(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103649266 B
(45)授权公告日 2016.04.06

(21)申请号 201280018172.0
(22)申请日 2012.04.12
(30)优先权数据
2011-088988 2011.04.13 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.10.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/060029 2012.04.12
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/141250 JA 2012.10.18
(73)专利权人 德山株式会社
地址 日本山口县
(72)发明人 平连利光 森力宏 清水康智
(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司 72003
代理人 于宝庆 刘春生
(51)Int.Cl.
C09K 9/02(2006.01)
G02B 5/23(2006.01)
G02C 7/02(2006.01)
G02C 7/10(2006.01)
(56)对比文件
JP 2009535675 A,2009.10.01,
CN 1657975 A,2005.08.24,
JP 2009535675 A,2009.10.01,
US 6187444 B1,2001.02.13,
CN 1604841 A,2005.04.06,
审查员 李亚茹

权利要求书2页 说明书37页

(54)发明名称

光致变色组合物

(57)摘要

〔课题〕本发明提供一种光致变色组合物，作为用来对聚碳酸酯树脂等所构成的光学片或光学膜进行接合的接着层，使用上述组合物的层积体具有优良的接着性、耐热性、耐溶剂性与光致变色特性。尤其是提供一种光致变色组合物，于埋设于聚合性单体等中进行聚合时，可抑制上述组合物由上述光学片中渗出的情形发生。〔解决手段〕本发明提供一种光致变色组合物，其特征包括：具有异氰尿酸盐骨架的聚氨酯树脂(A)、与光致变色化合物(B)。

CN 103649266 B

1. 一种光致变色组合物，其特征为：包括具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A)、光致变色化合物 (B)、与分子内具有至少 1 个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物 (C)，上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 是以分子内具有 2 个以上的羟基、数目平均分子量为 400 ～ 3000 的多元醇化合物 (A1)、分子内具有异氰尿酸酯骨架、且具有 3 个异氰酸酯基的异氰尿酸酯化合物 (A2a)、分子内具有 2 个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物 (A2b)、及分子内具有 2 个以上可与异氰酸酯基反应的基团、分子量为 50 ～ 300、含胺基化合物所形成的链增长剂 (A3) 反应所得到的聚氨酯树脂。

2. 根据权利要求 1 的光致变色组合物，其中上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 制备时所使用的 (A1) 成分、(A2a) 成分、(A2b) 成分、与 (A3) 成分的比例为，

当上述 (A1) 成分中所含的羟基的总摩尔数为 n1、上述 (A2a) 成分中所含的异氰酸酯基的总摩尔数为 n2a、上述 (A2b) 成分中所含的异氰酸酯基的总摩尔数为 n2b、上述 (A3) 成分中所含的可与异氰酸酯基反应的基团的总摩尔数为 n3 时，上述比例为 n1 :n2a :n2b : n3 = 0.30 ～ 0.90 :0.01 ～ 0.50 :0.50 ～ 0.99 :0.10 ～ 0.70，其中，n2a+n2b = 1、且 0.9 ≤ n1+n3 ≤ 1.1。

3. 根据权利要求 1 的光致变色组合物，其中上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 为，于分子末端结合具有于分子内有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂 (A4) 的非反应性聚氨酯树脂。

4. 根据权利要求 3 的光致变色组合物，其中上述非反应性聚氨酯树脂制备时所使用的 (A1) 成分、(A2a) 成分、(A2b) 成分、(A3) 成分、与 (A4) 成分的比例为，

当上述 (A1) 成分中所含的羟基的总摩尔数为 n1、上述 (A2a) 成分中所含的异氰酸酯基的总摩尔数为 n2a、上述 (A2b) 成分中所含的异氰酸酯基的总摩尔数为 n2b、上述 (A3) 成分中所含的可与异氰酸酯基反应的基团的总摩尔数为 n3、上述 (A4) 成分中所含的可与异氰酸酯基反应的基团的总摩尔数为 n4 时，上述比例为 n1 :n2a :n2b :n3 :n4 = 0.30 ～ 0.89 :0.01 ～ 0.50 :0.50 ～ 0.99 :0.10 ～ 0.69 :0.01 ～ 0.20，其中，n2a+n2b = 1、且 0.9 ≤ n1+n3+n4 ≤ 1.1。

5. 根据权利要求 1 的光致变色组合物，其中上述异氰尿酸酯化合物 (A2a)、与上述二异氰酸酯化合物 (A2b) 的总量的 30 质量％以上为选自脂肪族异氰酸酯化合物、与脂环异氰酸酯化合物中至少一种异氰酸酯化合物。

6. 根据权利要求 1 的光致变色组合物，其中上述异氰酸酯化合物 (C) 的分子量未满 1000。

7. 根据权利要求 1 的光致变色组合物，还包括有机溶剂 (D)。

8. 根据权利要求 1 的光致变色组合物，相对于上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 100 质量份，包括 0.1 ～ 20 质量份的上述光致变色化合物 (B)。

9. 根据权利要求 8 的光致变色组合物，相对于上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 100 质量份，还包括 0.01 ～ 20 质量份的上述异氰酸酯化合物 (C)。

10. 根据权利要求 8 的光致变色组合物，相对于上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 100 质量份，还包括 5 ～ 900 质量份的有机溶剂 (D)。

11. 根据权利要求 8 的光致变色组合物，相对于上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 100 质量份，还包括 0.01 ～ 20 质量份的上述异氰酸酯化合物 (C)、及 5 ～ 900 质量份

的有机溶剂 (D)。

12. 一种光学组件，具有由 2 片相互对向的光学片或光学膜以根据权利要求 1 的光致变色组合物所制得的接着层接合所构成的层积构造。

13. 根据权利要求 12 的光学组件，其特征为，于上述层积构造中，相互对向的 2 片光学片或光学膜中至少 1 片由聚碳酸酯树脂所构成。

14. 一种根据权利要求 12 的光学组件的制造方法，其特征为，包括 ：

于平滑基材上，将根据权利要求 7 的光致变色组合物进行延展后，进行干燥以去除有机溶剂 (D)，进而通过剥离平滑的基材，以制备包含具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A)、与光致变色化合物 (B) 的光致变色接着片的步骤 ；以及

使上述光致变色接着片介于相互对向的 2 片光学片或光学膜之间，来接合上述 2 片光学片或光学膜，以制作上述层积构造的步骤。

光致变色组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的光致变色组合物。具体地说，是一种可用于接合聚碳酸酯树脂等的光学片或光学薄膜间的光致变色接着剂。本发明还涉及一种光学组件，具有通过包括上述光致变色组合物层的接着剂，以将光学片或光学膜间接合组成的层积结构。

背景技术

[0002] 近几年来，以美国为首，利用透明、且具有良好的耐冲击性的聚碳酸酯树脂所制成的塑料镜片，于具有抗眩性的太阳眼镜用途的需求正快速的成长。而且，此塑料制的太阳眼镜，因包含光致变色组合物，可因应周围的亮度使穿透率产生变化来调节抗眩性，塑料制光致变色太阳眼镜（光致变色镜片）因此相当受欢迎。

[0003] 光致变色镜片可以很多种方法来制造。具体地说，可例如于塑料镜片的表面上涂布包含光致变色化合物的涂布组合物、及于塑料镜片材质中混合光致变色化合物以形成镜片的方法等。

[0004] 除此之外，从可进行部份加工、可形成平滑的光致变色层、以及以射出成型制造塑料镜片的同时，也可赋予光致变色的特性等角度来看，下述方法也热烈地被讨论当中。亦即，使用包含光致变色化合物与聚氨酯树脂的光致变色接着剂（光致变色组合物）的方法。具体来说，先以光致变色接着剂，对聚碳酸酯树脂等光学片间进行接合，以制作“光致变色层积体”，接着，将上述层积体装设于镜片成型用的模具中，并进行射出成型与热压接合的方法。通过此方法，可制造具有上述层积体的光致变色镜片（请参照专利文献 1 ～ 4）。以此方法所形成的光致变色镜片，因通过射出成型、或热压接合，对上述层积体与塑料镜片进行接合，故上述层积体与上述塑料镜片间的界面粘合性非常良好。

[0005] 然而，上述专利文献 1 与 2 中所述的方法所制造的光学对象，可视为以接着剂主成分的聚氨酯树脂所构成的结构；然而，因光学片与光致变色 接着剂间的粘合性欠佳，会有光学片剥离的问题产生（若与光致变色层积体的粘合性不够时，会有光学片剥离的情形）。而且，因上述聚氨酯树脂的耐热性不够，于进行射出成型与热压接合时，会有光学应变的问题产生。因此，必须增加由上述接着剂形成的薄层的基体树脂（聚氨酯树脂）本身的耐热性。

[0006] 另外，上述专利文献 3 与 4 中所述的方法是采用 2 种液体混合型的聚氨酯树脂（即末端具有异氰酸酯基的化合物、与末端具有羟基的化合物的混合物）。此方法是于光学片上，堆积包含 2 种液体混合型的聚氨酯树脂、与光致变色化合物的组合物，之后，使 2 种液体混合型的聚氨酯树脂反应，以形成高分子量的氨酯树脂层（接着剂层）。通过此方法，由于层积前的上述组合物的分子量较低，故具有不会使上述组合物的溶解性、及光致变色化合物溶解性降低的优点。再者，于层积后，由于使 2 种液体混合型的聚氨酯树脂发生反应，以形成具高分子量的聚氨酯树脂，因此也可提高耐热性。

[0007] 然而，即使是以此方法所形成的光致变色接着剂，光致变色层积体本身的接着性不足，并无法充分解决光学片产生剥离的问题。光致变色镜片用于日常生活中时，常会有接

触湿度高、与温水等的情形。因此，即使于此状况下，光学片与上述接着剂间必须具有高粘合性。亦即，光致变色层积体本身即使于上述情况下，光学片也能紧密地接合。以上述 2 种液体混合型的聚氨酯树脂反应所得到的光致变色接着剂，于维持高光致变色特性的同时，不易于例如接触热水后，仍能维持光学片与上述接着剂高的粘合性，此点仍需加以改善。

[0008] 另外，上述射出成型与热压接合以外的方法中，以下使用“光致变色层积体”以制造光致变色镜片的方法也被提出。具体来说，此方法是于聚合性单体中浸泡光致变色层积体之后，通过使上述聚合性单体进行聚合、硬化，以形成光致变色镜片（请参照专利文献 5、6）。根据此方法，通过改变聚合性单体的种类，可轻易地改变所得到的镜片的性能，而可制造出具有多种性能的镜片。相较于射出成型、热压接合，因可于较低温下制造光致变色镜片，也可降低因热所造成的镜片的变形。

[0009] 然而，于专利文献 5、6 中所述的方法中，仍具有以下几点需要改善。专利文献 5、6 中，揭露使用由聚氨酯聚合物与硬化剂所组成的 2 种液体混合型的热硬化性聚氨酯树脂，以作为光致变色接着剂。使用专利文献 5、6 中所述的热硬化性聚氨酯树脂，根据聚合性单体的种类、聚合条件，会有热硬化性聚氨酯树脂、光致变色化合物由光致变色层积体中溶出于聚合性单体中的情况发生。此溶出现象将发生于光致变色层积体的端部。光致变色层积体溶出的端部，必须由镜片中去除。因此，此溶出部分愈大，镜片的有效面积愈小，必须加以改善。此外，将溶出部分由镜片中去除时，光致变色层积体的端面与光致变色镜片为同一面，但于热硬化性聚氨酯树脂中，其接着性（密着性）并不充足，故会有镜片剥离的问题产生。

[0010] 公知技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 :美国专利公开公报第 2004096666 号

[0013] 专利文献 2 :日本专利公开公报第 2003-519398 号

[0014] 专利文献 3 :美国专利公开公报第 20050233153 号

[0015] 专利文献 4 :美国专利公开公报第 20020006505 号

[0016] 专利文献 5 :日本专利公开公报第 2005-181426 号

[0017] 专利文献 6 :日本专利公开公报第 2005-215640 号

发明内容

[0018] 〔发明所欲解决的课题〕

[0019] 如上所述，公知使用光致变色层积体以制造光致变色镜片的方法，必须改善光致变色接着剂（光致变色组合物）与光学片间的接着性、以及其耐热性。此外，也须加强对聚合以作为镜片基材的聚合性单体的耐溶解性（以下亦称为耐溶剂性）。满足这些性能的光致变色组合物，均可利用射出成型、热压接合的光致变色镜片的制造方法、以及埋设于聚合性单体中的方法。

[0020] 因此，本发明的第一目的是提供一种光致变色组合物，其用来作为光学片或光学膜进行接合时的接着层（接着剂）时，具有优良的接着性、耐热性、与耐溶剂性，并且可发挥良好的光致变色特性。

[0021] 再者，本发明的第二目的是提供一种光学组件，一包括光学片或光学膜以具有光

致变色特性的接着层进行接合的层积结构（例如光致变色层积体）的光学组件，具有优良的接着性、耐热性、与光致变色特性。

[0022] 又本发明的第三目的是提供一种制造光学组件的方法，当制造上述光学组件时，即使使用聚碳酸酯等热可塑性树脂作为光学片或光学膜时，仍 可不产生外观不良等问题。

[0023] 〔用以解决课题的手段〕

[0024] 为了解决上述课题，本发明人等对光致变色接着片（层）的结构与所制得的光学组件的特性间的关系，积极地进行检讨与研究，因而研究出一种包括具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂（以下简称为“异氰尿酸酯系聚氨酯树脂”）、与光致变色化合物的光致变色组合物，通过使用来作为上述光致变色接着剂，可改善所得的光致变色层积体的接合性、光致变色特性、持久性、耐溶剂性等。

[0025] 而且，于不使用有机溶剂以形成上述光致变色接着层、亦或是使用有机溶剂形成铸膜之后，通过干燥步骤（去除溶剂），以另行制备上述光致变色接着片，而当使用上述光致变色接着片来制造光致变色层积体时，可避免溶剂所造成的不好的影响，进而不造成光致变色特性的降低，以达到本发明的目的。

[0026] 亦即，本发明提供一种光致变色组合物，包括：具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂(A)、与光致变色化合物 (B)。

[0027] 本发明中，上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A) 优选为以分子内具有 2 个以上的羟基、数目平均分子量为 400 ～ 3000 的多元醇化合物 (A1)、分子内具有异氰尿酸酯骨架、且具有 3 个异氰酸酯基的异氰尿酸酯化合物 (A2a)、分子内具有 2 个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物 (A2b)、及分子内具有 2 个以上可与异氰酸酯基反应的基团、分子量为 50 ～ 300 的链增长剂 (A3) 反应所得到的聚氨酯树脂。

[0028] 而且，上述具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A)，优选为于分子末端结合具有于分子内有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂 (A4)。

[0029] 再者，本发明的光致变色组合物，可还包括分子内具有至少 1 个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物 (C)、及 / 或有机溶剂 (D)。

[0030] 本发明系一种光学组件，具有由 2 片相互对向的光学片或光学膜以上述光致变色组合物所制得的接着层接合所构成的层积构造。

[0031] 再者，本发明系一种上述光学组件的制造方法，包括：

[0032] 于平滑基材上，将含有机溶剂 (D) 的光致变色组合物进行延展后，进行干燥以去除有机溶剂 (D)，进而通过剥离平滑的基材，以制得包含具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A)、与光致变色化合物 (B) 的光致变色接着片（层） 的步骤；以及

[0033] 于相互对向的 2 片光学片或光学膜之间，以中间为光致变色接着片使上述 2 片光学片或光学膜接合，以制作上述层积构造的步骤。

[0034] 〔发明效果〕

[0035] 本发明的光致变色组合物是作为接着剂或粘合剂。利用本发明的光致变色组合物所制成的接着层，对聚碳酸酯树酯等所制的光学片或光学膜进行接合所制得的层积体（光致变色层积体），由于在上述接着层中使用具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂（异氰尿酸酯系聚氨酯树脂），具有优良的接合性、光致变色特性（成色浓度、褪色速度、持久性）、耐热性、与耐溶剂性。

[0036] 而且，上述接着层因具有优良的接合性、与耐热性，即使在以射出成型、热压合来制造光致变色镜片（光学组件）时，也不容易造成接合性与光致变色特性下降、及产生光学应变等。

[0037] 上述接着层因具有优良的接合性、与耐溶剂性，即使在聚合性单体中埋设光致变色层积体，以制造光致变色镜片（光学组件）时，也可充分降低形成接着层的异氰尿酸酯类聚氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出情形。此结果将增加光致变色镜片的有效面积，进而提高生产性。

[0038] 通过本发明的方法，即使使用由聚碳酸酯树酯等的热塑性树脂所制成的光学片或光学膜，也可避免因有机溶剂所造成的不良影响，且不会降低光致变色特性的效果。

具体实施方式

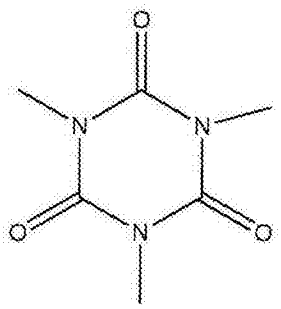
[0039] 本发明的光致变色组合物，其特征为包含异氰尿酸酯系的聚氨酯树脂 (A)（以下简称为 A 成分）、与光致变色化合物 (B)（以下简称为 B 成分）。以下将对 A 成分与 B 成分进行说明。

[0040] A 成分 :异氰尿酸酯系聚氨酯树脂

[0041] 本发明的 A 成分系分子内具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂。所述异氰尿酸酯骨架即为下方所表示的结构，而所述异氰尿酸酯系聚氨酯树脂，即为于分子内具有上述骨架的树脂。

[0042] [化学式 1]

[0043]



[0044] 公知技术中，构成接着层的聚氨酯树脂是使用二异氰酸酯化合物、三异氰酸酯化合物所构成的树脂，会有接合性、耐热性与耐溶剂性不足的情形。因此，例如于聚合性单体中，埋设具有以公知的聚氨酯树脂的接着层的光致变色层积体，以热硬化制作镜片时，会有聚氨酯树脂与光致变色化合物由上述接着层中溶出的问题产生。

[0045] 而本发明因使用异氰尿酸酯系聚氨酯树脂，故可提高接合性、耐热性与耐溶剂性。可发挥这些效果的原因尚未清楚，不过可推测如下。异氰尿酸酯系聚氨酯树脂于分子内具有上述环状结构，由此处可具有 3 个分子链。因此，可增加交联程度，进而提高接着层的接合性、耐热性与耐溶剂性。再者，因具有此环状结构，于增加交联程度的同时，也可于分子内形成适当的空间。结果使接着层中的光致变色化合物的可逆反应更加容易，也使得所制得的光学组件更能发挥优良的光致变色特性。

[0046] 本发明的 A 成分的制造方法并无特殊的限制，只要分子内具有异氰尿酸酯骨架即可。其中，为使所制得的光致变色化合物能发挥良好的耐热性、接合性、光致变色特性与耐

溶剂性，最好使用以下各成分来制作异氰尿酸酯系聚氨酯树脂。具体地说，最好使 (A1) 于分子内具有 2 个以上的羟基、数目平均分子量为 400 ～ 3000 的多元醇化合物（以下简称为 A1 成分）、(A2a) 于分子内具有异氰尿酸酯骨架、且具有 3 个异氰酸酯基的异氰尿酸酯化合物（以下简称为 A2a 成分）、(A2b) 于分子内具有 2 个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物（以下简称为 A2b 成分）、及 (A3) 于分子内具有 2 个以上可与异氰酸酯基反应的基团、且分子量为 50 ～ 300 的链增长剂（以下简称为 A3 成分）产生反应，来制作异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (A)。以下将针对这些成分进行说明。以下也有将 A2a 成分的异氰尿酸酯化合物、与 A2b 成分的二异氰酸酯化合物仅以聚异氰酸酯化合物（以下简称为 A2 成分）表示的情形。

[0047] (A1 成分 :多元醇化合物）

[0048] A1 成分的多元醇化合物为了不使所生成的 A 成分过度形成高交联体，其分子中的羟基数最好为 2 ～ 6。而且，若考虑于有机溶剂中的溶解性，此羟基数又最好为 2 ～ 3。

[0049] A1 成分的数目平均分子量优选为 400 ～ 3000。此 A1 成分为聚合物，因此分子量以数目平均分子量来表示。所得的 A 成分的耐热性、与光致变色组合物的光致变色特性（成色浓度、褪色速度、耐候性等）中，从光致变色特性的耐候性角度来看，数目平均分子量优选为 400 ～ 2500，又更优选为 400 ～ 1500。

[0050] A1 成分并无特殊的限制，也可使用众所皆知的多元醇化合物。具体地说，优选使用聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚酯多元醇等的多元醇化合物。这些可单独使用，也可 2 种以上一起并用。其中，从耐热性、接合性、耐候性与耐水解性等角度来看，最好使用聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇。以下将针对使用作为 A1 成分的各种化合物来进行详细地说明。

[0051] （聚醚多元醇）:使用来作为 A1 成分的聚醚多元醇可例如为以“于分子中具有 2 个以上的活性氢基的化合物”与“氧化烷烯”反应所得的聚醚多元醇化合物、与上述聚醚多元醇化合物的改性化合物的聚合物多元醇、氨酯改性聚醚二元醇、聚醚酯共聚物多元醇等。

[0052] 上述“于分子中具有 2 个以上的活性氢基的化合物”可例如为水、乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、己三醇、三乙醇胺、双甘油、异戊四醇等，这些可单独使用，也可 2 种以上混合使用。另外，“氧化烷烯”可例如为环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃等的环状醚化合物，这些可单独使用，也可混合 2 种以上来使用。

[0053] 上述聚醚多元醇可购买试剂级或工业级，一般市面上所购得的可列举如下 :旭硝子股份有限公司制的“EXCENOL（注册商标）”系列、“EMARUSTAR（注册商标）”、ADEKA 股份有限公司制的“ADEKAPOLYETHER（注册商标）”系列等。

[0054] （聚碳酸酯多元醇）:使用来作为 A1 成分的聚碳酸酯多元醇可例如为将乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丁二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,8- 辛二醇、1,9- 壬二醇、3- 甲基 -1,5- 戊二醇、2- 乙基 -4- 丁基 -1,3- 丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、新戊二醇、1,4- 环己二醇、1,4- 环己二甲醇、二聚酸二醇、双酚 A 的环氧乙烷、环氧丙烷添加物、双（β - 羟乙基）苯、苯二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、异戊四醇等的 1 种以上的低分子多元醇类，以二氯化碳反应所生成的聚碳酸酯多元醇、亦或是将乙烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、及碳酸二苯酯等，以酯交换法所得到的聚碳酸酯多元醇等等。

[0055] 上述聚碳酸酯多元醇可购买试剂级或工业级，一般市面上所购得的可列举如下 :旭化成化学股份有限公司制的“DERANOL（注册商标）”系列、KURARAY 股份有限公司制的

“KURARAYPOLYOL(注册商标)”系列、DAICEL化学工业股份有限公司制的“BLCL(注册商标)”系列、日本聚氨酯工业股份有限公司制的“NIPPORAN(注册商标)”系列、宇部兴产股份有限公司制的“ETERNACOLL(注册商标)”系列等。

[0056] 本发明的A1成分从耐热性、接合性、耐候性与耐加水分解性等角度来看,优选使用聚碳酸酯多元醇。尤其是当以聚碳酸酯树脂形成光学片或薄膜进行接合以制作层积体时,因接着层与被接着层具有相同骨架,可提高亲合性,进而可使接合性稳定,故优选使用聚碳酸酯多元醇的A1成分。

[0057] (聚己内酯多元醇):使用来作为A1成分的聚己内酯多元醇可例如使用以ε-己内酯的开环聚合所生成的化合物。

[0058] 上述聚己内酯多元醇可购买试剂级或工业级,一般市面上所购得的例如DAICEL化学工业股份有限公司制的“BLCL(注册商标)”系列等。

[0059] (聚酯多元醇):使用来作为A1成分的聚酯多元醇可例如为“多元醇”与“多元酸”的缩合反应所生成的聚酯多元醇等。在此,上述“多元醇”可例如为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3,3’-二羟甲基庚烷、1,4-环己烷二甲醇、新戊二醇、3,3’-双(羟甲基)庚烷、二甘醇、双丙甘醇、甘油、三羟甲基丙烷等,这些可单独使用,也可2种以上混合使用。上述“多元酸”可例如为琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、环戊烷二羧酸、环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸等,这些可单独使用,也可2种以上混合使用。

[0060] 上述聚酯多元醇可购买试剂级或工业级,一般市面上所购得的可列举如下:DIC股份有限公司制的“Poly Lite(注册商标)”系列、日本聚氨酯工业股份有限公司制的“NIPPORAN(注册商标)”系列、川崎化成工业股份有限公司制的“MAXIMOL(注册商标)”系列等。

[0061] (A2成分:聚异氰酸酯化合物)

[0062] A成分优选使用至少2种的聚异氰酸酯化合物(A2成分)来制备。而且,上述A2成分于分子内具有异氰尿酸酯骨架、且包含具有3个异氰酸酯基的异氰尿酸酯化合物(A2a成分)与分子内具有2个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物(A2b成分)。

[0063] A2a成分可选自脂肪族聚异氰酸酯化合物、与脂环聚异氰酸酯化合物、与芳香族聚异氰酸酯化合物的三聚体的至少1种的化合物。而且,A2a成分是于分子内具有异氰尿酸酯骨架、且具有3个异氰酸酯基的化合物。A2b成分可选自脂肪族二异氰酸酯化合物、与脂环二异氰酸酯化合物、与芳香族二异氰酸酯化合物中至少1种的化合物。

[0064] (A2a成分:于分子内具有异氰尿酸酯骨架、且具有3个异氰酸酯基的异氰尿酸酯化合物)

[0065] 本发明中,当制造A成分时,通过使用A2a成分,可容易地制得具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂。

[0066] A2a成分可通过具有复数异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物的三聚合反应来制备。具体地说,可以下列方法来制造。在异氰尿酸酯化反应触媒的存在下、通常以40～120℃的反应温度、没有溶剂的存在下、亦或是于甲苯、二甲苯等或其他的芳香族类溶剂、甲乙酮、甲基异丁酮等酮类溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类溶剂、丙二醇甲醚醋酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯等的乙二醇醚酯类溶剂的存在下,通过与聚异氰酸酯化合物反应,可制得A2a成分。更

详细地说明，A2a 成分原料的聚异氰酸酯化合物可例如为脂肪族聚异氰酸酯化合物、脂环聚异氰酸酯化合物、芳香族聚异氰酸酯化合物、以及上述的混合物等。其中，从耐候性角度来看，优选使用选自脂肪族聚异氰酸酯化合物、与脂环聚异氰酸酯化合物中的至少一种聚异氰酸酯化合物。当中最佳实施例为仅使用脂肪族聚异氰酸酯化合物及 / 或脂环聚异氰酸酯化合物。由于 A2a 成分为分子中具有 3 个聚异氰酸酯基的异氰尿酸酯化合物，故原料的聚异氰酸酯化合物优选使用二异氰酸酯化合物。

[0067] 可用来作为 A2a 成分的原料的聚异氰酸酯化合物可列举如下 ：

[0068] 二乙烯二异氰酸酯、1,4- 四甲撑二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,8- 亚辛基二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基己烷 -1,6- 二异氰酸酯等的脂肪族聚异氰酸酯化合物 ；

[0069] 1,3- 环丁基二异氰酸酯、1,3- 环己基二异氰酸酯、1,4- 环己基二异氰酸酯、2,4- 甲基环己基二异氰酸酯、2,6- 甲基环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二环己甲烷 -4,4’ - 二异氰酸酯的异构混合物、六氢甲苯 -2,4- 二异氰酸酯、六氢甲苯 -2,6- 二异氰酸酯、六氢亚苯 -1,3- 二异氰酸酯、六氢亚苯 -1,4- 二异氰酸酯、1,9- 二异氰酸基 -5- 甲基壬烷、1,1- 二 （ 二异氰酸根合甲基 ） 环己烷、2- 异氰酸基 -4-[(4- 异氰酸基环己烷 ） 甲基]-1- 甲基环己烷、2-(3- 异氰酸丙基 ） 环己异氰酸酯等的脂环聚异氰酸酯化合物 ；

[0070] 环己苯甲烷二异氰酸酯、4,4’ - 二苯甲烷异氰酸酯的异构混合物、2,3- 甲苯基二异氰酸酯、2,4- 甲苯基二异氰酸酯、2,6- 甲苯基二异氰酸酯、1,3- 亚苯基二异氰酸酯、1,4- 亚苯基二异氰酸酯、1,3- 异氰酸甲基二苯、二甲苯二异氰酸酯、四甲基苯二甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、二苯醚二异氰酸酯、1,3- 二异氰酸甲苯、4,4’ - 二异氰酸盐 -3,3’ - 二甲氧 (1,1’ - 二甲苯 ）、4,4’ - 二异氰酸盐 -3,3’ - 二甲基二苯、1,2- 二异氰酸甲苯、1,4- 二异氰酸甲基 -2,3,5,6- 四氯苯、2- 十二烷基 -1,3- 二异氰酸苯、1- 异氰酸盐 -4-[2- 异氰酸环己基甲基]2- 甲苯、1- 异氰酸盐 -3-[4- 异氰酸苯甲基]2- 甲苯、4-[2- 异氰酸苯羟基]2- 甲苯等的芳香族聚异氰酸酯化合物等等，

[0071] 上述的二异氰酸酯化合物中，如上所述，优选使用脂肪族聚异氰酸酯化合物、或脂环聚异氰酸酯化合物。

[0072] 合成 A2a 成分时所使用的反应触媒可使用一般众所皆知的触媒。具体地说，此触媒可例如为二烷胺烷基酚、三烷基胺、四烷基烷撑二胺、四烷基氢氧化铵、三甲基 -2- 羟乙基氢氧化铵、四甲基胺 • 辛酸酯、N,N,N- 三甲基、N-2- 羟丙基铵对苯甲酸第三丁酯、乙醇钠、或丙醇钠等。触媒浓度可因应所使用的触媒种类与反应温度的不同而不同，一般可使用相对于原料聚异氰酸酯化合物的 10ppm ～ 1% 范围的浓度。

[0073] 另外，反应的进行可测量反应溶液中的异氰酸酯基 (NCO 基的比例)，并可利用红外光谱分析、折射率测量等来追踪。

[0074] 倘若转换为异氰尿酸酯的转换反应过度时，会伴随三聚物，部分生成五聚物、七聚物，而造成生成物的粘度上升。因此，异氰酸酯化合物的转换率优选为 5 ～ 70%，又更优选为 10 ～ 60%。若达成目标的转换率后，可例如添加硫酸、磷酸等的触媒失活剂，以使反应终止。反应终止后，必要时可于移除失活触媒后，通过移除剩余的聚异氰酸酯化合物与有机溶剂，来制 得分子内具有异氰尿酸酯骨架、且具有 3 个异氰酸酯基的异氰尿酸酯化合物 (A2a)。于必须移除触媒的情形时，可于反应终止后形成盐而过滤、移除 ；也可于制造 A 成分后、进

行再沉淀时，于溶剂中使触媒溶解、并移除。

[0075] （A2b 成分：二异氰酸酯化合物）

[0076] 所使用来作为 A2a 成分的“分子内具有 2 个异氰酸酯基的二异氰酸酯化合物”，可例如为脂肪族二异氰酸酯化合物、脂环二异氰酸酯化合物、芳香族二异氰酸酯化合物、以及上述的混合物等。其中，从耐候性角度来看，优选选自脂肪族二异氰酸酯化合物、与脂环二异氰酸酯化合物中至少 1 种的二异氰酸酯化合物。

[0077] A2b 成分的二异氰酸酯化合物中，分子内含有 2 个异氰酸酯基。若使用分子内具有 3 个以上的异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物时，将会使得到的聚氨酯树脂的交联密度增加，且对有机溶剂的溶解性降低。

[0078] 适合作为 A2b 成分的二异氰酸酯化合物，可使用上述作为 A2a 成分的原料的二异氰酸酯化合物。其中，从所得的聚氨酯树脂（所得的光致变色组合物）的耐候性角度来看，优选选自脂肪族二异氰酸酯化合物、与脂肪环二异氰酸酯化合物中至少 1 种的二异氰酸酯化合物。在此具体地列举适当的化合物如下：1,4- 四甲撑二异氰酸酯、1,6- 六亚甲基二异氰酸酯、1,8- 亚辛基二异氰酸酯、2,2,4- 三甲基己烷 -1,6- 二异氰酸酯、1,3- 环丁基二异氰酸酯、1,3- 环己基二异氰酸酯、1,4- 环己基二异氰酸酯、2,4- 甲基环己基二异氰酸酯、2,6- 甲基环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、二环己甲烷 -4,4’- 二异氰酸酯的异构混合物、六氢甲苯 -2,4- 二异氰酸酯、六氢甲苯 -2,6- 二异氰酸酯、六氢亚苯 -1,3- 二异氰酸酯、六氢亚苯 -1,4- 二异氰酸酯等等。这些二异氰酸酯化合物可单独使用，也可 2 种以上一起并用。

[0079] 此二异氰酸酯化合物亦可为于分子中具有可赋予光稳定性、抗氧化性、或吸收紫外线等机能的结构的化合物。以下，将对具有可发挥光稳定性的哌啶结构的二异氰酸酯化合物，举实例来作说明。此二异氰酸酯化合物可例如为分子中具有 3 个异氰酸酯基的三异氰酸酯化合物、分子中具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团（胺基、羟基、羧基、氯酸基、或硫醇基）、且具有哌啶结构的化合物。三异氰酸酯化合物可例如为 1,3,6- 己三异氰酸酯、1,8- 二异氰酸 -4- 二异氰酸根合甲基辛烷、2- 异氰酸根合乙基 (2,6- 二异氰酸）己酯、1- 甲苯 -2,4,6- 三异氰酸酯、二苯甲烷 -2,4,4’- 三异氰酸酯、三苯甲烷 -4,4’,4’’- 三异氰酸酯、1,6,11- 十一烷三异氰酸酯等。分子中具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团、且具有哌啶结构的化合物，可以下述具有哌啶结构的反应终止剂 (A4) 来说明。上述三异氰酸酯化合物的一异氰酸酯基，通过与例如后述 A4 成分中所含的可与异氰酸酯基反应的基团产生反应，可得到于分子内具有光稳定性等机能的结构、且于分子中存在有 2 个异氰酸酯基的化合物（二异氰酸酯化合物）。

[0080] 另外，与上述三异氰酸酯化合物反应的化合物，可使用与分子中的 1 个异氰酸酯基反应的基团、与具有受阻酚结构、三氮六环结构、或苯并三唑结构的化合物。通过使用此化合物，可形成具有抗氧化性、或吸收紫外线机能的二异氰酸酯化合物。

[0081] 这些二异氰酸酯化合物可单独使用，亦可将 2 种以上混合并用。

[0082] （优选使用的 A2 成分）

[0083] 特别是从提高耐候性的角度来看，A2 成分优选使用于 A2a 成分、与 A2b 成分的总量中含 30 质量 % 以上、特别是含 50 质量 % 以上，并选自脂肪族异氰酸酯化合物、与脂环异氰酸酯化合物中的异氰酸酯化合物。最佳可例如使用 A2 成分的 100 质量 % 均选自脂肪族

异氰酸酯化合物、与脂环异氰酸酯化合物中的化合物。所述A2成分选自脂肪族异氰酸酯化合物、与脂环异氰酸酯化合物中的异氰酸酯化合物，是指于原料中使用脂肪族聚异氰酸酯化合物、与脂环聚异氰酸酯化合物的含意。

[0084] (A3成分：链增长剂)

[0085] 作为A3成分的链增长剂，是于分子内具有2个以上可与异氰酸酯基反应的基团、且分子量为50～300的化合物。因链增长剂并非聚合物，上述分子量系指链增长剂的分子量。可与上述异氰酸酯基反应的基团例如有胺基(-NH_2基与-NH(R)基)、羟基(-OH基)、硫氢基(-SH基：硫醇基)、羧基(-C(=O)OH基)、或氯酸基(-C(=O)OCl基)等。

[0086] 此A3成分是作为合成A成分时的链增长剂，通过利用A3成分作为链增长剂，可控制A成分的分子量、耐热性、与光致变色等特性。若上述链增长剂的分子量未满50的话，所得到的聚氨酯树脂会有过硬的情形发生。又虽然提高了光致变色组合物的耐热性，但会有接合性、与光致变色组合物降低的情形。另一方面，若上述链增长剂的分子量超过300的话，所得到的聚氨酯树脂会有过软的情形发生。因此，所得的光致变色组合物的耐 热性、接合性、光致变色特性均有降低的情形。由此可见，此链增长剂的分子量优选为50～250，更优选为55～200。

[0087] A3成分优选使用选自二胺化合物、三胺化合物、胺醇化合物、胺基羧酸化合物、胺基硫醇化合物、二元醇化合物、与三元醇化合物中至少1种链增长剂。以下有时会将二胺化合物、三胺化合物、胺醇化合物、氨基羧酸、胺基硫醇化合物，总称为含胺基化合物。含胺基化合物分子中具有至少2个以上可与异氰酸酯基反应的基团，其中至少1个为胺基(-NH_2基与-NH(R)基，R为取代基)，除胺基之外可与异氰酸酯基反应的反应性基例如有羟基(-OH基)、硫氢基(-SH基：硫醇基)、或羧基(-C(=O)OH基)。

[0088] A3成分的含胺基化合物适合使用的化合物可列举如下：异佛尔酮二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,2-丁二胺、1,3-丁二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、哌啶-N,N-双(2-甲胺基)哌啶、双(4-氨基环己基)甲烷、双(4-氨基-3-丁基环己基)甲烷、1,2-、1,3-与1,4-二胺环己烷、降冰片烯二胺、联胺、己二酸二联胺、苯二胺、4,4'-二苯甲烷二胺、N,N'-二乙基乙二胺、N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二丙基乙二胺、N,N'-二丁基乙二胺、N-甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、双(六甲基)三胺、1,2,5-戊烷三胺等的二胺化合物、与三胺化合物。

[0089] 另外，胺基醇化合物可例如为2-乙醇胺、3-丙醇胺、4-丁醇胺、5-戊醇胺、6-己醇胺、2-哌啶甲醇、3-哌啶甲醇、4-哌啶甲醇、2-哌啶乙醇、4-哌啶甲醇等。

[0090] 胺基羧酸例如有甘胺酸、丙胺酸、离胺酸、白胺酸等。

[0091] 胺基硫醇例如有1-胺基硫醇、2-胺基乙硫醇等。

[0092] A3成分的二元醇化合物、与三元醇化合物适合使用的化合物可列举如下：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,3-戊二醇、2,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-甲基-1,3-戊二醇、2,5-己二醇、1,6-己二醇、2,4-庚二醇、2-甲基-1,3-、己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,8-庚二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己二甲醇、1,2-双(羟乙基)环己烷、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、新戊二醇、三甲醇基丙烷等。

[0093] 上述的含胺基化合物、二元醇化合物、与三元醇化合物等的链增长剂，可单独使

用，亦可混合 2 种以上来并用。

[0094] 上述链增长剂中，从耐热性、接合性、与光致变色化合物的持久性等角度来看，优选使用含胺基化合物，更优选使用二胺化合物。其原因是于合成 A 成分时，通过使用含胺基化合物，可使所得到的聚氨酯树脂具有尿素键结，提高了分子的刚性的同时，也使分子键间的氢键结更加坚固。结果推测光致变色化合物的耐热性也随的增加。关于光致变色化合物的持久性的提高，推测其通过尿素键结的存在使分子键间的氢键结更加坚固，空气中的氧难以扩散于上述聚氨酯树脂中，因此抑制了光致变色化合物的一般为人所知的劣化机构的光氧化劣化问题。再者，关于接合强度的提升，推测因尿素键结的存在使分子键间的氢键结更加坚固，因此难以破坏树脂的凝聚。

[0095] (A4 成分：分子内具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂)

[0096] A 成分可由将上述 A1 成分、A2 成分、与 A3 成分进行反应来制得，也可进而利用分子内具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂 (A4) 来制造。通过于 A 成分中使用分子内具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂 (A4)，可形成覆盖分子末端的未反应聚氨酯树脂。

[0097] A4 成分使用分子内具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂，通过使用上述 A4 成分，可于本发明的聚氨酯树脂末端导入非反应性基团。上述可与异氰酸酯基反应的基团可例如为胺基 (-NH_2基与 -NH(R) 基)、羟基 (-OH 基)、硫氢基 (-SH 基：硫醇基)、羧基 (-C(=O)OH 基)、或氯酸基 (-C(=O)OCl 基) 等。

[0098] 此反应终止剂中，分子内可仅具有单 1 个可与异氰酸酯基反应的基团。当存在有 2 个以上的此基团时，以与 A4 成分反应所生成的 A 成分会有高分子量化、于有机溶剂稀释时产生高粘度、而导致难以进行膜的涂布等的情形发生。而且，也会有所得的光致变色接着剂的接合性 (与光学片间的接合性) 降低的情形发生。

[0099] 通过对聚氨酯树脂末端导入上述反应终止剂，可控制聚氨酯树脂的数量平均分子量，并可容易地调整接合性、耐热性、及光致变色特性等的目标的物性。

[0100] 上述反应终止剂优选使用于其分子内具有哌啶结构、受阻酚结构、三氮六环结构、或苯并三唑结构的化合物。其原因系因上述的哌啶结构、受阻酚结构、三氮六环结构、或苯并三唑结构，可发挥光稳定效果 (哌啶结构)、 抗氧化效果 (受阻酚结构)、或吸收紫外线效果 (三氮六环结构、或苯并三唑结构) 的缘故。通过使用具有这些结构的反应终止剂，可提高 A 成分的聚氨酯树脂本身、与光致变色化合物的持久性 (光稳定性、抗氧化性、吸收紫外线性能)。其中，为了提高光致变色化合物的持久性，优选使用具有哌啶结构的化合物。

[0101] A4 成分的反应终止剂所使用的具有哌啶结构的化合物可列举如下。具体地说，可例如为分子内具有 1,2,2,6,6- 五甲基 -4- 羟基哌啶、1,2,2,6,6- 五甲基 -4- 胺基哌啶、2,2,6,6- 四甲基 -4- 胺基哌啶等的哌啶结构、且具有 1 个可与异氰酸盐基反应的基团的反应终止剂。亦可使用分子内具有其他如受阻酚结构、三氮六环结构、或苯并三唑结构、且具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂。

[0102] 其他 A4 成分可例如为甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、丁胺、t- 丁胺等的反应终止剂。这些胺类的化合物，由于一般于室温下相对于 1 摩尔异氰酸酯基仅反应 1 摩尔，故可作为反应终止剂。

[0103] 上述 A4 成分可导入于所得的聚氨酯树脂的末端。因此，具有赋予耐候性的结构的

A4 成分，通过不导入主链与侧链、而导入于末端，可具有不会损坏聚氨酯树脂原本的耐热性、机械强度（剥离强度）等优点。

[0104] （A 成分的合成方法）

[0105] 本发明的 A 成分可通过使上述 A1 成分、A2a 成分、A2b 成分与 A3 成分反应来制得。而且，于 A1 成分、A2a 成分、A2b 成分与 A3 成分的反应生成物末端残留有异氰酸酯基时，亦可使 A4 成分反应以形成 A 成分。为制得上述 A 成分，可采用所谓的单次法或预聚合法。例如，优选可以下列方法来制得 A 成分。首先，使 A1 成分、A2a 成分、A2b 成分反应，以生成氨酯预聚物，接着，通过将上述氨酯预聚物与 A3 成分进行反应，可制得本发明的 A 成分。于 A1 成分、A2a 成分、A2b 成分及 A3 成分的反应生成物末端残留有异氰酸酯基时，可使分子内具有 1 个可与异氰酸酯基反应的基团的反应终止剂（A4 成分）进而进行反应，来制造 A 成分。

[0106] 上述方法中，与 A1 成分、A2a 成分、A2b 成分的反应，可于溶剂的存在或不存在下，且于氮气或氩气等钝性气体的环境中，以 25 ～ 120℃的温度进行 0.5 ～ 24 小时的反应。溶剂可使用甲乙酮、二乙酮、甲苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、四氢呋喃 (THF) 等 的有机溶剂。于反应时，由于避开了 A2a 成分与 A2b 成分中的异氰酸酯基、与不纯物水之间的反应，各种试剂与溶剂最好预先进行脱水处理，以进行充分的干燥。上述反应进行时，亦可添加二月桂酸二丁锡、二甲基咪唑、三乙烯二胺、四甲基 -1,6- 己二胺、四甲基 -1,2- 乙二胺、1,4- 二氮双环 [2,2,2] 辛烷等的触媒。触媒使用时的添加量相对于总量为 100 质量份上述 A 成分，最好为 0.001 ～ 1 质量份。

[0107] 如此所获得的氨酯预聚物与 A3 成分的反应，可例如于溶剂的存在或不存在下，于氮气或氩气等钝性气体的环境中，以 25 ～ 120℃的温度对两者进行 0.5 ～ 24 小时的反应。溶剂可使用甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、2- 丁醇、正丁醇、甲乙酮、二乙酮、甲苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、DMF、DMSO、THF 等。

[0108] 以上述反应，而生成于分子链末端具有异氰酸酯基的反应性聚氨酯树脂时，可直接使用；亦可将 A4 成分，于溶剂的存在或不存在下，于氮气或氩气等钝性气体的环境中，以 25 ～ 120℃的温度进行 5 ～ 24 小时的反应。溶剂可使用甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、2- 丁醇、正丁醇、甲乙酮、二乙酮、甲苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、DMF、DMSO、THF 等。

[0109] （各成分的比例、A 成分的特性）

[0110] 上述方法中于反应中所使用的 A1 成分、A2a 成分、A2b 成分、A3 成分的量比可适当的设定，从所得的聚氨酯树脂的耐热性、接合强度、光致变色特性（成色浓度、褪色速度、耐候性等）、耐溶剂性等的平衡的角度来看，优选设定为以下的量比。假设 A1 成分中所含的羟基的总摩尔数为 n1、A2a 成分中所含的异氰酸酯基的总摩尔数为 n2a、A2b 成分中所含的异氰酸酯基的总摩尔数为 n2b、A3 成分中所含的可与异氰酸酯基反应的基团的总摩尔数为 n3 时，优选满足以下范围。上述 n1、n2a、n2b 与 n3 可利用作为各成分的化合物所使用的摩尔数、与上述化合物 1 个分子中所存在的各基的和来求得。

[0111] 亦即，最好将其比例设定为 n1 :n2a :n2b :n3=0.30 ～ 0.90 :0.01 ～ 0.50 :0.50 ～ 0.99 :0.10 ～ 0.70（其中，n2a+n2b=1、且 0.9 ≤ n1+n3 ≤ 1.1）。其中，为了使所得的光致变色组合物（光致变色接着剂）发挥更优良的接合性、持久性、光致变色特性，其比例又优选设定为 n1 :n2a :n2b :n3=0.40 ～ 0.85 :0.02 ～ 0.30 :0.70 ～ 0.98 :0.15 ～ 0.60（其中，n2a+n2b=1、且 0.9 ≤ n1+n3 ≤ 1.1），更优选设定 为 n1 :n2a :n2b :n3=0.50 ～ 0.80 :0.03 ～

0.15 :0.85 ～ 0.97 :0.20 ～ 0.50（其中，n2a+n2b=1、且 0.9 ≤ n1+n3 ≤ 1.1）。上述 n2a+n2b 的总和必定为 1。

[0112] 此时，特别是当 n2a 的量比超过 0.5 时，会使所得的聚氨酯树脂的交联密度增高，使接合性与光致变色特性降低，而导致溶解于溶剂时产生高粘度的情形。另外，当 n2a 的量比未满 0.01 时，则因所得的聚氨酯树脂中的交联部位与异氰尿酸酯骨架少，而导致接合性、耐热性、及耐溶剂等性质降低。

[0113] 于反应生成物末端残留有异氰酸酯基时，亦可使反应终止剂 A4 产生反应。此时，优选设定为以下的量比。将如上述般假设 A4 成分中所含的“可与异氰酸酯基反应的基团”的总摩尔数假设为 n4 的话，如以下所示。n4 可由反应终止剂所使用的摩尔数来求得。

[0114] 亦即，最好将其比例设定为 n1 :n2a :n2b :n3 :n4=0.30 ～ 0.89 :0.01 ～ 0.50 :0.50 ～ 0.99 :0.10 ～ 0.69 :0.01 ～ 0.20（其中，n2a+n2b=1、且 0.9 ≤ n1+n3+n4 ≤ 1.1）。又优选设定为 n1 :n2a :n2b :n3 :n4=0.40 ～ 0.84 :0.02 ～ 0.30 :0.70 ～ 0.98 :0.15 ～ 0.59 :0.01 ～ 0.15（其中，n2a+n2b=1、且 0.9 ≤ n1+n3+n4 ≤ 1.1），又更优选设定为 n1 :n2a :n2b :n3 :n4=0.49 ～ 0.79 :0.03 ～ 0.15 :0.85 ～ 0.97 :0.19 ～ 0.49 :0.02 ～ 0.10（其中，n2a+n2b=1、且 0.9 ≤ n1+n3+n4 ≤ 1.1）。上述 n2a+n2b 的总和必定为 1。而且，优选为 n1+n3+n4=1。n2a 的量比由于与上述反应终止剂不使用的情况相同的理由，故优选设定为上述范围。

[0115] 使用反应终止剂，以制造聚氨酯树脂的 A 成分时，亦可将 n1、n3 与 n4 的总和设定为 n2a、n2b 的总和以上 (n2a+n2b ≤ n1+n3+n4)，来使用 A4 成分。此时，过度添加的 A4 成分，可通过再沉淀来移除。当过剩的 A4 成分的量未及损害本发明的效果的话，亦可直接形成光致变色组合物。其中，考虑其生产性，优选使用 n2a+n2b=n1+n3+n4 的量比。构成 A 成分（异氰尿酸酯系聚氨酯树脂）的各成分量比较优选满足 n2a+n2b=n1+n3+n4。

[0116] 以上述反应所得的聚氨酯树脂 (A 成分)，可溶解于反应溶剂来使用，必要时可蒸馏去除、或是于水等不良溶剂中滴入反应液，进行聚氨酯树脂的沉降、过滤后，进行如干燥等的后处理，以形成 A 成分来使用。

[0117] A 成分从耐热性、接合强度、光致变色特性（成色浓度、褪色速度、耐候性等）等的角度来看，其分子量优选为 5000 ～ 150000，又优选为 8000 ～ 100000，尤其更优选为 10000 ～ 60000。上述聚氨酯树脂的分子量是利 用聚氧化乙烯换算的凝胶渗透层析仪 (GPC)，以管柱为 Shodex KD-805、KD-804（昭和电工股股份有限公司制）、冲提液为 LiBr(10mmol/L)/DMF 溶液、流速为 1ml/min、侦测器为 RI 侦测器、聚氨酯树脂样本溶液为 0.5% 的二甲基甲酰胺溶液 (DMF) 等条件，所测得的顶峰的分子量。

[0118] A 成分的软化点优选为 60 ～ 200℃，尤其更优选为 80 ～ 150℃。通过使用满足上述范围的软化点的聚氨酯树脂，可使将光学片或薄膜间进行接合以形成层积体（光致变色层积体）时的加工性良好。而且，通过使用上述聚氨酯树脂，也可使制造具层积体的光学组件时的加工性良好。此外，更进一步于此层积层、或光学组件表面上形成硬涂布层时，也可使进行硬涂布液的涂布、硬化时的加工性良好。在此所说的软化点系指使用热机械测量装置 (Seiko Instruments 公司制，TMA120C)，以下列条件测量所得的软化点。[测量条件] 升温温度 :10℃ / 分，测定温度范围 :30 ～ 200℃，探针 :针尖为 0.5mm 的探针。

[0119] (B 成分 :光致变色化合物)

[0120] 本发明的光致变色组合物中，B 成分的光致变色化合物并无特别的限制，可使用苯并吡喃化合物、孚精酰并胺化合物、螺恶嗪化合物、螺吡喃化合物等一般众所皆知的光致变色化合物。这些可单独使用，也可 2 种以上一起并用。

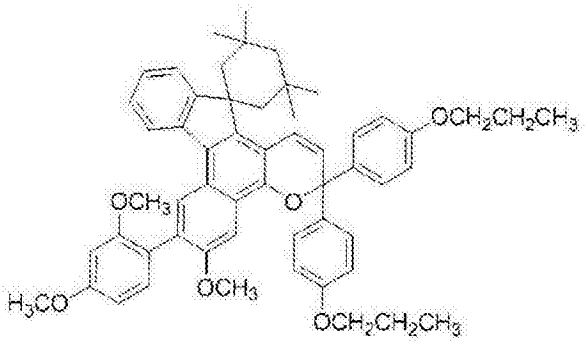
[0121] 上述孚精酰并胺化合物、螺恶嗪化合物、螺吡喃化合物与苯并吡喃化合物，可例如为于日本专利公开公报平成第 2-28154 号、日本专利公开公报昭和第 62-288830 号、WO94/22850 号手册、WO96/14596 号手册等中所列举的化合物。

[0122] 尤其，苯并吡喃化合物于上述专利文献中所记载的之外，也有其他具有良好的光致变色特性的苯并吡喃化合物，此苯并吡喃化合物也可适合用来作为 B 成分。此苯并吡喃化合物可例如为：日本专利公开公报第 2001-031670 号、日本专利公开公报第 2001-011067 号、日本专利公开公报第 2001-011066 号、日本专利公开公报第 2000-344761 号、日本专利公开公报第 2000-327675 号、日本专利公开公报第 2000-256347 号、日本专利公开公报第 2000-229976 号、日本专利公开公报第 2000-229975 号、日本专利公开公报第 2000-229974 号、日本专利公开公报第 2000-229973 号、日本专利公开公报第 2000-229972 号、日本专利公开公报第 2000-219678 号、日本专 利公开公报第 2000-219686 号、日本专利公开公报平成第 11-322739 号、日本专利公开公报平成第 11-286484 号、日本专利公开公报平成第 11-279171 号、日本专利公开公报平成第 09-218301 号、日本专利公开公报平成第 09-124645 号、日本专利公开公报平成第 08-295690 号、日本专利公开公报平成第 08-176139 号、日本专利公开公报平成第 08-157467 号、美国专利第 5645767 号公报、美国专利第 5658501 号公报、美国专利第 5961892 号公报、美国专利第 6296785 号公报、日本专利第 4424981 号公报、日本专利第 4424962 号公报、WO2009/136668 号手册、WO2008/023828 号手册、日本专利第 4369754 号公报、日本专利第 4301621 号公报、日本专利第 4256985 号公报、WO2007/086532 号手册、日本专利公开公报平成第 2009-120536 号、日本专利公开公报第 2009-67754 号、日本专利公开公报平成第 2009-67680 号、日本专利公开公报平成第 2009-57300 号、日本专利第 4195615 号公报、日本专利第 4158881 号公报、日本专利第 4157245 号公报、日本专利第 4157239 号公报、日本专利第 4157227 号公报、日本专利第 4118458 号公报、日本专利公开公报第 2008-74832 号、日本专利第 3982770 号公报、日本专利第 3801386 号公报、WO2005/028465 号手册、WO2003/042203 号手册、日本专利公开公报第 2005-289812 号、日本专利公开公报第 2005-289807 号、日本专利公开公报第 2005-112772 号、日本专利第 3522189 号公报、WO2002/090342 号手册、日本专利第 3471073 号公报、日本专利公开公报第 2003-277381 号、WO2001/060811 号手册、WO00/71544 号手册等中所揭露者。

[0123] 上述这些光致变色化合物中，从成色浓度、初期着色、持久性、褪色速度等光致变色特性的角度来看，优选使用 1 种以上、具有茚并 (2,1-f) 萘并 (2,1-b) 吡喃骨架的苯并吡喃化合物。又这些苯并吡喃化合物中，因分子量 540 以上的化合物特别具有良好的成色浓度与褪色速度，故以其为优选。其具体实施例可列举如下。

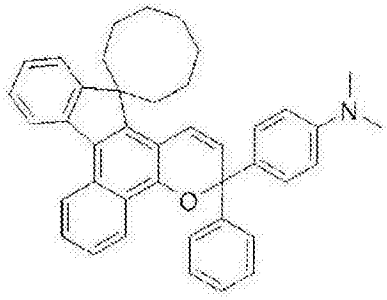
[0124] [化学式 2]

[0125]



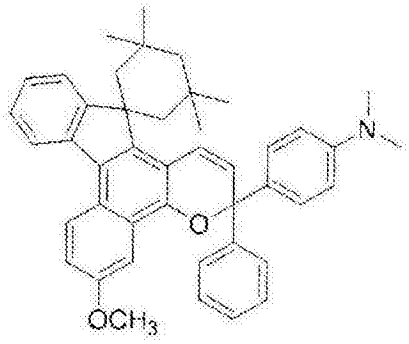
[0126] [化学式 3]

[0127]



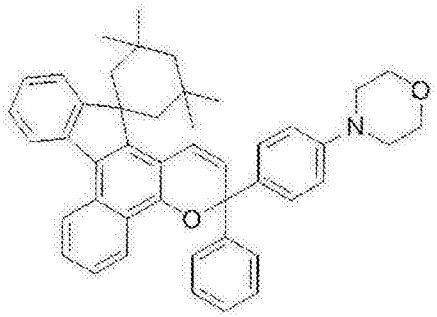
[0128] [化学式 4]

[0129]



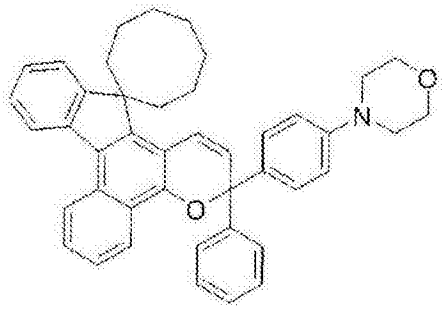
[0130] [化学式 5]

[0131]



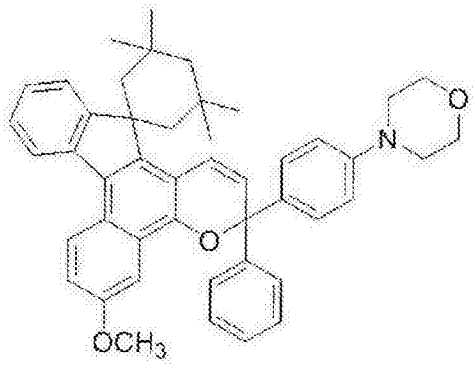
[0132] [化学式 6]

[0133]



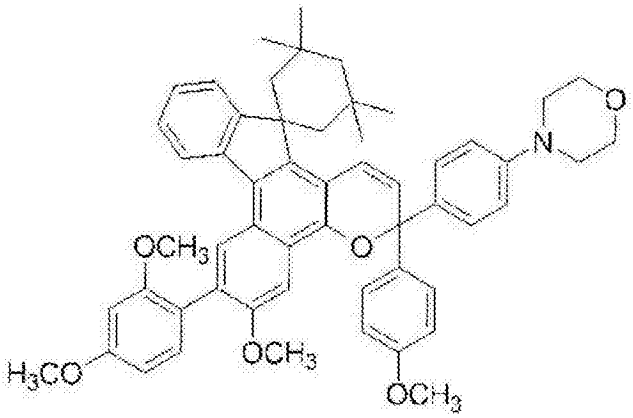
[0134] [化学式 7]

[0135]



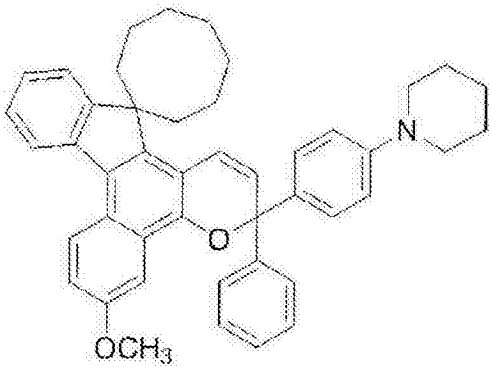
[0136] [化学式 8]

[0137]



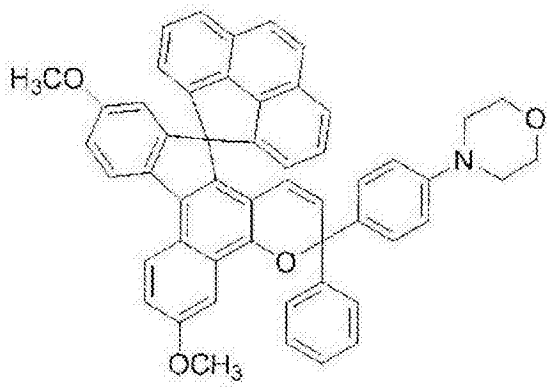
[0138] [化学式 9]

[0139]



[0140] [化学式 10]

[0141]



[0142] (B 成分的含量)

[0143] 本发明的光致变色组合物中的 B 成分的含量,从光致变色角度来看,优选是使用相对于 A 成分 100 质量份的 0.01 ～ 20 质量份。若上述含量过少 时,会有无法得到充份的成色浓度与持久性的情形;若过多时,虽会因光致变色化合物种类的不同而有不同的情形,但一般不仅会有光致变色组合物难以溶解于 A 成分、且组合物的均匀性降低的情形,亦会有接着力(接合力)降低的情形。为了维持成色浓度与持久性等光致变色特性、且充分维持与塑料薄膜等的光学基材间的接合性,B 成分的添加量相对于 A 成分 100 质量份,最好为 0.5 ～ 10 质量份,尤其以 1 ～ 5 质量份为佳。

[0144] (其他成分)

[0145] 本发明的光致变色组合物除 A 成分与 B 成分之外,可包括分子内具有至少 1 个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物 (C)(以下简称为 C 成分)、有机溶剂 (D)(以下简称为 D 成分)、或其他成分的任意成分。以下将对这些任意成分进行说明。

[0146] (C 成分:分子内具有至少 1 个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物)

[0147] 通过于本发明的光致变色组合物中添加 C 成分,可发挥更良好的接合性、与光致变色特性。

[0148] 此 C 成分并无特别的限制,可使用一般众所皆知的异氰酸盐化合物。这些可单独使用,亦可混合 2 种以上一起并用。

[0149] 通过添加此 C 成分,可发挥出优良的接合性的原因尚未清楚,不过可推测如下。包含于 C 成分中的一部分的异氰酸酯基,将通过含于本发明的光致变色组合物中的水份、环境中的湿度(亦即,水份的存下),而加水分解生成胺基。此所生成的胺基与残留于 C 成分中的异氰酸酯基反应,以形成具有尿素键结的反应生成物。此处所生成的反应生成物的尿素基,由于在存在于 A 成分中的尿素键结、与氨酯结合间形成氢键结,故可提高光致变色接着层的凝聚力,且增加接合性与耐热性。尤其,即使于接触过热水后,仍可维持高的接合性(光学片与上述接着层间的接合性)。

[0150] 上述异氰酸酯化合物在上述 A2a、A2b 成分项目中所示的异氰酸酯化合物外,尚可例如 1- 异氰酸金刚烷酯、异氰酸丙酯、异氰酸异丙酯、异氰酸丁酯、异氰酸叔丁酯、异氰酸己酯、异氰酸壬酯、异氰酸十二烷酯、异氰酸环己酯、4- 甲基异氰酸环己酯等的分子内具有 1 个异氰酸酯基的化合物。

[0151] 再者,亦可使用例如为 1,3,5- 三 (6- 异氰酸根合己基)缩二脲、(2,4,6- 三氧代嗪 -1,3,5-(2H,4H,6H) 三基)三环己烷异氰酸酯等的分子内具有 3 个异氰酸酯基的化合物。

[0152] 亦可将对分子内具有2个以上的异氰酸酯基的异氰酸酯化合物，使上述A3成分反应所得到的异氰酸酯化合物(C')(以下简称为C'成分)，来作为本发明的C成分。

[0153] 合成上述C'成分时，优选使二异氰酸酯化合物的上述A2b成分、上述A3成分中的胺醇化合物、或二元醇反应。上述C'成分中必须于分子内存在有1个以上的异氰酸酯基。因此，当合成上述C'成分时，A2b成分的异氰酸酯基的总摩尔数，必须比可与A3成分中的异氰酸酯基反应的基团的总摩尔数还大。

[0154] 包含于上述C成分中的异氰酸酯基，可以阻断剂保护的状态下来使用。阻断剂可例如使用酸胺、内酰胺、酸酰并胺类、咪唑类、尿素类、肟类等。具体地说，可例如使用乙酰苯胺、酰胺乙酯、ε-己内酰胺、酰胺琥珀酸酯、酰胺马来酸酯、二甲基吡唑、硫尿、缩醛肟、丙酮肟、甲乙酮肟等。

[0155] 包含于上述C成分(含C'成分)中的异氰酸酯基数目可为单一个，优选使用2个以上。通过C成分的分子中具有2个以上的异氰酸酯基，当形成光致变色接着剂层时，可形成分子量大的尿素树脂(C成分的反应生成物)。结果，因C成分的反应生成物与A成分间的凝聚力增加，提高了接合性的效果。另一方面，若C成分的分子中存在有4个以上的异氰酸酯基，由于形成网状交联的尿素树脂，与A成分间容易产生相分离的情形，而本发明的光致变色接着层也有呈白色浑浊的情形。因此，C成分(含C'成分)优选为分子内具有2个、或3个的异氰酸酯基的化合物，尤其是以具有2个的异氰酸酯基的化合物为佳。

[0156] C成分从耐候性角度来看，优选选自脂肪族异氰酸酯化合物、与脂肪环异氰酸酯化合物中的异氰酸酯化合物。芳香族异氰酸酯化合物与A成分之间容易产生相分离，故本发明的光致变色接着层会有呈白色浑浊的情形。这是因为芳香族异氰酸酯化合物比脂肪族异氰酸酯化合物、与脂环异氰酸酯化合物的反应性还快、且凝聚力较高的缘故。由白色浑浊的情形来看，C成分最好选自脂肪族异氰酸酯化合物、与脂环异氰酸酯化合物中的异氰酸酯化合物。

[0157] 本发明中，上述C成分(含C'成分)的分子量并无特别的限制，优选未满1000。上述C成分的分子量为1000以上时，所得的光致变色接着层的耐热性、与薄膜强度会有降低的情形。这是因为加入高分子量的异氰酸酯化合物时，C成分的反应生成物中的尿素键结以外的结构产生影响的缘故。另外，为了提高接合性，使异氰酸酯基的摩尔数维持一定量以上时，于分子量大的异氰酸酯化合物中，其相对于A成分的含量将会增加。结果使上述反应生成物的尿素键结以外的结构，更容易产生影响。从此角度来看，C成分的分子量优选未满1000。由此可见，C成分的分子量优选为750以下，更优选为600以下。当然，上述C'成分的分子量也因相同理由，最好未满1000。此C成分(C'成分)如同上述，最好不是聚合物。因此，上述C成分(C'成分)的分子量是指C成分(C'成分)本身的分子量。C成分的分子量下限为此单体化合物的分子量，其并无特别的限制，优选为100。

[0158] (C成分的含量)

[0159] 若添加C成分时，其含量考虑接合性、耐热性与光致变色特性，相对于A成分100质量份，优选为0.01～20质量份。若上述含量过少的话，无法获得充份的接合性、与耐热性效果；而过多的话，由上述光致变色组合物所得的接着层则会有白色浑浊、接合性降低、光致变色化合物持久性降低等情形发生。为了维持成色浓度与持久性等光致变色特性、且提升光学片、或薄膜等间的接合性，C成分的添加量相对于A成分100质量份为0.1～10质

量份，最好为 0.5 ～ 5 质量份。此时，C 成分中所含的异氰酸酯基的比例（由摩尔数换算的质量比例），相对于 A 成分 100 质量份，优选为 0.01 ～ 10.0 质量份，又优选为 0.02 ～ 5.0 质量份，更优选为 0.1 ～ 3.0 质量份。

[0160] 使用 C 成分时，也可于光致变色组合物中添加水。水的含量只要是可水解 C 成分的量即可，一般为相对于 C 成分所含的异氰酸酯基的摩尔数的 0.01 倍摩尔～ 5 倍摩尔。此水成分也可以使用光致变色接着片对光学片或光学膜间进行接合时，其所含于大气中的水分（湿气）来替代使用。

[0161] (D 成分 :有机溶剂）

[0162] 通过于本发明的光致变色组合物中添加有机溶剂，可使异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (A 成分）、光致变色化合物 (B 成分）、及必要时所添加的异氰酸酯化合物 (C 成分）、以及其他成分容易进行混合。结果可提升光致变色组合物的均匀性。而且，通过使用有机溶剂，可适当地调整光致变色组合物的粘度。再者，也可使于光学片或薄膜上涂布本发明的光致变色组合物时的操作性、以及涂布层的厚度均匀性提高。

[0163] 光学片或薄膜使用容易渗入有机溶剂的材质时，会有外观不良、光致 变色特性降低等问题发生。此问题可通过下述的本发明的方法来避免。本发明的光致变色组合物中，如后述也可使用各种不同种类的溶剂。因此，即使选择对光学片或薄膜使用容易渗入的有机溶剂时，也可避免上述问题发生。

[0164] D 成分的有机溶剂可例如使用甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、2- 丁醇等的醇类、乙二醇甲醚、乙二醇异丙醚、乙二醇乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇叔丁醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇正丁醚等的多元醇衍生物、二丙酮醇、甲乙酮、二乙酮、甲苯、己烷、庚烷、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砜 (DMSO)、四氢呋喃 (THF)、环己酮、以及上述的组合。其可因应使用 A 成分的种类、与光学片或薄膜的材质，来作适当的选择。例如，当使用聚碳酸酯树脂来作为光学片或薄膜、且直接进行本发明的光致变色组合物的涂布时，优选使用醇类、或多元醇衍生物作为溶剂。

[0165] 当考虑于光学片或薄膜上涂布本发明的光致变色组合物时的涂布层的平滑性、或采用后述的本发明方法时的光致变色接着层（片）的平滑性时，上述有机溶剂最好混合具有未满 90℃的沸点的有机溶剂、与具有 90℃以上的沸点的有机溶剂来使用。通过使用上述组合的有机溶剂，可增加上述平滑性、使有机溶剂的移除更加容易、也可加快干燥速度。沸点未满 90℃、及 90℃以上的有机溶剂的含量，优选因应所使用的其他成分来作是适当决定。其中，为了发挥良好的效果，相对于 100% 质量份的总有机溶剂量，沸点未满 90℃的有机溶剂的含量最好为 20 ～ 80 质量 %，沸点 90℃以上的有机溶剂最好为 80 ～ 20 质量 %。

[0166] 使用 D 成分时的含量，从添加上述 D 成分的效果的角度来看，其相对于 100 质量份的 A 成分，最好为 5 ～ 900 质量份，又优选为 100 ～ 750 质量 %，更优选为 200 ～ 600 质量份。

[0167] (C、D 成分以外的成分）

[0168] 于本发明的光致变色组合物中，为了提高光致变色化合物的持久性、成色速度、褪色速度及制膜性，可于不损害本发明的效果的范围内，添加如界面活性剂、抗氧化剂、自由基补充剂、紫外线稳定剂、脱模剂、抗着色剂、防带电剂、荧光染料、染料、颜料、香料、可塑剂等的添加剂。此添加剂可使用一般众所皆知的化合物，无特别的限制。

[0169] 例如，界面活性剂可使用非离子型、阴离子型、阳离子型等，而从对光致变色组合物的溶解性来考虑，最好是使用非离子型界面活性剂。适用的非离子型界面活性剂可具体地列举如下：山梨醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、十甘油脂肪酸酯、丙二醇·季戊四醇脂肪酸酯、聚环氧乙基山梨醇脂肪酸酯、聚环氧乙基山梨基脂肪酸酯、聚环氧乙基甘油脂肪酸酯、聚乙二醇脂肪酸酯、聚环氧乙基烷基醚、聚环氧乙基植物固醇·植物固烷醇、聚环氧乙基聚环氧丙基烷基醚、聚环氧乙基烷基酚醚、聚环氧乙基篦麻子油·硬化篦麻子油、聚环氧乙基绵羊油·绵羊油醇·密蜡衍生物、聚环氧乙基烷基胺·脂肪酸酰胺、聚环氧乙基烷酚甲醛缩合物、单链聚环氧乙基烷基醚、硅类与氟类的界面活性剂等等。这些界面活性剂也可混合 2 种以上来使用。界面活性剂的含量相对于 100 质量份的聚氨酯树脂 (A 成分)，最好为 0.001 ～ 1 质量份的范围中。

[0170] 抗氧化剂、自由基补充剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂可使用受阻胺光稳定剂、受阻酚抗氧化剂、酚类自由基补充剂、硫类抗氧化剂、磷类抗氧化剂、三氮六环类化合物、苯并三唑类化合物、二苯甲酮类化合物等。这些抗氧化剂、自由基补充剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂亦可混合 2 种以上来使用。当这些添加剂使用时，界面活性剂与抗氧化剂亦可与自由基补充剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂一起并用。这些抗氧化剂、自由基补充剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂的添加量，相对于 100 质量份的聚氨酯树脂 (A 成分)，优选为 0.001 ～ 20 质量份的范围中。不过，当这些添加剂过度使用的话，由于对聚碳酸酯树脂制的光学片或薄膜等的光致变色组合物的接合性降低，故其添加量优选为 7 质量份以下，又优选为 3 质量份以下，更优选为 1 质量份以下。

[0171] 再者，为了提高光致变色接着片或光学片的接合性，可于本发明的光致变色组合物中添加接着剂。具体来说，可使用松烯树脂、松油精酚树脂、酚树脂、氢化松烯树脂、松香树脂、二甲苯树脂、丙烯酸类接着剂、硅类接着剂、氨酯类接着剂等。又为了提高光致变色接着片的耐热性、及降低对聚合性单体的溶解性，可于上述光致变色组合物中添加无机氧化物微粒子、有机 / 无机复合材料等。无机氧化物微粒子可例如为分散于甲醇、甲乙酮、丙二醇单甲醚等有机溶剂中的硅溶胶等的金属氧化物溶胶；有机 / 无机复合材料可例如为硅 / 三聚氰胺复合材料、硅 / 氨酯复合材料、硅 / 丙烯酸复合 材料、硅 / 环氧复合材料等。

[0172] （光致变色组合物的制造方法）

[0173] 上述光致变色组合物可通过混合上述 A 成分、与 B 成分、必要时可使用的 C 成分、D 成分与其他成分来制造。混合各成分的顺序并无特别的限制。

[0174] 若例如不使用有机溶剂时，也可对各成分进行溶融、混练，以形成小球状的光致变色组合物。也可形成薄片状。另一方面，若使用有机溶剂的话，通过将各成分溶于有机溶剂，可制得光致变色组合物。

[0175] 如此所得到的本发明的光致变色组合物，优选可作为对聚碳酸酯树脂制的光学片、或薄膜间进行粘接用的光致变色接着剂。而且，通过使用由本发明的光致变色组合物所制的粘接层，对光学片或光学膜进行接合，可得到后述的本发明的光学组件。以下将对本发明的光学组件与上述光学组件的制造方法进行说明。

[0176] 又使用添加本发明的 C 成分的光致变色组合物，于进行光学片或光学膜的接合时，优选于水分的存在下（湿气的存在下）来进行。

[0177] （本发明的光学组件）

[0178] 本发明的光学组件包括一层积结构，其包括相互面对的 2 片光学片或光学膜，通过以本发明的光致变色组合物所组成的接着层进行接合所构成。此光学组件可例如为包括：

[0179] 仅由上述层积结构所构成的光致变色层积薄片或薄膜（以下简称为光致变色层积体）；

[0180] 于光致变色层积体上进而堆叠光学片或薄膜，于表面形成硬涂布层等的涂布层所形成的复合层积体；

[0181] 将这些光致变色层积体、及复合层积体，与塑料镜片本体等的光学基材上进行一体化所构成的光学组件等等。与塑料镜片本体等的光学基材上进行一体化的方法，例如：将上述光致变色层积体置于模具后，进行热可塑性树脂的射出成型，以形成聚碳酸酯树脂等的光学基材（例如镜片本体）的方法（以下简称为射出成型法）、于光学基材上以接着剂等贴附上述光致变色层积体等的方法、于聚合性单体中埋设光致变色层积体，以进行聚合上述聚合性单体的方法等等。以下将对构成本发明的光学组件的材料或构件进行说明。

[0182] （光学片、或薄膜）

[0183] 本发明中，光学片、或薄膜只要是具有透光性的薄片及薄膜，其他并无特别的限制，从取得性与加工性的难易等角度来看，优选使用树脂制薄片。而光学片及薄膜的材料优选例如为聚碳酸酯树脂、聚对苯二甲酸乙二酯树脂、尼龙树脂、三醋酸纤维素树脂、丙烯酸树脂、氨酯树脂、烯丙基树脂、环氧树脂、聚乙烯醇树脂等。其中，因具有良好的接合性、并适用于射出成形法，故尤以聚碳酸酯树脂为佳。本发明的光学膜也可使用偏光膜（例如以三醋酸纤维素树脂薄膜夹住聚乙烯醇所制的偏光膜）。

[0184] 本发明的相互面对的 2 片光学片，可为相同树脂所制的薄片，亦可为相异树脂所制的薄片。

[0185] 此光学片或薄膜的厚度并无特别的限制，一般为 50 μm ～ 1mm，优选为 0.1mm ～ 0.5mm。若厚度比 50 μm 薄时，当以于基材的聚合性单体中埋设上述光学片或薄膜的状态下进行硬化时，光学片或薄膜会有变形的情形发生。另一方面，若光学片或薄膜的厚度超过 1mm 时，则所得到的光致变色镜片会有变厚、或难以进行曲面加工等问题产生。

[0186] 本发明所使用的光学片或薄膜，可以公知方法进行改性。例如，为了更进一步提高上述光致变色组合物的接合性，可进行表面改性。改性的方法并无特别的限制，可例如为电浆放电处理、电晕处理、火焰处理、酸或碱性药剂等的化学处理。除提升接合性之外，为了具有其他机能，多层的光学片或薄膜可使用具有涂布层的光学片或薄膜。

[0187] （光致变色层积体的制造方法）

[0188] 本发明的光致变色组合物层积结构，是通过以本发明的光致变色组合物所形成的接着层（又称光致变色接着片），将相互面对的 2 片光学片或光学膜进行接合所构成。上述接着层的厚度，从光致变色化合物的成色浓度、耐候性与接着强度等角度来看，优选为 5 ～ 100 μm，更优选为 10 ～ 50 μm。

[0189] 上述接着层可因应所使用的光致变色组合物的特性，以下列方法来制得。亦即，若为添加有机溶剂以对本发明的光致变色组合物进行适当的粘度调整时，可于一方的光学片或光学膜上涂布本发明的光致变色组合物，必要时于（加热）干燥后，对其他光学片或光学膜进行（加热）压合。此时，光致变色组合物的涂布方法并无特别的限制，可使用旋涂法、

喷雾涂布法、含浸涂布法、含浸旋涂法、干式贴合法等的一般众所皆知的方法。光致变 色组合物的涂布、进而干燥的步骤，优选可于室温～ 100℃的温度、且 10 ～ 100%RH 的湿度下来进行。尤其是当添加 C 成分时，可通过进行此条件的干燥步骤，以促进 C 成分的加水分解反应，来获得更坚固的接合力。

[0190] 当使用含有机溶剂的本发明的光致变色组合物时，可通过以下方法来制作光致变色层积体：于平滑的基材上延展本发明的光致变色组合物之后，进行干燥以移除有机溶剂 (D)，且进而对平滑的基材进行剥离；制备包含具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A)、与光致变色化合物 (B) 的光致变色接着片的步骤；以及于相互面对的 2 片光学片或光学膜之间，通过上述光致变色接着片，对上述 2 片光学片或光学膜进行接合，以制造上述层积结构的步骤。

[0191] 再者，从提高接着性的角度来看，最好于本发明的光致变色化合物中添加分子内具有至少 1 个异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。此时，以同于上述的方法，可制作本发明的光致变色层积体。此时，若于水分（湿气）支存在下制备光致变色接着片与上述光致变色层积体时，包含于上述的光致变色接着片与上述光致变色层积体中的上述异氰酸酯化合物 (C)，至少有一部分会形成反应生成物。

[0192] 当采用上述方法时，上述平滑的基材的材质优选使用可耐本发明所使用的溶剂、或容易剥离本发明的聚氨酯树脂的材质，具体来说，玻璃、不锈钢、聚四氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、抑或是层积有硅类、氟类等可提高剥离性的涂布层的塑料膜等等。

[0193] 当采用此方法时，不论溶剂种类、与光学片或光学膜种类，均可排除溶剂所造成的不好的影响。

[0194] 以上述光学片或光学膜的接合步骤所得的光致变色层积体，可以此状态使用，亦可以下列方法对其进行稳定化后来使用。具体地说，优选可使进行完接合步骤的层积体，于 20℃以上 60℃以下的温度下静置 12 小时以上。静置时间的上限并无特别的限制，50 小时即足够。当静置时，可于常压下来进行，亦可于真空中来进行。再者，此层积体的静置最好于 80℃以上 130℃以下的温度、静置 30 分钟以上 3 小时以下来进行（以下称为加热处理）。此加热处理后所得到的光致变色层积体，将会形成稳定的状态。使用上述异氰酸酯化合物 (C) 时，为了使残留于上述光致变色层积体的异氰酸盐基完全消失，优选于温度 20 ～ 100℃、湿度 40 ～ 100%RH 下再进行追加静置。 而且，于加湿处理后，通过于常压或真空下于 40 ～ 130℃进行静置，可移除层积薄片中存在的过剩的水份。

[0195] 另一方面，当使用不含有机溶剂的光致变色组合物时，可采用以下方法。例如可采用以压出成型于光学片或光学膜上层积光致变色接着片、进而于光致变色接着片上层积光学片或光学膜的方法。另外，亦可采用以共压出成型等，于光致变色接着片的两表面上层积光学片或光学膜的方法。当使用以此方法所得到的光致变色接着片时，于进行光学片的接合后，为了使其状态稳定，优选以与上述相同的方法设定静置时间、来进行加热处理。

[0196] 遵照上述方法，即可制造光致变色层积体。此光致变色层积体可以此状态来使用，亦可进行以射出成型、热压合制造光致变色镜片的方法、与埋设聚合性单体以制造光致变色镜片的方法。

[0197] （光致变色层积体的使用例（制造光致变色镜片））

[0198] 上述光致变色层积体优选至少于其中一表面上接合光学基材。上述光学基材可例如为上述聚碳酸酯树脂等的热可塑性树脂。此时，通过射出成型、热压合，可于光致变色层积体上层积热可塑性树脂。由本发明的光致变色组合物所组成的光致变色组合片，由于可提高接合性、耐热性，优选以此方法来制造光致变色镜片。

[0199] 上述光致变色层积体于埋设于聚合性单体中后，通过进行上述聚合性单体的硬化，可于层积体上堆叠热硬化性树脂。聚合性单体可例如为（间）丙烯酸酯单体组合物、丙烯单体组合物、硫化氨酯类单体组合物、氨酯类单体组合物、硫环氧类单体组合物等的热硬化性树脂。由本发明的光致变色组合物所形成的光致变色接着片，由于可提高耐溶剂性，优选以此方法来制造光致变色镜片。

[0200] 实施例

[0201] 以下列举几个实施例，对本发明做更详尽的说明。这些实施例仅用作说明本发明用，本发明的精神与范围，并不受限于这些实施例。以下，将实施例与比较例中所用来表示各成分的化合物的称号整理如下。

[0202] (A1 成分：多元醇化合物)

[0203] PL1：旭化成化学股份有限公司制的“DERANOL(注册商标)”(以 1,5- 戊二醇与己二醇为原料的聚碳酸酯多元醇，数目平均分子量为 800)

[0204] PL2：DAICEL 化学工业股份有限公司制的“BLCL(注册商标)”(聚己内酯二醇，数目平均分子量为 830)

[0205] PL3：旭硝子股份有限公司制的聚丙烯二醇(数目平均分子量为 700)

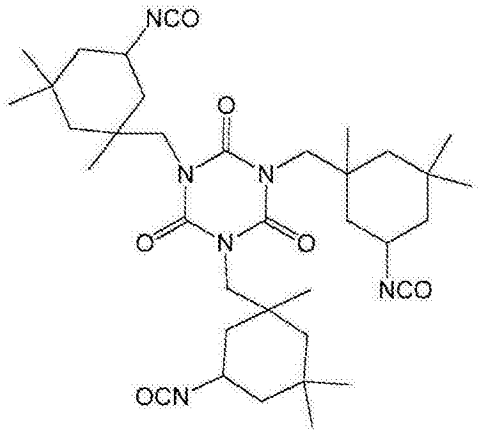
[0206] (A2 成分：异氰尿酸酯化合物)

[0207] 异氰酸盐化合物 (N1) 的合成

[0208] 于具有温度计、搅拌器、氮封管的玻璃制的四颈烧瓶中，置入单体二异氰酸酯的异佛尔酮二异氰酸酯 1000g，以氮气置换烧瓶中的空气，一面搅拌、一面以 60℃进行加热。使用四甲基氢氧化铵・辛酸酯作为三聚化触媒，并以 0.26g 的比例来添加。持续于 60℃下进行反应，当 NCO 含量到达 40% 时，添加 0.66g 的磷酸以使反应停止。接着，利用分子蒸馏装置，由上述反应液中移除并回收未反应的二异氰酸己酯，而制得 N1(化学式 (N1) 所表示的化合物)。所得的 N1 的 NCO 含量为 18.5%(理论值为 18.9%)。反应中的 NCO 含量与最终所得的 NCO 含量可利用以下方法滴定来求出。首先，于反应系统、或所得的 N1 中，添加比上述所含的 NCO 基过剩的已知浓度的正丁胺。正丁胺会与 NCO 基反应而消耗一部分。接着，以酸对添加正丁胺的系统进行滴定，通过计算消耗掉的正丁胺的量，以求出 NCO 基的含量(消耗的正丁胺与 NCO 基等量)。

[0209] [化学式 11]

[0210]



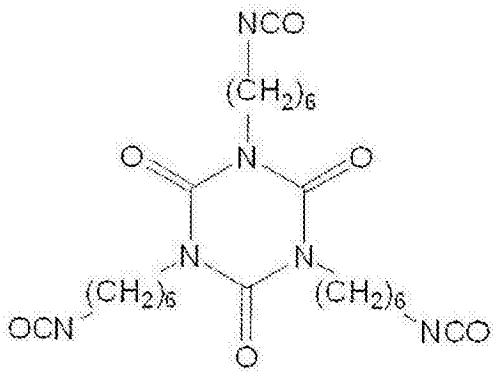
(N1)

[0211] 异氰尿酸酯化合物 (N2) 的合成

[0212] 除了于原料中使用 1000g 的己二异氰酸酯、0.2g 的四甲基氢氧化铵·辛酸酯、与 0.5g 的磷酸之外，其他均以 N1 相同的合成方法来进行反应，以制得 N2（以下所示的化合物）。所得的 N2 的 NCO 含量为 24.5%（理论值为 25.0%）。

[0213] [化学式 12]

[0214]



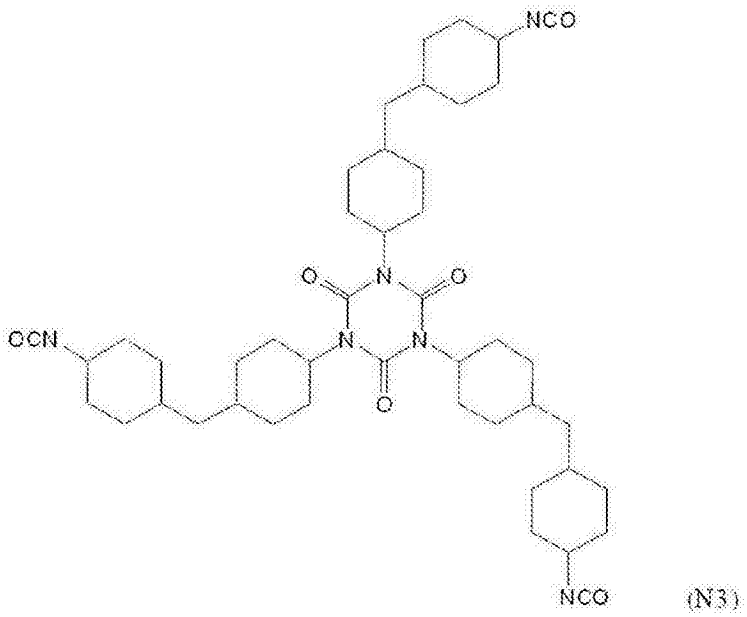
(N2)

[0215] 异氰尿酸酯化合物 (N3) 的合成

[0216] 除了于原料中使用 1000g 的甲烷 -4,4'- 二异氰酸二环己酯的异构混合物、0.3g 的四甲基氢氧化铵·辛酸酯、与 0.75g 的磷酸之外，其他均以 N1 相同的合成方法来进行反应，以制得 N3（以下所示的化合物）。所得的 N3 的 NCO 含量为 15.2%（理论值为 16.0%）。

[0217] [化学式 13]

[0218]



(N3)

[0219] A2b 成分 :二异氰酸酯化合物

[0220] NCO1 :异佛尔酮二异氰酸酯

[0221] NCO2 :1,3,6- 己三异氰酸酯

[0222] NCO3 :甲烷 -4,4’ - 二异氰酸二环己酯的异构混合物

[0223] NCO4 :甲苯 -2,4- 二异氰酸酯

[0224] A3 成分 :链增长剂

[0225] CE1 :异佛尔酮二胺

[0226] CE2 :双 (4- 氨基环己基) 甲烷

[0227] A4 成分 :反应终止剂

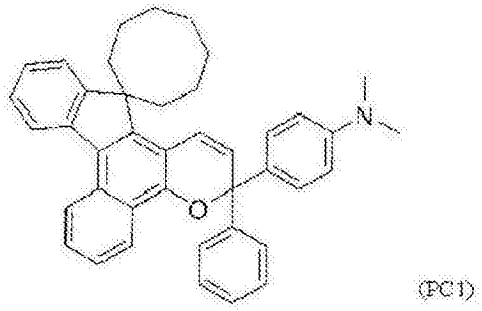
[0228] S1 :1,2,2,6,6- 五甲基 -4- 氨基哌啶

[0229] B 成分 :光致变色化合物

[0230] PC1 :以下所示的化合物

[0231] [化学式 14]

[0232]



(PC1)

[0233] C 成分 :异氰酸酯化合物

[0234] C1 :异佛尔酮二异氰酸酯 (分子量 222)

[0235] D 成分 :有机溶剂

[0236] D1 :四氢呋喃

[0237] (A 成分的合成例)

[0238] (A 成分 :异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (U1) 的合成)

[0239] 于具有搅拌叶、冷却管、温度计、氮气导入管的三颈烧瓶中,置入数目平均分子量 800 的多元醇化合物 (PL1 :聚碳酸酯二元醇)252g、异佛尔酮二异氰酸酯三聚化的异氰尿酸酯化合物 (N1)70g、异佛尔酮二异氰酸酯 (NCO1)65g,于氮气中以 80℃进行 9 个小时的反应,以制得预聚物。之后,添加 N,N'- 二甲基甲酰胺 1600ml,接着,于氮气中滴入异佛尔酮二胺 (CE1)18.7g 来添加,于滴完后使其于 25℃下进行 1 个小时的反应后,通过对溶剂减压以移除,而合成制得异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (U1)。所得到的异氰酸酯类聚氨酯树脂的分子量,以聚环氧乙烷来换算,为 58,000(理论值 :55,000),而软化点为 150℃。

[0240] (A 成分 :异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (U2 ～ U6、U19、与 U20) 的合成)

[0241] 使用表 1 中所示的多元醇化合物 (A1 成分)、异氰尿酸酯化合物 (A2a 成分)、二异氰酸酯化合物 (A2b 成分)、链增长剂 (A3 成分)、与反应溶剂,除了表 1 所示的反应条件以外,其他均以上述 U1 相同的合成方法,来进行 U2 ～ U6、U19、与 U20 的合成。所制得的聚氨酯树脂的合成条件如表 1 所示。

[0242] (A 成分 :异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (U7) 的合成)

[0243] 于具有搅拌叶、冷却管、温度计、氮气导入管的三颈烧瓶中,置入数目平均分子量 800 的多元醇化合物 (PL1 :聚碳酸酯二元醇)252g、异佛尔酮二异氰酸酯三聚化的异氰尿酸酯化合物 (N1)70g、异佛尔酮二异氰酸酯 (NCO1)65g,于氮气中以 80℃进行 9 个小时的反应,以制得预聚物。之后,添加 N,N'- 二甲基甲酰胺 1600ml,接着,于氮气中滴入异佛尔酮二胺 (CE1)18.7g 来添加,于滴完后使其于 25℃下进行 1 个小时的反应,以合成制得于分子链末端具有异氰酸酯基的异氰尿酸酯系聚氨酯树脂。

[0244] 接着,对上述溶液,于氮气中添加 1,2,2,6,6- 五甲基 -4- 氨基哌啶 (S1)8g,于 25℃下进行 1 个小时的反应,之后,通过对溶剂进行减压移除,以制得于聚氨酯树脂末端具有哌啶环的聚氨酯树脂。所得到的聚氨酯树脂的分子量,以聚环氧乙烷来换算,为 57,000(理论值 :55,000),而软化点为 150℃。

[0245] (A 成分 :异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (U8 ～ U18、与 U23) 的合成)

[0246] 使用表 1 中所示的多元醇化合物 (A1 成分)、异氰尿酸酯化合物 (A2a 成分)、二异氰酸酯化合物 (A2b 成分)、链增长剂 (A3 成分)、反应终止剂 (A4 成分)、与反应溶剂,除了表 1 所示的反应条件以外,其他均以上述 U7 相同的合成方法,来进行 U8 ～ U18、与 U23 的合成。所制得的聚氨酯树脂的合成条件如表 1 所示。

[0247]

【表 1】

聚氨酯树脂	氨酯预聚物的合成条件								稀释溶剂		链增长剂反应条件				反应终止剂反应条件			
	A1		A2a		A2b		反应条件				A3		反应条件		A4		反应条件	
	种类	添加量(g)	种类	添加量(g)	种类	添加量(g)	温度(℃)	时间(hour)	种类	添加量(ml)	种类	添加量(g)	温度(℃)	时间(hour)	种类	添加量(g)	温度(℃)	时间(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	S1	8	25	1
U8	PL1	252	N1	2	NCO1	99	80	9	THF	1500	CE1	18.7	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
U10	PL1	252	N1	4	NCO1	98	80	9	THF	1500	CE1	18.7	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
U12	PL1	252	N1	8	NCO1	96	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	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
U14	PL1	252	N3	9.4	NCO1	96	80	9	DMF	1500	CE1	18.7	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
U16	PL2	299	N1	8	NCO1	96	80	9	DMF	1700	CE1	11.2	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
U18	PL1	252	N1	120	NCO1	40	80	9	DMF	1600	CE1	18.7	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

[0248] 所制得的聚氨酯树脂 U1 ～ U20、U23 的 A1、A2a、A2b、A3 及 A4 成分的添加比例、分子量、软化点的结果，整理于表 2 中。

[0249] 【表 2】

[0250]

聚氨酯树脂	添加比例 A1/A2a/A2b/A3/A4	分子量		软化点 (℃)
		聚环氧乙烷换算	理论值	
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

[0251] * ;U20 中 A2b 的添加比例为异佛尔酮二异氰酸酯 /1,3,6- 三异氰酸己酯 =0.96/0.04,不包含异氰尿酸酯化合物。

[0252] 实施例 1

[0253] (光致变色组合物的制备)

[0254] 于 5g 的异氰尿酸酯系聚氨酯树脂 (U1) 中,添加作为有机溶剂的四氢呋喃 36g,于 80℃下进行搅拌,利用超音波将其溶解。确认聚氨酯树脂溶解之后,将其冷却至室温,并添加光致变色化合物 (PC1)0.25g,进行搅拌混合,以制得光致变色组合物。以下列所示的方法,测量所制得的光致变色组合 物的软化点,其结果为 150℃。

[0255] [评估项目 :光致变色组合物]

[0256] (软化点)

[0257] 将所得的光致变色组合物填入不锈钢容器中，通过以40℃进行10个小时、以60℃进行10个小时、进而于真空干燥机中以60℃进行12个小时的干燥，来制作厚度为1mm的样本。对所得的样本，利用热机械测定装置(Seiko Instruments公司制，TMA120C)，以升温温度：10℃/分、测定温度范围：30～200℃、探针：针尖为0.5mm的探针等的条件，来测量软化点。

[0258] (光致变色层积体(光学组件)的制作)

[0259] 将所得的光致变色组合物，涂布于PET制薄膜(帝人杜邦股份有限公司“PUREX(注册商标)，具硅涂布层)上，于湿气存在(23℃，湿度50%)的实验室中，于50℃下干燥30分钟，以制得厚度约为40μm的光致变色接着片。接着，将所得的光致变色接着片，夹于两片厚度约为40μm的聚碳酸酯薄片之间，于40℃下静置24小时，之后，进而通过于110℃下进行60分钟的加热处理，以获得具有预期的光致变色特性的层积体。

[0260] 以下列方法，对所得的光致变色层积体进行评估测试，其剥离强度初期为75N/25mm，煮沸试验后为60N/25mm。关于耐溶剂性，即使对任一聚合性单体组合物，以后续的评估基准来评估，其结果为1，即良好的意。

[0261] [评估项目：光致变色组合物]

[0262] (剥离强度)

[0263] 将所得的层积体制成具有25x100mm的接着部份的测试片，将其安装于测试机(AUTOGRAPH AG5000D，岛津制作所制)，以的冲头速度为100mm/min的条件进行拉伸，以测量剥离强度。作成测试片的光致变色层积体有煮沸试验前后的层积体。此煮沸试验的光致变色层积体，是指将光致变色层积体于沸腾的热水中静置1小时的层积体。

[0264] (耐溶剂性)

[0265] 将所得的光致变色层积体，切成直径为65mm的圆形，并将其于室温下浸泡于下列所示的各种聚合物单体组合物中12小时，以目测来评估光致变色层积体的外观。而关于光致变色化合物的溶出量，系利用高速液体层析法来定量。其评估基准如下列所示，以1～4的4个等级来评估。

[0266] (耐溶剂性的评估基准)

[0267] 1：由光致变色层积体的端点至0.2mm以下的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，但未观察到光学片与光致变色接着剂层间的剥离情形发生。光致变色化合物的溶出量，占光致变色层积体所含的总量的0.5wt%以下。

[0268] 2：由光致变色层积体的端点至0.5mm以下的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，但未观察到光学片与光致变色接着剂层间的剥离情形发生。光致变色化合物的溶出量，占光致变色层积体所含的总量的1.0wt%以下。

[0269] 3：由光致变色层积体的端点至未满1.0mm的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，但未观察到光学片与光致变色接着剂层间的剥离情形发生。光致变色化合物的溶出量，占光致变色层积体所含的总量的2.0wt%以下。

[0270] 4：由光致变色层积体的端点至1.0mm以上的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，且也可观察到光学片与光致变色接着剂层间的剥离情形。光致变色化合物的溶出量，占光致变色层积体所含的总量的2.0wt%以上。

[0271] (耐溶剂性评估所使用的聚合性单体组合物)

[0272] Z1(丙烯酸酯单体组合物);是三甲醇丙烷三甲基丙烯酸酯20质量份、平均分子量为522的聚乙二醇二丙烯酸酯40质量份、与氨酯丙烯酸酯(DAICEL化学工业股份有限公司制的“EBECRYL(注册商标)4858”)40质量份的混合物。

[0273] Z2(烯丙基单体组合物);二甘醇双烯丙基碳酸酯。

[0274] Z3(硫氨酯类单体组合物);二环己甲烷-4,4'-二异氰酸酯的异构混合物100质量份、与1,2-双[(2-巯乙基)硫化]-3-巯基丙烷63.0质量份的混合物。

[0275] Z4(氨酯类单体组合物);由己二酸与1,6-己二醇形成的数目分子量为1000的聚酯多元醇100质量份、甲烷-4,4'-二异氰酸二环己酯的异构混合物78质量份、与2,4-二胺-3,5-二乙基甲苯/2,6-二胺-3,5-二乙基甲苯的芳香族二胺硬化剂17质量份的混合物。

[0276] Z5(硫环氧类单体组合物);双(β-环硫丙基硫)乙烷95质量份、与2-巯基乙醇5质量份的混合物。

[0277] (光致变色镜片(光学组件)的制造)

[0278] 接着,将所得的光致变色层积体,切成直径为65mm的圆形,安装于具有缓冲材的玻璃模型中(0.00D、镜片直径70mm、厚度3.0mm),于装设于上述玻璃模型中的层积体的上下,填充热硬化性组合物作为聚合起始剂的二异丙基过氧化二碳酸酯3质量份、与二甘醇双烯丙基碳酸酯100质量份的混合物。

[0279] 将填充上述热硬化性组合物的玻璃模型设置于空气炉中,以20个小时慢慢由40℃升温至90℃,并于90℃下维持1个小时,以进行聚合。聚合终了后,将缓冲材与模型取出,然后通过于120℃下进行2小时的热处理,以制得光致变色镜片。

[0280] 对所得的光致变色镜片以下列方法进行评估,光致变色特性中的成色浓度为1.1,褪色速度为90秒,持久性为93%。检查所得的光致变色镜片的外观,并未发现光致变色化合物与聚氨酯树脂层的溶出,为下列评估基准中的1,即良好的结果。

[0281] [评估项目:光致变色镜片]

[0282] (光致变色特性)

[0283] 将所得的光致变色镜片制成样本,对此样本,透过喷设过滤器(康宁制),使用Hamamatsu Photonics(股份有限公司)制的氙气灯泡L-2480(300W)SHL-100,以于层积体表面上23℃ 365nm=2.4mW/cm^2、245nm=24μW/cm^{2}的光束强度进行120秒的照射,使其成色,来测量光致变色镜片的光致变色特性。

[0284] 最大吸收波长(λmax):是由大冢电子工业(股份有限公司)所制的分光光度计(瞬间多频道影像侦测器-MCPD1000)所测得的成色后的最大吸收波长。最大吸收波长与显色时的色调有关。

[0285] 成色浓度[ε(120)-ε(0)]:是于上述最大吸收波长中,经120秒照射后的吸光度ε(120)与最大吸收波长中的未照设时的吸光度ε(0)的差值。此差值愈大,表示光致变色特性愈佳。

[0286] 褪色速度[t1/2(sec.)]:是120秒照射后、停止光照射时,样本的上述最大波长的吸光度[ε(120)-ε(0)]降至1/2所需要的时间。此时间愈短,表示光致变色特性愈佳。

[0287] 耐久性(%)=[(A48/A0)x100]:为了评估以光照射的显色的持久性,进行以下的劣化促进测试。亦即,使用气体试验器(股份有限公司)所制的氙气 耐候机x25,对所得的层

积体进行 48 小时的劣化促进测试。其后，分别于测试的前后进行上述成色浓度的评估，测量测试前的成色浓度 (A0) 与测试后的成色浓度 (A48)，设 [(A48/A0)x100] 的值为残存率 (%)，作为成色的持久性指标。残存率愈高，表示成色持久性愈佳。

[0288] （外观评估）

[0289] 以目测进行所得的光致变色镜片的测试。评估基准如下列所示，以 1 ～ 4 的 4 个等级来评估。

[0290] 1：由光致变色层积体的端点至 0.2mm 以下的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，但未观察到“光学片与光致变色接着剂层间”、以及“光学片与热硬化性树脂间”中任一处发生剥离情形。

[0291] 2：由光致变色层积体的端点至 0.5mm 以下的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，但未观察到“光学片与光致变色接着剂层间”、以及“光学片与热硬化性树脂间”中任一处发生剥离情形。

[0292] 3：由光致变色层积体的端点至未满 1.0mm 的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，但未观察到“光学片与光致变色接着剂层间”、以及“光学片与热硬化性树脂间”中任一处发生剥离情形。

[0293] 4：由光致变色层积体的端点至 1.0mm 以上的部分处，可观察到至少一部分的氨酯树脂、与光致变色化合物的溶出，但未观察到“光学片与光致变色接着剂层间”、以及“光学片与热硬化性树脂间”中其中一处发生剥离情形。

[0294] 以上的结果表示于表 3 与表 4 中。

[0295] 实施例 2 ～ 38

[0296] 除采用表 3 与表 4 中所示的聚氨酯树脂 (A 成分）、及异氰酸酯化合物 (C 成分）之外，其他均以实施例 1 相同的方法，来制备光致变色组合物。此外，同于实施例 1，添加相对于聚氨酯树脂 (A 成分）的 5 质量份（实际使用量 0.25g) 的光致变色化合物 (PC1)、以及四氢呋喃（有机溶剂，成分 D，实际用量为 36g)。使用所得的光致变色组合物，以与实施例 1 相同的方法，来制作光致变色层积体，进而制作光致变色镜片。此评估结果表示于表 3 与表 4 中。

[0297]

【表3】

实施例 No.	A 成分		C 成分		D 成分		软化点 (℃)	剥离强度 (N/25mm)		耐溶剂性					光致变色特性				外观
	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)		初期	煮沸后	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	λmax	成色浓度	褪色速度	持久性	
实施例 1	U1	5	-	-	D1	36	150	75	60	1	1	1	1	1	585	1.1	90	93	1
实施例 2	U2	5	-	-	D1	36	90	80	70	2	2	2	2	3	585	1.1	40	92	2
实施例 3	U3	5	-	-	D1	36	140	80	70	1	1	1	1	1	585	1.1	75	94	1
实施例 4	U4	5	-	-	D1	36	110	85	70	2	2	1	1	2	585	1.1	50	93	2
实施例 5	U5	5	-	-	D1	36	135	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	65	95	1
实施例 6	U6	5	-	-	D1	36	135	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	60	95	1
实施例 7	U7	5	-	-	D1	36	150	75	60	1	1	1	1	1	585	1.1	90	98	1
实施例 8	U8	5	-	-	D1	36	90	80	70	2	2	2	2	3	585	1.1	40	97	2
实施例 9	U9	5	-	-	D1	36	140	80	70	1	1	1	1	1	585	1.1	75	99	1
实施例 10	U10	5	-	-	D1	36	110	80	70	2	2	1	1	2	585	1.1	50	98	2
实施例 11	U11	5	-	-	D1	36	135	85	70	1	1	1	1	1	585	1.1	65	99	1
实施例 12	U12	5	-	-	D1	36	135	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	60	99	1
实施例 13	U13	5	-	-	D1	36	130	90	75	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
实施例 14	U14	5	-	-	D1	36	140	85	75	1	1	1	1	1	585	1.1	63	98	1
实施例 15	U15	5	-	-	D1	36	125	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
实施例 16	U16	5	-	-	D1	36	125	90	80	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
实施例 17	U17	5	-	-	D1	36	140	85	75	1	1	1	1	1	585	1.1	65	98	1
实施例 18	U18	5	-	-	D1	36	170	80	70	1	1	1	1	1	585	1.1	100	97	1
实施例 19	U23	5	-	-	D1	36	140	100	80	1	1	1	1	1	585	1.1	57	98	1

[0298]

【表 4】

实施例 No.	A 成分		C 成分		D 成分		软化点 (℃)	剥离强度 (N/25mm)		耐溶剂性					光致变色特性				外观
	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)		初期	煮沸后	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	λmax	成色浓度	褪色速度	持久性	
实施例 20	U1	5	C1	0.15	D1	36	155	125	115	1	1	1	1	1	585	1.1	92	93	1
实施例 21	U2	5	C1	0.15	D1	36	100	125	120	2	2	1	2	2	585	1.1	40	92	2
实施例 22	U3	5	C1	0.15	D1	36	145	130	120	1	1	1	1	1	585	1.1	77	94	1
实施例 23	U4	5	C1	0.15	D1	36	120	135	125	1	2	1	1	2	585	1.1	52	92	2
实施例 24	U5	5	C1	0.15	D1	36	140	140	130	1	1	1	1	1	585	1.1	65	94	1
实施例 25	U6	5	C1	0.15	D1	36	140	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	62	94	1
实施例 26	U7	5	C1	0.15	D1	36	155	125	115	1	1	1	1	1	585	1.1	90	96	1
实施例 27	U8	5	C1	0.15	D1	36	100	125	120	2	2	1	2	2	585	1.1	41	95	2
实施例 28	U9	5	C1	0.15	D1	36	145	130	120	1	1	1	1	1	585	1.1	77	97	1
实施例 29	U10	5	C1	0.15	D1	36	120	135	125	1	2	1	1	2	585	1.1	50	98	2
实施例 30	U11	5	C1	0.15	D1	36	140	140	130	1	1	1	1	1	585	1.1	65	99	1
实施例 31	U12	5	C1	0.15	D1	36	140	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	61	99	1
实施例 32	U13	5	C1	0.15	D1	36	135	135	125	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
实施例 33	U14	5	C1	0.15	D1	36	150	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	63	99	1
实施例 34	U15	5	C1	0.15	D1	36	130	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
实施例 35	U16	5	C1	0.15	D1	36	130	140	135	1	1	1	1	1	585	1.1	55	98	1
实施例 36	U17	5	C1	0.15	D1	36	145	135	130	1	1	1	1	1	585	1.1	65	98	1
实施例 37	U18	5	C1	0.15	D1	36	175	120	110	1	1	1	1	1	585	1.1	102	98	1
实施例 38	U23	5	C1	0.15	D1	36	140	145	130	1	1	1	1	1	585	1.1	58	98	1

[0299] 比较例 1 与 2

[0300] 除采用表 5 中所示的聚氨酯树脂之外，其他均以实施例 1 相同的方法，来制备光致

变色组合物。此外，同于实施例 1，添加相对于聚氨酯树脂 (A 成分) 的 5 质量份 (实际使用量 0.25g) 的光致变色化合物 (PC1)、以及四氢呋喃 (有机溶剂，成分 D，实际用量为 36g)。此外，使用所得的光致变色组合物，以与实施例 1 相同的方法，来制作光致变色层积体，进而制作光致变色镜片。此评估结果表示于表 5 中。再者，所使用的聚氨酯树脂的合成条件列于表 1 中，上述聚氨酯树脂的各成分比例、及其物性则列于表 2 中。

[0301]

【表 5】

实施例 No.	A 成分		C 成分		D 成分		软化点 (℃)	剥离强度 (N/25mm)		耐溶剂性					光致变色特性				外观
	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)		初期	煮沸后	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	λmax	成色浓度	褪色速度	持久性	
比较例 1	U19	5	-	-	D1	36	75	60	40	3	3	2	3	3	585	1.1	45	90	3
比较例 2	U20	5	-	-	D1	36	100	60	40	3	3	2	3	3	585	1.1	50	90	3

[0302] 比较例 3

[0303] 以下列方法，合成于分子链末端具有异氰酸酯基的氨酯聚合物 (U21-a)、与分子链

末端具有羟基的氨酯聚合物 (U21-b)。

[0304] 氨酯预聚物 (U21-a) 的合成

[0305] 于具有搅拌叶、冷却管、温度计、氮气导入管的三颈烧瓶中，置入数目平均分子量700 的多元醇化合物 (PL3 :聚丙二醇)211g、甲烷 -4,4' - 二异氰酸二环已酯的异构混合物(NCO3)118g，于氮气中以 80℃进行 9 个小时的反应，以制得末端具有 NCO 基的氨酯预聚物(U21-a)。氨酯预聚物 (U21-a) 的分子量，以聚环氧乙烷来换算，为 2,200(理论值 :2,200)。

[0306] 氨酯预聚物 (U21-b) 的合成

[0307] 于具有搅拌叶、冷却管、温度计、氮气导入管的三颈烧瓶中，置入数目平均分子量700 的多元醇化合物 (PL3 :聚丙二醇)241g、2,4- 甲苯二异氰酸酯 (NCO4)30g，于氮气中以 80℃进行 9 个小时的反应，以制得末端具有 OH 基的氨酯预聚物 (U21-b)。氨酯预聚物(U21-b) 的分子量，以聚环氧乙烷来换算，为 1,600(理论值 :1,600)。

[0308] 以表 6 中所示的含量，来使用上述所得的氨酯预聚物 (U21-a)、与氨酯预聚物(U21-b)，并添加作为有机溶剂的四氢呋喃 (D1)43.3g、与光致变色化合物 (PC1)0.31g，以实施例 1 相同的方法，来制备光致变色组合物。此外，使用所得的光致变色组合物，以与实施例 1 相同的方法，来制作光致变色层积体，进而制作光致变色镜片。此评估结果表示于表 6 中。再者，所使用的聚氨酯树脂的合成条件列于表 1 中，上述聚氨酯树脂的各成分比例、及其物性则列于表 2 中。

[0309] 比较例 4

[0310] 以下列方法，合成于分子链末端具有异氰酸酯基的氨酯聚合物 (U22-a)、与分子链末端具有羟基的氨酯聚合物 (U22-b)。

[0311] 氨酯预聚物 (U22-a) 的合成

[0312] 于具有搅拌叶、冷却管、温度计、氮气导入管的三颈烧瓶中，置入数目平均分子量800 的多元醇化合物 (PL1 :聚碳酸酯二元醇)289g、异佛尔酮二异氰酸酯 (NCO1)120g，于氮气中以 80℃进行 9 个小时的反应，以制得末端具有 NCO 基的氨酯预聚物 (U22-a)。氨酯预聚物 (U22-a) 的分子量，以聚环氧乙烷来换算，为 2,300(理论值 :2,300)。

[0313] 氨酯预聚物 (U22-b) 的合成

[0314] 于具有搅拌叶、冷却管、温度计、氮气导入管的三颈烧瓶中，置入数目平均分子量800 的多元醇化合物 (PL1 :聚碳酸酯二元醇)276g、2,4- 甲苯二异氰酸酯 (NCO4)30g，于氮气中以 80℃进行 9 个小时的反应，以制得末端具有 OH 基的氨酯预聚物 (U22-b)。氨酯预聚物 (U22-b) 的分子量，以聚环氧乙烷来换算，为 1,800(理论值 :1,800)。

[0315] 以表 6 中所示的含量，来使用上述所得的氨酯预聚物 (U22-a)、与氨酯预聚物(U22-b)，并添加作为有机溶剂的四氢呋喃 (D1)44g、与光致变色化合物 (PC1)0.31g，以实施例 1 相同的方法，来制备光致变色组合物。此外，使用所得的光致变色组合物，以与实施例 1 相同的方法，来制作光致变色层积体，进而制作光致变色镜片。此评估结果表示于表 6 中。再者，所使用的聚氨酯树脂的合成条件列于表 1 中，上述聚氨酯树脂的各成分比例、及其物性则列于表 2 中。

[0316]

【表 6】

实施例 No.	氨酯预聚物		氨酯预聚物		D 成分		软化点 (℃)	剥离强度 (N/25mm)		耐溶剂性					光致变色特性				外观
	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)	种类	添加量 (g)		初期	煮沸后	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	λmax	成色浓度	褪色速度	持久性	
比较例 3	U21-a	5	U21-b	0.91	D1	43.3	70	50	35	4	4	3	3	4	585	1.1	50	80	4
比较例 4	U22-a	5	U22-b	0.98	D1	44	65	50	40	4	4	3	3	4	585	1.1	50	80	4

[0317] 由上述实施例 1 ～ 38 中可清楚得知，通过使用本发明的具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂 (A 成分)，可获得具有优良的耐热性、耐溶剂性、剥离强度（接合性）、及光致变色

特性的光致变色层积体、以及光致变色镜片。其中，实施例 7 ～ 19、与 26 ～ 38 中，由于具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂（A 成分）的末端导入哌啶骨架，可获得优良的光致变色特性、及特优的持久性。此外，实施例 19 ～ 36 中，通过添加异氰酸酯化合物，于初期、与煮沸试验后的剥离强度中可得到优良的接合性。

[0318] 另一方面，于比较例 1 ～ 4 中，由于使用不具有异氰尿酸酯骨架的聚氨酯树脂，故耐溶剂性不佳，且于初期、与煮沸试验后的剥离强度也不足。