴定して求めた。まず、反応系、又は得られたN1に、それらに含まれるNCO基よりも、過剰量であって、濃度が既知のn-ブチルアミンを加える。n-ブチルアミンは、NCO基と反応して一部が消費される。n-ブチルアミンを配合した系を酸で滴定して消費されたn-ブチルアミンの量を求めることにより、NCO基の含量を求めた（消費されたn-ブチルアミンとNCO基とは同量である。）。

[0153] [化11]

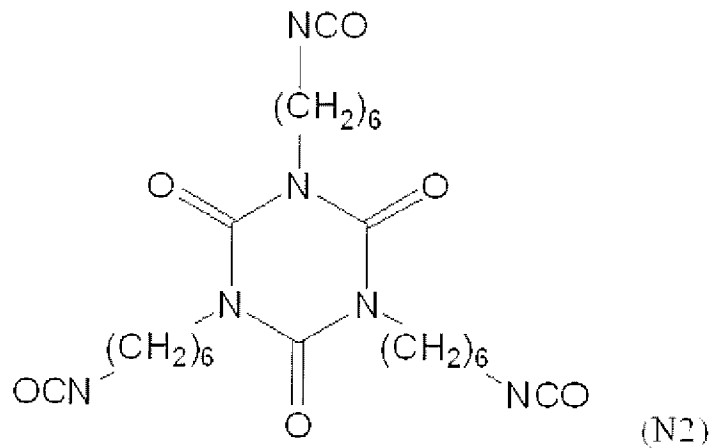


#### イソシアヌレート化合物（N2）の合成

原料にヘキサメチレンジイソシアネートを1000g、テトラメチルアンモニウム・カプリエートを0.2g、リン酸を0.5g用いた以外はN1の合成方法と同様にして反応を実施し、N2（下記で示される化合物）を得た

。得られたN2のNCO含量は、24.5%（理論値25.0%）であった。

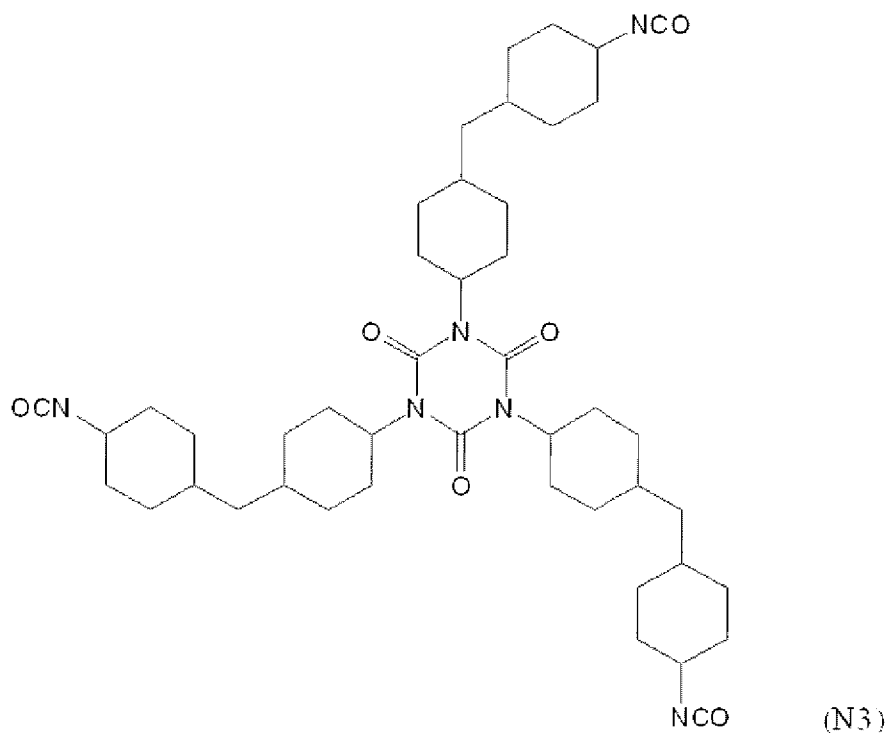
[0154] [化12]



[0155] イソシアヌレート化合物 (N3) の合成

原料にジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートの異性体混合物1000g、テトラメチルアンモニウム・カプリエートを0.3g、リン酸を0.75g用いた以外はN1の合成方法と同様にして反応を実施し、N3（下記で示される化合物）を得た。得られたN3のNCO含量は、15.2%（理論値16.0%）であった。

[0156] [化13]



[0157] A 2 b 成分；ジイソシアネート化合物

NCO 1：イソホロンジイソシアネート。

NCO 2：1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート。

NCO 3：ジシクロヘキシルメタン4, 4'-ジイソシアネートの異性体混合物。

NCO 4：トルエン-2, 4-ジイソシアネート。

[0158] A 3 成分；鎖延長剤

CE 1：イソホロンジアミン。

CE 2：ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン。

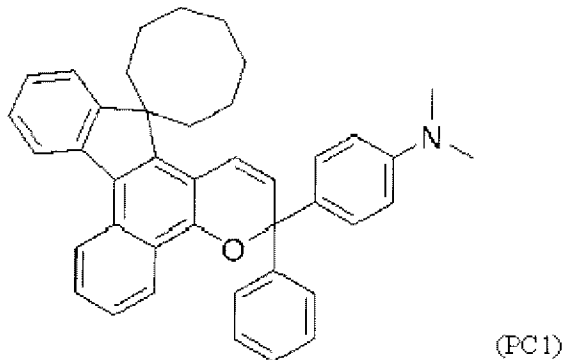
[0159] A 4 成分；反応停止剤

S 1；1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジン。

[0160] B 成分；フォトクロミック化合物

PC 1：下記式で示される化合物。

[0161] [化14]



[0162] C 成分；イソシアネート化合物

C 1：イソホロンジイソシアネート（分子量 222）。

[0163] D 成分；有機溶媒

D 1：テトラヒドロフラン。

[0164] (A 成分の合成例)

(A 成分：イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂 (U 1) の合成)

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量 800 のポリオール化合物 (PL 1：ポリカーボネートジオール)

252 g、イソホロンジイソシアネートを三量化させたイソシアヌレート化合物 (N1) 70 g、イソホロンジイソシアネート (NCO1) 65 g を仕込み、窒素雰囲気下、80℃で9時間反応させ、プレポリマーを得た。その後、N, N-ジメチルホルムアミド 1600 ml を加えた後、窒素雰囲気下でイソホロンジアミン (CE1) 18.7 g を滴下しながら加え、滴下終了後 25℃で1時間反応させ後、溶媒を減圧留去することで、イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂 (U1) を合成した。得られたイソシアヌレート系ポリウレタン樹脂の分子量は、ポリオキシエチレン換算で 58,000 (理論値; 55,000) であり、軟化点は 150℃であった。

[0165] (A成分：イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂 (U2~U6、U19、及びU20) の合成)

表1に示すポリオール化合物 (A1成分)、イソシアヌレート化合物 (A2a成分)、ジイソシアネート化合物 (A2b成分)、鎖延長剤 (A3成分)、及び反応溶媒を用い、表1に示す反応条件を用いた以外は、前述のU1の合成方法と同様にして、U2~U6、U19、及びU20の合成を実施した。得られたポリウレタン樹脂の合成条件についても表1に示した。

[0166] (A成分：イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂 (U7) の合成)

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量 800 のポリオール化合物 (PL1: ポリカーボネートジオール) 252 g、イソホロンジイソシアネートを三量化させたイソシアヌレート化合物 (N1) 70 g、イソホロンジイソシアネート (NCO1) 65 g を仕込み、窒素雰囲気下、80℃で9時間反応させ、プレポリマーを得た。その後、N, N-ジメチルホルムアミド 1600 ml を加えた後、窒素雰囲気下でイソホロンジアミン (CE1) 18.7 g を滴下しながら加え、滴下終了後 25℃で1時間反応させ、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するイソシアヌレート系ポリウレタン樹脂を合成した。

[0167] 次に、上記溶液に窒素雰囲気下にて、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジン (S1) 8 g を加え、25℃にて1時間反応させ

た後、溶媒を減圧留去することで、ウレタン樹脂の末端にピペリジン環を有するポリウレタン樹脂を得た。得られたポリウレタン樹脂の分子量は、ポリオキシエチレン換算で57,000（理論値；55,000）であり、軟化点は150℃であった。

[0168] （A成分：イソシアヌレート系ポリウレタン樹脂（U8～U18、U23）の合成）

表1に示すポリオール化合物（A1成分）、イソシアヌレート化合物（A2a成分）、ジイソシアネート化合物（A2b成分）、鎖延長剤（A3成分）、反応停止剤（A4成分）、及び反応溶媒を用い、表1に示す反応条件を用いた以外は、前述のU7の合成方法と同様にして、U8～U18、U23の合成を実施した。得られたポリウレタン樹脂の合成条件についても表1に示した。

[0169]

[表1]

ホウケレタン 樹脂	ウレタンポリマー合成条件										希釈溶媒			鎖延長剤反応条件			反応停止剤反応条件					
	A1		A2a		A2b		反応条件		種類		添加量		A3		反応条件		A4		反応条件			
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)	種類	添加量	種類	添加量	温度 (°C)	時間 (hour)	種類	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)	種類	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)
U1	PL1	252	N1	70	NCO1	65	80	9	DMF	1600	CE1	18.7	25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
U2	PL1	252	N1	2	NCO1	99	80	9	THF	1500	CE1	18.7	25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
U3	PL1	252	N1	40	NCO1	80	80	9	DMF	1600	CE1	18.7	25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
U4	PL1	252	N1	4	NCO1	98	80	9	THF	1500	CE1	18.7	25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
U5	PL1	252	N1	20	NCO1	90	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
U6	PL1	252	N1	8	NCO1	96	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
U7	PL1	252	N1	70	NCO1	65	80	9	DMF	1600	CE1	18.7	25	1	-	-	-	-	-	-	-	-
U8	PL1	252	N1	2	NCO1	99	80	9	THF	1500	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U9	PL1	252	N1	40	NCO1	80	80	9	DMF	1600	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U10	PL1	252	N1	4	NCO1	98	80	9	THF	1500	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U11	PL1	252	N1	20	NCO1	90	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U12	PL1	252	N1	8	NCO1	96	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U13	PL1	252	N2	6.1	NCO1	96	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U14	PL1	252	N3	9.4	NCO1	96	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U15	PL1	288	N1	8	NCO3	113	80	9	DMF	1700	CE1	11.2	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U16	PL2	299	N1	8	NCO1	96	80	9	DMF	1700	CE1	11.2	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U17	PL2	224	N1	20	NCO3	106	80	9	DMF	1500	CE1	46	25	1	S1	15	25	1	S1	15	25	1
U18	PL1	252	N1	120	NCO1	40	80	9	DMF	1600	CE1	18.7	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1
U19	PL1	252	-	-	NCO1	100	80	9	THF	1500	CE1	18.7	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U20	PL1	252	-	-	NCO1/ NCO2	96/ 2.5	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U21-a	PL3	211	-	-	NCO3	118	80	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U21-b	PL3	241	-	-	NCO4	30	80	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U22-a	PL1	289	-	-	NCO1	120	80	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U22-b	PL1	276	-	-	NCO4	30	80	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U23	PL1	252	N2	6.1	NCO1	96	80	9	DMF	1500	CE2	22.1	25	1	S1	8	25	1	S1	8	25	1

【表1】

[0170] また、得られたポリウレタン樹脂U1～U20、U23のA1、A2a、A2b、A3、及びA4成分の配合割合、分子量、軟化点の結果を表2にまとめた。

[0171] [表2]

【表2】

ポリウレタン樹脂	配合割合 A1/A2a/A2b/A3/A4	分子量		軟化点 (°C)
		ポリオキシエチレン 換算	理論値	
U1	0.7/0.35/0.65/0.25/0	58,000	55,000	150
U2	0.7/0.01/0.99/0.25/0	19,000	18,000	90
U3	0.7/0.2/0.8/0.25/0	52,000	50,000	140
U4	0.7/0.02/0.98/0.25/0	22,000	20,000	110
U5	0.7/0.1/0.9/0.25/0	45,000	42,000	135
U6	0.7/0.04/0.96/0.25/0	28,000	26,000	135
U7	0.7/0.35/0.65/0.25/0.05	57,000	55,000	150
U8	0.7/0.01/0.99/0.25/0.05	18,000	18,000	90
U9	0.7/0.2/0.8/0.25/0.05	51,000	50,000	140
U10	0.7/0.02/0.98/0.25/0.05	21,000	20,000	110
U11	0.7/0.1/0.9/0.25/0.05	43,000	42,000	135
U12	0.7/0.04/0.96/0.25/0.05	27,000	26,000	135
U13	0.7/0.04/0.96/0.25/0.05	24,000	24,000	130
U14	0.7/0.04/0.96/0.25/0.05	35,000	35,000	140
U15	0.8/0.04/0.96/0.15/0.05	30,000	30,000	125
U16	0.8/0.04/0.96/0.15/0.05	31,000	31,000	125
U17	0.6/0.1/0.9/0.3/0.1	23,000	22,000	140
U18	0.7/0.6/0.4/0.25/0.05	62,000	60,000	170
U19	0.7/0/1/0.25/0	17,000	16,000	75
U20*	0.7/0/1/0.25/0	27,000	26,000	100
U21-a	0.67/0/1/0/0	2,200	2,200	-
U21-b	1/0/0.5/0/0	1,600	1,600	-
U22-a	0.67/0/1/0/0	2,300	2,300	-
U22-b	1/0/0.5/0/0	1,800	1,800	-
U23	0.7/0.04/0.96/0.25/0.05	27,000	25,000	140

\* : U20におけるA2bの配合割合は、イソホロジイソシアネート/1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート=0.96/0.04であり、イソシアレート化合物を含まない。

[0172] 実施例 1

(フォトクロミック組成物の調製)

イソシアレート系ポリウレタン樹脂 (U1) 5 g に、有機溶剤としてテトラヒドロフラン 36 g を添加し、80°C で攪拌しながら、超音波により溶解した。ポリウレタン樹脂が溶解したのを確認後、室温まで冷却し、フォトクロミック化合物 (PC1) 0.25 g を加え、攪拌混合してフォトクロミック組成物を得た。得られたフォトクロミック組成物の軟化点を下記に示す

方法にて測定したところ、150℃であった。

[0173] 〔評価項目；フォトクロミック組成物〕

(軟化点)

得られたフォトクロミック組成物を、ステンレスの容器に流し込み、40℃で10時間、60℃で10時間、さらに真空乾燥機にて60℃で12時間乾燥させることにより、厚み1mmの試験片を作製した。得られた試験片を、熱機械測定装置（セイコーインスツルメント社製、TMA120C）を用い、昇温速度：10℃/分、測定温度範囲：30～200℃、プローブ：先端径0.5mmの針入プローブの条件にて軟化点を測定した。

[0174] (フォトクロミック積層体（光学物品）の作製)

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

[0175] 得られたフォトクロミック積層体を下記に示す方法にて評価したところ、剥離強度は初期が75N/25mm、煮沸試験後が60N/25mmであった。また、耐溶剤性については、いずれの重合性モノマー組成物に対しても、下記評価基準で1であり、良好であった。

[0176] 〔評価項目；フォトクロミック積層体〕

(剥離強度)

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

。なお、煮沸試験のフォトクロミック積層体とは、フォトクロミック積層体を沸騰した湯の中に1時間放置したものを指す。

[0177] (耐溶剤性)

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

[0178] (耐溶剤性の評価基準)

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

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

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

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

2. 0 w t %以上であった。

[0179] (耐溶剤性の評価に使用した重合性モノマー組成物)

Z 1 (アクリレートモノマー組成物) ; トリメチロールプロパントリメタクリレート 2 0 質量部、平均分子量 5 2 2 のポリエチレングリコールジアクリレート 4 0 質量部、及びウレタンアクリレート (ダイセル化学工業製「E B E C R Y L (登録商標) 4 8 5 8」) 4 0 質量部の混合物。

Z 2 (アリルモノマー組成物) ; ジエチレングリコールビスアリルカーボネート。

Z 3 (チオウレタン系モノマー組成物) ; ジシクロヘキシルメタン-4 , 4 ' -ジイソシアネートの異性体混合物 1 0 0 質量部、及び 1 , 2 -ビス [ ( 2 -メルカプトエチル) チオ] -3 -メルカプトプロパン 6 3 . 0 質量部の混合物。

Z 4 (ウレタン系モノマー組成物) ; アジピン酸と 1 , 6 -ヘキサンジオールからなる数平均分子量 1 0 0 0 のポリエステルポリオール 1 0 0 質量部、ジシクロヘキシルメタン 4 , 4 ' -ジイソシアネートの異性体混合物 7 8 質量部、及び芳香族ジアミン硬化剤としての 2 , 4 -ジアミノ-3 , 5 -ジエチルトルエン / 2 , 6 -ジアミノ-3 , 5 -ジエチルトルエン 1 7 質量部の混合物。

Z 5 (チオエポキシ系モノマー組成) ; ビス (  $\beta$  -エピチオプロピルチオ) エタン 9 5 質量部、2 -メルカプトエタノール 5 質量部の混合物。

[0180] (フォトクロミックレンズ (光学物品) の製造)

次いで、得られたフォトクロミック積層体を、直径 6 5 m m の円形に裁断し、ガスケットを有するガラスモールド内 ( 0 . 0 0 D、レンズ径 7 0 m m、肉厚 3 . 0 m m に設定) に設置し、該ガラスモールド内に設置した積層体の上下に、熱硬化性組成物として準備した、重合開始剤としてのジイソプロピルパーオキシジカーボネート 3 重量部とジエチレングリコールビスアリルカーボネート 1 0 0 重量部の混合物を充填した。

[0181] 上記熱硬化性組成物を充填したガラスモールドを空気炉中に設置し、4 0

～90℃まで20時間かけて徐々に昇温し、さらに90℃で1時間保持して重合を実施した。重合終了後、ガスケットとモールドを取り外したのち、120℃で2時間熱処理を実施することにより、フォトクロミックレンズを得た。

[0182] 得られたフォトクロミックレンズを下記方法にて評価したところ、フォトクロミック特性としての発色濃度は1.1であり、退色速度は90秒であり、耐久性は93%であった。また、得られたフォトクロミックレンズの外観は、フォトクロミック化合物やポリウレタン樹脂層の溶出は見られず、下記評価基準の1であり、良好であった。

[0183] [評価項目；フォトクロミックレンズ]

(フォトクロミック特性)

得られたフォトクロミックレンズを試料とし、これに、(株)浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100を、エアロマスフィルター(コーニング社製)を介して23℃、積層体表面でのビーム強度 $365\text{nm}=2.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、 $245\text{nm}=24\mu\text{W}/\text{cm}^2$ で120秒間照射して発色させ、フォトクロミックレンズのフォトクロミック特性を測定した。

[0184] 最大吸収波長( $\lambda_{\text{max}}$ ): (株)大塚電子工業製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディレクターMCPD1000)により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関する。

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

[0185] 退色速度 $[t_{1/2}(\text{sec.})]$ : 120秒間照射後、光の照射をとめたときに、試料の前記最大波長における吸光度が $[\varepsilon(120) - \varepsilon(0)]$ の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

[0186] 耐久性 (%) =  $[(A48 / A0) \times 100]$  : 光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られた積層体をスガ試験器 (株) 製キセノンウェザーメーター X 25 により 48 時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A0) および試験後の発色濃度 (A48) を測定し、 $[(A48) / A0] \times 100$  の値を残存率 (%) とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

[0187] (外観評価)

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

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

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

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

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

[0188] 以上の結果を表 3、及び表 4 にまとめた。

[0189] 実施例 2~38

表3、及び表4に示すポリウレタン樹脂（A成分）、及びイソシアネート化合物（C成分）を用いた以外は、実施例1と同様の方法でフォトクロミック組成物を調製した。なお、実施例1と同じく、フォトクロミック化合物（PC1）をポリウレタン樹脂（A成分）に対して5質量部（実使用量0.25g）、及びテトラヒドロフラン（有機溶剤、D成分；実使用量36g）を配合した。また、得られたフォトクロミック組成物を使用して、実施例1と同様の方法でフォトクロミック積層体を作製し、さらにフォトクロミックレンズも作製した。それらの評価結果を表3、及び表4に示した。

[0190]

[表3]

実施例 No.	A成分		C成分		D成分		軟化点 (°C)	剥离強度 (N/25mm)		耐溶剤性						フォトクロミック特性				外観
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)		初期	煮沸後	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	λmax	発色 濃度	退色 速度	耐久性		
実施例1	U1	5	-	-	D1	36	150	75	60	1	1	1	1	1	585	1.1	90	93	1	
実施例2	U2	5	-	-	D1	36	90	80	70	2	2	2	3	3	585	1.1	40	92	2	
実施例3	U3	5	-	-	D1	36	140	80	70	1	1	1	1	1	585	1.1	75	94	1	
実施例4	U4	5	-	-	D1	36	110	85	70	2	2	1	1	2	585	1.1	50	93	2	
実施例5	U5	5	-	-	D1	36	135	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	65	95	1	
実施例6	U6	5	-	-	D1	36	135	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	60	95	1	
実施例7	U7	5	-	-	D1	36	150	75	60	1	1	1	1	1	585	1.1	90	98	1	
実施例8	U8	5	-	-	D1	36	90	80	70	2	2	2	2	3	585	1.1	40	97	2	
実施例9	U9	5	-	-	D1	36	140	80	70	1	1	1	1	1	585	1.1	75	99	1	
実施例10	U10	5	-	-	D1	36	110	80	70	2	2	1	1	2	585	1.1	50	98	2	
実施例11	U11	5	-	-	D1	36	135	85	70	1	1	1	1	1	585	1.1	65	99	1	
実施例12	U12	5	-	-	D1	36	135	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	60	99	1	
実施例13	U13	5	-	-	D1	36	130	90	75	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1	
実施例14	U14	5	-	-	D1	36	140	85	75	1	1	1	1	1	585	1.1	63	98	1	
実施例15	U15	5	-	-	D1	36	125	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1	
実施例16	U16	5	-	-	D1	36	125	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1	
実施例17	U17	5	-	-	D1	36	140	85	75	1	1	1	1	1	585	1.1	65	98	1	
実施例18	U18	5	-	-	D1	36	170	80	70	1	1	1	1	1	585	1.1	100	97	1	
実施例19	U23	5	-	-	D1	36	140	100	80	1	1	1	1	1	585	1.1	57	98	1	

[0191] [表4]

実施例 No.	A成分		C成分		D成分		軟化点 (°C)	剝離強度 (N/25mm)		耐溶剤性					フオトクロミック特性				外観
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)		初期	煮沸後	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	λ max	発色 濃度	退色 速度	耐久性	
							種類												添加量 (g)
実施例20	U1	5	C1	0.15	D1	36	155	125	115	1	1	1	1	1	585	1.1	92	93	1
実施例21	U2	5	C1	0.15	D1	36	100	125	120	2	2	1	2	2	585	1.1	40	92	2
実施例22	U3	5	C1	0.15	D1	36	145	130	120	1	1	1	1	1	585	1.1	77	94	1
実施例23	U4	5	C1	0.15	D1	36	120	135	125	1	2	1	1	2	585	1.1	52	92	2
実施例24	U5	5	C1	0.15	D1	36	140	140	130	1	1	1	1	1	585	1.1	65	94	1
実施例25	U6	5	C1	0.15	D1	36	140	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	62	94	1
実施例26	U7	5	C1	0.15	D1	36	155	125	115	1	1	1	1	1	585	1.1	90	96	1
実施例27	U8	5	C1	0.15	D1	36	100	125	120	2	2	1	2	2	585	1.1	41	95	2
実施例28	U9	5	C1	0.15	D1	36	145	130	120	1	1	1	1	1	585	1.1	77	97	1
実施例29	U10	5	C1	0.15	D1	36	120	135	125	1	2	1	1	2	585	1.1	50	98	2
実施例30	U11	5	C1	0.15	D1	36	140	140	130	1	1	1	1	1	585	1.1	65	99	1
実施例31	U12	5	C1	0.15	D1	36	140	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	61	99	1
実施例32	U13	5	C1	0.15	D1	36	135	135	125	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
実施例33	U14	5	C1	0.15	D1	36	150	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	63	99	1
実施例34	U15	5	C1	0.15	D1	36	130	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
実施例35	U16	5	C1	0.15	D1	36	130	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
実施例36	U17	5	C1	0.15	D1	36	145	135	130	1	1	1	1	1	585	1.1	65	98	1
実施例37	U18	5	C1	0.15	D1	36	175	120	110	1	1	1	1	1	585	1.1	102	98	1
実施例38	U23	5	C1	0.15	D1	36	140	145	130	1	1	1	1	1	585	1.1	58	98	1

## [0192] 比較例 1 及び 2

表 5 に示すポリウレタン樹脂を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法でフォトクロミック組成物を調製した。なお、実施例 1 と同じく、フォトクロミック化合物 (PC 1) をポリウレタン樹脂 (A 成分) に対して 5 質量部 (実使用量 0.25 g)、及びテトラヒドロフラン (有機溶剤、D 成分; 実使用量 36 g) を配合した。また、得られたフォトクロミック組成物を使用して、実施例 1 と同様の方法でフォトクロミック積層体を作製し、さらにフォトクロミックレンズも作製した。それらの評価結果を表 5 に示した。なお、使用したポリウレタン樹脂の合成条件については表 1 に示し、該ポリウレタン樹脂の各成分の割合、その他物性は表 2 に示した。

## [0193]

[表5]

実施例 No.	A成分		C成分		D成分		軟化点 (°C)	剥離強度 (N/25mm)		耐溶剤性					フォトクロミック特性				外観
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)		初期	煮沸後	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	$\lambda_{max}$	発色 濃度	退色 速度	耐久性	
比較例1	U19	5	-	-	D1	36	60	40	3	3	2	3	3	585	1.1	45	90	3	
比較例2	U20	5	-	-	D1	36	60	40	3	3	2	3	3	585	1.1	50	90	3	

【表5】

## [0194] 比較例 3

以下の方法により、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (U 2 1 - a)、及び分子鎖の末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー (U 2 1 - b) を合成した。

## [0195] ウレタンプレポリマー (U 2 1 - a) の合成

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量 700 のポリオール化合物 (PL 3 : ポリプロピレングリコール) 211 g、ジシクロヘキシルメタン 4, 4' - ジイソシアネートの異性体混合物 (NCO 3) 118 g を仕込み、窒素雰囲気下、80°C で 9 時間反応させ、末端に NCO 基を有するウレタンプレポリマー (U 2 1 - a) を得た。ウレタンプレポリマー (U 2 1 - a) の分子量は、ポリオキシエチレン換算で 2, 200 (理論値 ; 2, 200) であった。

## [0196] ウレタンプレポリマー (U 2 1 - b) の合成

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量 700 のポリオール化合物 (PL 3 : ポリプロピレングリコール) 241 g、トルエン-2, 4-ジイソシアネート (NCO 4) 30 g を仕込み、窒素雰囲気下、80°C で 9 時間反応させ、末端に OH 基を有するウレタンプレポリマー (U 2 1 - b) を得た。ウレタンプレポリマー (U 2 1 - b) の分子量は、ポリオキシエチレン換算で 1, 600 (理論値 ; 1, 600) であった。

[0197] 以上のようにして得られたウレタンプレポリマー (U 2 1 - a)、及びウレタンプレポリマー (U 2 1 - b) を表 6 に示す配合量で使用し、有機溶媒としてのテトラヒドロフラン (D 1) 43.3 g、及びフォトクロミック化合物 (PC 1) 0.31 g を使用し、実施例 1 と同様の方法でフォトクロミック組成物を調整した。また、得られたフォトクロミック組成物を使用して、実施例 1 と同様の方法でフォトクロミック積層体を作製し、さらにフォトクロミックレンズも作製した。それらの評価結果を表 6 に示した。なお、使用したポリウレタン樹脂の合成条件については表 1 に示し、該ポリウレタン

樹脂の各成分の割合、その他物性は表2に示した。

[0198] 比較例4

以下の方法により、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（U22-a）、及び分子鎖の末端に水酸基を有するウレタンプレポリマー（U22-b）を合成した。

[0199] ウレタンプレポリマー（U22-a）の合成

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリオール化合物（PL1：ポリカーボネートジオール）289g、イソホロンジイソシアネート（NCO1）120gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で9時間反応させ、末端にNCO基を有するウレタンプレポリマー（U22-a）を得た。ウレタンプレポリマー（U22-a）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で2,300（理論値；2,300）であった。

[0200] ウレタンプレポリマー（U22-b）の合成

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量800のポリオール化合物（PL1：ポリカーボネートジオール）276g、トルエン-2,4-ジイソシアネート（NCO4）30gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で9時間反応させ、末端にOH基を有するウレタンプレポリマー（U22-b）を得た。ウレタンプレポリマー（U22-b）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で1,800（理論値；1,800）であった。

[0201] 以上のようにして得られたウレタンプレポリマー（U22-a）、及びウレタンプレポリマー（U22-b）を表6に示す配合量で使用し、有機溶媒としてのテトラヒドロフラン（D1）44g、及びフォトクロミック化合物（PC1）0.31gを使用し、実施例1と同様の方法でフォトクロミック組成物を調整した。また、得られたフォトクロミック組成物を使用して、実施例1と同様の方法でフォトクロミック積層体を作製し、さらにフォトクロミックレンズも作製した。それらの評価結果を表6に示した。なお、使用し

たポリウレタン樹脂の合成条件については表 1 に示し、該ポリウレタン樹脂の各成分の割合、その他物性は表 2 に示した。

[0202]

[表6]

実施例 No.	ウレタン プレポリマー		ウレタン プレポリマー		D成分		軟化点 (°C)	剥離強度 (N/25mm)		耐溶剤性					フォトクロミック特性				外観
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)		初期	煮沸後	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	$\lambda$ max	発色 濃度	退色 速度	耐久性	
比較例3	U21-a	5	U21-b	0.91	D1	43.3	50	35	4	4	3	3	4	585	1.1	50	80	4	
比較例4	U22-a	5	U22-b	0.98	D1	44	50	40	4	4	3	3	4	585	1.1	50	80	4	

【表6】

[0203] 上記実施例 1～38 から明らかなように、本発明のイソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A成分）を用いることにより、優れた耐熱性、耐溶剤性、剥離強度（密着性）、及びフォトクロミック特性を有するフォトクロミック積層体、及びフォトクロミックレンズが得られた。中でも、実施例 7～19、及び 26～38 は、イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A成分）の末端にピペリジン骨格を導入しているため、優れたフォトクロミック特性、特に優れた耐久性を有している。また、実施例 19～36 については、イソシアネート化合物を添加することにより、初期及び、煮沸試験後の剥離強度において優れた密着性が得られた。

[0204] 一方、比較例 1～4 では、イソシアネレート骨格を有さないポリウレタン樹脂を用いているため、耐溶剤性が不十分であり、また初期及び、煮沸試験後の剥離強度においても十分ではなかった。

## 請求の範囲

- [請求項1] イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）、及びフォトクロミック化合物（B）とを含んでなることを特徴とするフォトクロミック組成物。
- [請求項2] 前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）が、  
分子内に2つ以上の水酸基を有する数平均分子量400～3000のポリオール化合物（A1）と、  
分子内にイソシアヌレート骨格を有し、かつ3つのイソシアネート基を有するイソシアヌレート化合物（A2a）と、  
分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物（A2b）と、  
分子内に2つ以上のイソシアネート基と反応しうる基を有する分子量50～300の鎖延長剤（A3）とを反応して得られるポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求項1記載のフォトクロミック組成物。
- [請求項3] 前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）を得る際に使用する（A1）成分、（A2a）成分、（A2b）成分、及び（A3）成分の量比が、  
前記（A1）成分に含まれる水酸基の総モル数を $n_1$ とし、  
前記（A2a）成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_{2a}$ とし、  
前記（A2b）成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_{2b}$ とし、  
前記（A3）成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を $n_3$ としたときに  
 $n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 = 0.30 \sim 0.90 : 0.01 \sim 0.50 : 0.50 \sim 0.99 : 0.10 \sim 0.70$ （ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ $0.9 \leq n_1 + n_3 \leq 1.1$ である）

となる量比である請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項4] 前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂(A)が、分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つ有する反応停止剤(A4)が分子末端に結合した非反応性ポリウレタンである樹脂請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項5] 前記非反応性ポリウレタン樹脂を得る際に使用する(A1)成分、(A2a)成分、(A2b)成分、(A3)成分、及び(A4)の量比が、

前記(A1)成分に含まれる水酸基の総モル数を $n_1$ とし、

前記(A2a)成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_{2a}$ とし、

前記(A2b)成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を $n_{2b}$ とし、

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

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

$n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 : n_4 = 0.30 \sim 0.89 : 0.01 \sim 0.50 : 0.50 \sim 0.99 : 0.10 \sim 0.69 : 0.01 \sim 0.20$  (ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$  且つ  $0.9 \leq n_1 + n_3 + n_4 \leq 1.1$  である) となる量比である請求項4に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項6] 前記イソシアヌレート化合物(A2a)と前記ジイソシアネート化合物(A2b)との合計量の30質量%以上が、脂肪族イソシアネート化合物、及び脂環式イソシアネート化合物から選ばれる少なくとも1種のイソシアネート化合物である請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項7] さらに、分子内に少なくとも1つのイソシアネート基を有するイソ

シアネート化合物（C）を含んでなる請求項1記載のフォトクロミック組成物。

[請求項8] 前記イソシアネート化合物（C）の分子量が、1000未満である請求項7に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項9] さらに、有機溶媒を含んでなる請求項1記載のフォトクロミック組成物。

[請求項10] 前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）100質量部に対して、前記フォトクロミック化合物（B）を0.1～20質量部含む請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項11] 前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）100質量部に対して、さらに、前記イソシアネート化合物（C）を0.01～20質量部含む請求項10に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項12] 前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）100質量部に対して、さらに、有機溶媒（D）を5～900質量部含む請求項10に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項13] 前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）100質量部に対して、さらに、前記イソシアネート化合物（C）を0.01～20質量部、有機溶媒（D）を5～900質量部含む請求項10に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項14] 互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムが請求項1に記載のフォトクロミック組成物から得られる接着層を介して接合されてなる積層構造を有する光学物品。

[請求項15] 前記積層構造における、互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの少なくとも一方が、ポリカーボネート樹脂よりなることを特徴とする請求項14に記載の光学物品。

[請求項16] 請求項15に記載の光学物品を製造する方法であって、  
平滑な基材上に請求項9に記載のフォトクロミック組成物を延展せしめた後に、乾燥して有機溶媒（D）を除去し、さらに平滑な基材を

剥離することによって、イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂（A）とフォトクロミック化合物（B）とを含むフォトクロミック接着シートを準備する工程、及び

互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの上に上記フォトクロミック接着シートを介在させて、該2枚の光学シート又は光学フィルムを接合することにより前記積層構造を作製する工程、を含んでなることを特徴とする方法。

補正された請求の範囲  
[ 2012年8月29日 ( 29.08.2012 ) 国際事務局受理 ]

## [請求項1] (補正後)

イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A)、及びフォトクロミック化合物 (B) とを含んでなり、

前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A) が、

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

分子内にイソシアヌレート骨格を有し、かつ3つのイソシアネート基を有するイソシアヌレート化合物 (A2a) と、

分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物 (A2b) と、

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

とを反応して得られるポリウレタン樹脂であることを特徴とするフォトクロミック組成物。

## [請求項2] (削除)

## [請求項3]

前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A) を得る際に使用する (A1) 成分、(A2a) 成分、(A2b) 成分、及び (A3) 成分の量比が、

前記 (A1) 成分に含まれる水酸基の総モル数を  $n_1$  とし、

前記 (A2a) 成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を  $n_{2a}$  とし、

前記 (A2b) 成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を  $n_{2b}$  とし、

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

$n_1 : n_{2a} : n_{2b} : n_3 = 0.30 \sim 0.90 : 0.01 \sim 0.50 : 0.50 \sim 0.99 : 0.10 \sim 0.70$  (ただし、 $n_{2a} + n_{2b} = 1$ 、且つ  $0.9 \leq n_1 + n_3 \leq 1.1$  である)

となる量比である請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

## [請求項4]

前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A) が、分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つ有する反応停止剤 (A4) が分子末端に結合した非反応性ポリウレタンである樹脂請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

## [請求項5]

前記非反応性ポリウレタン樹脂を得る際に使用する (A1) 成分、(A2a) 成分、(A2b) 成分、(A3) 成分、及び (A4) の量比が、

前記 (A1) 成分に含まれる水酸基の総モル数を  $n_1$  とし、

前記 (A2a) 成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を  $n_{2a}$  とし、

前記 (A2b) 成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を  $n_{2b}$  とし、

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

前記 (A4) 成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を

n 4 としたときに、

$n 1 : n 2 a : n 2 b : n 3 : n 4 = 0.30 \sim 0.89 : 0.01 \sim 0.50 : 0.50 \sim 0.99 : 0.10 \sim 0.69 : 0.01 \sim 0.20$  (ただし、 $n 2 a + n 2 b = 1$  且つ  $0.9 \leq n 1 + n 3 + n 4 \leq 1.1$  である) となる量比である請求項 4 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 6]

前記イソシアヌレート化合物 (A 2 a) と前記ジイソシアネート化合物 (A 2 b) との合計量の 30 質量%以上が、脂肪族イソシアネート化合物、及び脂環式イソシアネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種のイソシアネート化合物である請求項 1 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 7]

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

[請求項 8]

前記イソシアネート化合物 (C) の分子量が、1000 未満である請求項 7 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 9] (補正後)

さらに、有機溶媒 (D) を含んでなる請求項 1 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 10]

前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A) 100 質量部に対して、前記フォトクロミック化合物 (B) を 0.1 ~ 20 質量部含む請求項 1 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 11]

前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A) 100 質量部に対して、さらに、前記イソシアネート化合物 (C) を 0.01 ~ 20 質量部含む請求項 10 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 12]

前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A) 100 質量部に対して、さらに、有機溶媒 (D) を 5 ~ 900 質量部含む請求項 10 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 13]

前記イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂 (A) 100 質量部に対して、さらに、前記イソシアネート化合物 (C) を 0.01 ~ 20 質量部、有機溶媒 (D) を 5 ~ 900 質量部含む請求項 10 に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項 14]

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

[請求項 15]

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

14に記載の光学物品。

[請求項16] (補正後)

請求項14に記載の光学物品を製造する方法であって、

平滑な基材上に請求項9に記載のフォトクロミック組成物を延展せしめた後に、乾燥して有機溶媒(D)を除去し、さらに平滑な基材を剥離することによって、イソシアヌレート骨格を有するポリウレタン樹脂(A)とフォトクロミック化合物(B)とを含むフォトクロミック接着シートを準備する工程、及び互いに対向する2枚の光学シート又は光学フィルムの上に上記フォトクロミック接着シートを介在させて、該2枚の光学シート又は光学フィルムを接合することにより前記積層構造を作製する工程、を含んでなることを特徴とする方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060029

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K9/02(2006.01) i, G02B5/23(2006.01) i, G02C7/02(2006.01) i, G02C7/10(2006.01) i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K9/02, G02B5/23, G02C7/02, G02C7/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-535675 A (Bayer Material Science L.L.C.), 01 October 2009 (01.10.2009), examples; claims; paragraphs [0023], [0025], [0054] & US 2007/0259117 A1 & EP 2067060 A2 & WO 2007/133406 A2 & DE 602007007638 D & CA 2650155 A & KR 10-2009-0005143 A & CN 101512386 A & RU 2008147615 A & AU 2007250125 A & MX 2008013900 A & TW 200813136 A & IN 200807417 P1	1, 7-13 14-16 2-6
X A	JP 9-100469 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 15 April 1997 (15.04.1997), example 2 (Family: none)	1 2-16

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 June, 2012 (28.06.12)Date of mailing of the international search report  
10 July, 2012 (10.07.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060029

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-305306 A (Fuji Kasei Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims; examples & US 2005/0168690 A1 & EP 1560060 A1 & DE 602005026739 D & KR 10-2005-0078647 A & CN 1657975 A & TW 200530177 A	14-16
A	JP 2003-523475 A (PPG Industries Ohio, Inc.), 05 August 2003 (05.08.2003), claims; examples & US 2002/0009599 A1 & EP 1263902 A1 & WO 2001/055269 A1 & AU 4142601 A & BR 108110 A & CA 2397969 A & ZA 200206745 A & MX 2002007285 A1	1-16
A	JP 2001-512516 A (PPG Industries Ohio, Inc.), 21 August 2001 (21.08.2001), claims; examples & US 6187444 B1 & EP 963390 A1 & WO 1998/037115 A1 & DE 69814050 D & AU 6652998 A & HU 1995 A & BR 9807733 A & ZA 9801302 A & TW 470702 B & CA 2281495 A & ES 2198698 T & CN 1251116 A & KR 2000-0075550 A & MX 9907718 A1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K9/02(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K9/02, G02B5/23, G02C7/02, G02C7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2009-535675 A (バイエル・マテリアルサイエンス・リミテッド・ ライアビリティ・カンパニー) 2009.10.01, 実施例、特許請求の範囲、段落0023, 0025, 0054 & US 2007/0259117 A1 & EP 2067060 A2 & WO 2007/133406 A2 & DE 602007007638 D & CA 2650155 A & KR 10-2009-0005143 A & CN 101512386 A & RU 2008147615 A & AU 2007250125 A & MX 2008013900 A & TW 200813136 A & IN 200807417 P1	1, 7-13 14-16 2-6

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

28.06.2012

国際調査報告の発送日

10.07.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

松元 麻紀子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

4673

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
X A	JP 9-100469 A (第一工業製薬株式会社) 1997.04.15, 実施例2 (ファミリーなし)	1 2-16
Y	JP 2005-305306 A (富士化成株式会社) 2005.11.04, 特許請求の範囲、実施例 & US 2005/0168690 A1 & EP 1560060 A1 & DE 602005026739 D & KR 10-2005-0078647 A & CN 1657975 A & TW 200530177 A	14-16
A	JP 2003-523475 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) 2003.08.05, 特許請求の範囲、実施例 & US 2002/0009599 A1 & EP 1263902 A1 & WO 2001/055269 A1 & AU 4142601 A & BR 108110 A & CA 2397969 A & ZA 200206745 A & MX 2002007285 A1	1-16
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, 特許請求の範囲、実施例 & US 6187444 B1 & EP 963390 A1 & WO 1998/037115 A1 & DE 69814050 D & AU 6652998 A & HU 1995 A & BR 9807733 A & ZA 9801302 A & TW 470702 B & CA 2281495 A & ES 2198698 T & CN 1251116 A & KR 2000-0075550 A & MX 9907718 A1	1-16