



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I733874 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：106126549 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C09K9/02 (2006.01)** **C08F290/14 (2006.01)**  
**G02B1/04 (2006.01)** **G02B5/23 (2006.01)**

(30)優先權：2016/08/10 日本 2016-157960

(71)申請人：日商德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)  
 日本

(72)發明人：和泉忍 IZUMI, SHINOBU (JP)；大原礼子 OHARA, AYAKO (JP)；清水康智 SHIMIZU, YASUTOMO (JP)；百田潤二 MOMODA, JUNJI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：  
 TW 201529825A CN 102781986A  
 JP 2009-204725A

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 81 頁

## (54)名稱

光致變色硬化性組成物及其用途，以及聚輪烷單體

## (57)摘要

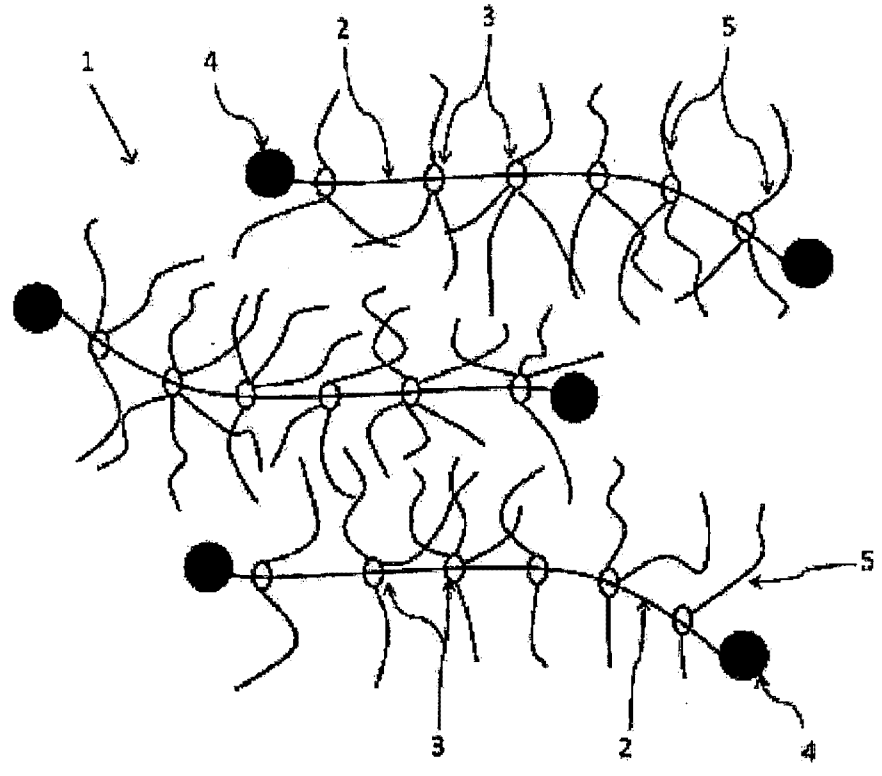
本發明係提供一種會形成可顯現優異的光致變色性之硬化物的光致變色硬化性組成物。本發明的光致變色硬化性組成物係含有：(A)聚輪烷單體，係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，以具有自由基聚合性基的化合物將該側鏈的 OH 基改性 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%而成者；(B)光致變色化合物；及(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體。

The present invention provides a photochromic curable composition for forming a cured body which exhibits excellent photochromic properties. The photochromic curable composition of the present invention comprises: (A) a polyrotaxane monomer which is formed by modifying an OH group of a side chain with a compound having a radically polymerizable group by more than 1 mol % and less than 100 mol %, in a polyrotaxane compound having a composite molecular structure formed of an axial molecule and a plurality of cyclic molecules clathrating the axial molecule, with the side chain having the OH group being introduced into the cyclic molecule; (B) a photochromic compound; and (C) a polymerizable monomer other than the polyrotaxane monomer (A).

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 聚輪烷
- 2 . . . 軸分子
- 3 . . . 環狀分子
- 4 . . . 體積較大的末端基
- 5 . . . 側鏈



第1圖

**【發明名稱】(中文/英文)**

光致變色硬化性組成物及其用途，以及聚輪烷單體  
PHOTOCHROMIC CURABLE COMPOSITION AND  
USE THEREOF, AND POLYROTAXANE MONOMER

**【中文】**

本發明係提供一種會形成可顯現優異的光致變色性之硬化物的光致變色硬化性組成物。本發明的光致變色硬化性組成物係含有：(A)聚輪烷單體，係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，以具有自由基聚合性基的化合物將該側鏈的 OH 基改性 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%而成者；(B)光致變色化合物；及(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體。

**【英文】**

The present invention provides a photochromic curable composition for forming a cured body which exhibits excellent photochromic properties. The photochromic curable composition of the present invention comprises: (A) a polyrotaxane monomer which is formed by modifying an OH group of a side chain with a compound having a radically polymerizable group by more than 1 mol % and less than 100 mol %, in a polyrotaxane compound having a composite molecular structure formed of an axial molecule and a plurality of cyclic molecules clathrating the axial molecule, with the side chain having the OH group being introduced into the cyclic molecule; (B) a photochromic compound; and (C) a polymerizable monomer other than the polyrotaxane monomer (A).

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 1            聚輪烷
- 2            軸分子
- 3            環狀分子
- 4            體積較大的末端基
- 5            側鏈

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

本案無代表化學式

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

光致變色硬化性組成物及其用途，以及聚輪烷單體  
PHOTOCHROMIC CURABLE COMPOSITION AND  
USE THEREOF, AND POLYROTAXANE MONOMER

## 【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種光致變色硬化性組成物及其用途，以及聚輪烷(polyrotaxane)單體。

## 【先前技術】

【0002】 以色烯(chromene)化合物、俘精酸酐(fulgide)化合物、螺吡啶(spirooxazine)等作為代表之光致變色化合物，係具有照射如太陽光或水銀燈的光線之含有紫外線的光線時顏色迅速地產生變化，停止照射光線而置於暗處時恢復原來的顏色之特性(光致變色性)，且活用該特性而使用在各種用途，特別是光學材料的用途。

【0003】 例如，藉由使用光致變色化合物而賦予光致變色性之光致變色眼鏡透鏡，在照射如太陽光之含有紫外線的光線之室外，透鏡係迅速地著色而作為太陽眼鏡之功能，在不照射此種光線之室內褪色而作為通常的透明眼鏡之功能，近年來其需要增大。

【0004】 為了對光學材料賦予光致變色性，通常光致變色化合物係併用塑膠材料，具體而言，已知如以下的手段。

【0005】 (a)藉由使光致變色化合物溶解在聚合性單體並使其聚合，而直接形成透鏡等的光學材料之方法。該方法係被稱為摻合法。

【0006】 (b)藉由塗佈或澆鑄聚合而在透鏡等的塑膠成形品表面設置分散有光致變色化合物之樹脂層之方法。該方法係被稱為層積法。

【0007】 (c)將 2 片光學片藉由分散有光致變色化合物之接著材樹脂所形成的接著層進行接合。該方法係被稱為黏結劑法。

【0008】 針對經賦予光致變色性的光學物品等的光學材料，係進一步要求如以下的特性。

(I)在照射紫外線之前的可見光區域之著色度(初期著色)較低。

(II)照射紫外線後的著色度(發色濃度)較高。

(III)從停止照射紫外線起至恢復至原來的狀態之速度(褪色速度)快速。

(IV)發色至褪色的可逆作用之重複耐久性佳。

(V)保存安定性較高。

(VI)容易成形各種形狀。

(VII)機械強度不低落且能夠賦予光致變色性。

【0009】 因而，在以前述的(a)、(b)、(c)之手段而製造具有光致變色性的光學材料等時，為了滿足如上述的要求，已有各種的提案。

【0010】 前述摻合法係具有使用玻璃鑄模而能夠廉

價且大量地生產光致變色塑膠透鏡之優點，目前光致變色塑膠透鏡多半是藉由該方法而生產(參照專利文獻 1、專利文獻 2)。

【0011】 但是，在先前的摻合法，因為對透鏡基材要求強度，所以必須提高分散有光致變色化合物之基體樹脂的機械強度。因此，難以顯現優異的光致變色性。亦即，因為在基體樹脂中所存在的光致變色化合物的分子自由度變低，所以為光致變色可逆反應受到損害者。

【0012】 例如，有關此種摻合法，於專利文獻 1 係記載一種將光致變色化合物添加至含有異氰酸酯單體及硫醇單體的單體組成物之手法。又，於專利文獻 2 係揭示一種含有特定(甲基)丙烯酸基聚合性單體及光致變色化合物之光致變色硬化性組成物。

【0013】 但是，使該等組成物聚合硬化而成形之光致變色透鏡，雖然機械強度較高，但是就光致變色性，特別是褪色速度就而言，仍有改善的餘地。

【0014】 另一方面，在層積法和黏結劑法中，相較於前述的摻合法，光致變色性能夠在形成在各種基材表面之較薄的層顯現(例如參照專利文獻 3、專利文獻 4、專利文獻 5)。因此，為了顯現與摻合法同等的發色濃度，必須以高濃度溶解光致變色化合物。此時，依照光致變色化合物的種類而有溶解性不充分、或在保存中析出等的問題。又，因為顯現光致變色性之層較薄，所以亦有光致變色化合物的耐久性較差之情形。



【0015】 例如專利文獻 3 中，係揭示將光致變色硬化性組成物藉由旋轉塗佈等而塗佈在塑膠透鏡上，使其光硬化而形成光致變色塗佈層(該層積法亦被稱為塗佈法)。又，專利文獻 4 中係揭示使用彈性體墊片、黏著膠帶或間隔物等的構件而在塑膠透鏡與玻璃鑄模之間確保間隙，而且藉由將光致變色硬化性組成物流入至該間隙且使其聚合硬化來形成光致變色層之方法(以下，亦稱為 2 階段聚合法)。而且，專利文獻 5 係揭示一種製造藉由含有光致變色化合物的聚胺甲酸酯樹脂接著層將透明的碳酸酯片接合而成之積層片(黏結劑法)。

【0016】 但是在專利文獻 3 至 5 的任一者中，因為藉由調配有光致變色化合物之較薄的層而使光致變色性顯現，所以使用溶解較性的低光致變色化合物時，有發色濃度變低之傾向，而且從光致變色化合物的耐久性而言，仍有改善的餘地。

【0017】 如此，眾所周知的技術係在發色濃度、褪色速度等的光致變色特性仍有改善的餘地。亦即，近年來有關發色濃度、褪色速度等，現狀係被要求顯現更優異的光致變色性。

【0018】 在如以上的現狀中，本發明者等提出一種含有聚輪烷化合物之光致變色硬化性組成物(參照專利文獻 6)。該聚輪烷化合物係具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成的複合分子結構之化合物。在專利文獻 6，係揭示一種藉由調配該聚輪烷化合物而具有優

異的機械特性、成形性、發色濃度、褪色速度之硬化物。

(先前技術文獻)

(專利文獻)

**【0019】**

[專利文獻 1] 日本國際公開第 2012/176439 號

[專利文獻 2] 日本國際公開第 2009/075388 號

[專利文獻 3] 日本國際公開第 2011/125956 號

[專利文獻 4] 日本國際公開第 2003/011967 號

[專利文獻 5] 日本國際公開第 2013/099640 號

[專利文獻 6] 日本國際公開第 2015/068798 號

**【發明內容】**

(發明欲解決之課題)

**【0020】** 在專利文獻 6，係藉由調配聚輪烷化合物，而得到優異的光致變色硬化性組成物、及硬化物，但是依照本發明者等的研究，就以下而言仍有改善的餘地。亦即，使用一種採用在專利文獻 6 的實施例所具體揭示的聚輪烷化合物之光致變色硬化性組成物時，在所得到的硬化物中，有產生裂紋、變形等的硬化物且有改善的餘地。特別是該傾向係藉由塗佈法而製造光致變色積層體時，有變顯著之傾向。

**【0021】** 因此，本發明的目的係提供一種具有發色濃度和褪色速度的任一者均優異的光致變色性之品質優異的硬化物，及能夠提高該硬化物的產率之光致變色硬化性組成物。特別是提供一種所得到的膜(由硬化物所構成之膜)

特性優異之塗佈用光致變色組成物。

【0022】 又，本發明的其它目的係供一種對各種溶劑和單體之溶解性較高的聚輪烷單體。

(用以解決課題之手段)

【0023】 為了解決上述課題，本發明者等重複專心研究。首先，著眼於在專利文獻 6 所使用的聚輪烷化合物之構造而進行各式各樣的研究。而且，思考在專利文獻 6 的實施例所具體揭示的聚輪烷化合物在末端為 OH 基(羥基)的側鏈之該 OH 基的全部，亦即該 OH 基的 100 莫耳%被自由基聚合性基改性，且是否該分子結構對產率造成影響。亦即，思考是否因為所使用的聚輪烷化合物具有許多個自由基聚合性基，所以即便少量的調配，在使硬化性組成物硬化時亦局部地進行聚合，是否所得到的硬化物產生成型不良(裂紋、變形)。基於該思考且進一步重複研究之結果，發現藉由將光致變色化合物與具有特定組成之聚輪烷單體組合，能夠解決此種課題，而終完成了本發明。

【0024】 亦即，(1)依照本發明，

提供一種光致變色硬化性組成物，其係含有：

(A)聚輪烷單體，係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，

以具有自由基聚合性基的化合物將該側鏈的 OH 基改性 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%而成；

(B)光致變色化合物；及

(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體。

【0025】 又，在本發明中，所謂改性比率，係指前述聚輪烷化合物具有之側鏈的全部 OH 基之中，表示多少莫耳%被轉換成為源自其它化合物的構造之比率。亦即，具有自由基聚合性基的化合物之改性比率，係將源自因改性而被導入的自由基聚合性基之化合物構造的莫耳數，除以改性前的側鏈全部 OH 基的莫耳數(亦即，聚輪烷化合物具有之側鏈的 OH 基的莫耳數)後所得到的值乘以 100 倍而算出之值(可以具有自由基聚合性基的化合物之改性比率 = (源自具有被導入的自由基聚合性基之化合物構造的莫耳數) / (改性前之側鏈全部 OH 基的莫耳數) × 100 而算出)。又，不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率，係將源自因改性而被導入之不具有自由基聚合性基的化合物構造的莫耳數，除以改性前的側鏈全部 OH 基的莫耳數(亦即，聚輪烷化合物具有之側鏈的 OH 基的莫耳數)後所得到的值乘以 100 倍而算出之值(可以不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率 = (源自被導入之不具有自由基聚合性基的化合物構造的莫耳數) / (改性前之側鏈全部 OH 基的莫耳數) × 100 而算出)。

【0026】 在本發明中，上述的聚輪烷單體係鏈狀軸分子貫通複數個環狀分子的環內，且在軸分子的兩端鍵結有體積較大的基，藉由立體障礙而具有環狀分子不從軸分子脫離的構造之分子的複合體。如聚輪烷的分子之複合體係被稱為超分子(Supramolecule)。

【0027】 本發明的光致變色硬化性組成物，係能夠適合採用以下的態樣。

【0028】 (2)在前述(A)聚輪烷單體中，前述自由基聚合性基為(甲基)丙烯酸酯基。

【0029】 (3)在前述(A)聚輪烷單體中，前述環狀分子為環糊精環。

【0030】 (4)在前述(A)聚輪烷單體中，貫通前述環狀分子的環內之軸分子，係具備在兩端具有體積較大的基之鏈狀結構，該鏈狀結構部分係由聚乙二醇所形成，而且兩端體積較大的基為金剛烷基。

【0031】 (5)在前述聚輪烷化合物之具有 OH 基的側鏈，係源自內酯系化合物之側鏈。

【0032】 (6)將前述(A)聚輪烷單體、與前述(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體之合計量設為 100 質量份時，含有 0.0001 至 10 質量份之前述(B)光致變色化合物。

【0033】 (7)將前述(A)聚輪烷單體、與前述(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體之合計量設為 100 質量份時，含有 0.1 至 50 質量份之前述(A)聚輪烷單體。

【0034】 (8)將前述(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體全體設為 100 質量%時，(C1)在分子內具有 2 個(甲基)丙烯酸酯基之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體為 30 至 80 質量%，(C2)在分子內具有 3 個以上之(甲基)丙烯酸酯基之多官能(甲基)丙烯酸酯單體為 10 至 50 質量%，以及(C3)具有 1 個(甲基)丙烯酸酯基之單官能(甲基)丙烯酸酯單體為 0 至

20 質量%。

【0035】 (9)前述(A)聚輪烷單體中，相對於前述聚輪烷化合物具有之側鏈的 OH 基 100 莫耳%，前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為大於 70 莫耳%且 95 莫耳%以下，不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 0 莫耳%以上且小於 30 莫耳%，未被改性的 OH 基的比率為 0 莫耳%以上且小於 30 莫耳%。

【0036】 (10)前述(A)聚輪烷單體中，相對於前述聚輪烷化合物具有之側鏈的 OH 基 100 莫耳%，前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 1 莫耳%以上且小於 40 莫耳%，不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為大於 0 莫耳%且 65 莫耳%以下，未被改性的 OH 基的比率為 0 莫耳%以上且 60 莫耳%以下。

【0037】 (11)一種硬化物，係使前述光致變色硬化性組成物硬化而得到者。

【0038】 (12)一種光致變色積層體，係將前述硬化物層積在光學基材上而得者。

【0039】 而且，作為其它之本發明，係提供一種聚輪烷單體，其係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，將該側鏈的 OH 基改性而成之聚輪烷單體，

該側鏈的 OH 基之 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%係以具有自由基聚合性基的化合物被改性，

該側鏈的 OH 基之大於 0 莫耳%且 99 莫耳%以下係以不具有自由基聚合性基的化合物被改性，而且

該側鏈的 OH 基的殘留比率為 0 莫耳%以上且 60 莫耳%以下。

【0040】 該側鏈的 OH 基被具有自由基聚合性基的化合物改性之比率、該側鏈的 OH 基被不具有自由基聚合性基的化合物改性之比率、及該側鏈的 OH 的殘留比率之合計為 100 莫耳%。又，不具有自由基聚合性基的化合物，係以不具有自由基聚合性基及羥基(OH)的化合物為佳。

(發明效果)

【0041】 藉由使用本發明的光致變色硬化性組成物，如後述實施例所揭示，能夠得到顯現發色性及褪色速度優異的光致變色性之硬化物。

【0042】 如上述的光致變色性之顯現，係起因於使用光致變色化合物以及聚輪烷單體，針對該理由，本發明者等係如以下地思考。亦即，因為聚輪烷具有的環狀分子係能夠在軸分子上滑動，所以在該環狀分子的周圍形成空間。而且，咸認為藉由該空間，迅速地產生光致變色化合物的可逆性構造變化，結果能夠帶來褪色速度的提升和發色濃度的提升。而且，咸認為藉由導入側鏈已被導入之環狀分子，能夠使存在於柔軟性較高的側鏈附近的光致變色化合物之可逆性構造變化更迅速地產生。

【0043】 因此，在將聚合性單體等調配在該光致變色組成物且使其聚合硬化而形成硬化物時，亦能夠藉由上

述的環狀分子的滑動，而形成僅不妨礙光致變色化合物的可逆性構造變化之空間，且能夠帶來褪色速度和發色濃度的提升。因此，能夠理解在本發明的光致變色組成物中，係具有優異的褪色速度且能夠確保充分的發色濃度。

【0044】 尚且，本發明的光致變色硬化性組成物係能夠以較高的產率得到具有優異品質之硬化物之理由，係能夠如以下推定。亦即，在本發明所使用的聚輪烷單體，係能夠藉由以自由基聚合性基將聚輪烷化合物具有之側鏈的 OH 基改性而得到，但調整該改性比率。咸認為其結果，能夠抑制局部性聚合，且能夠得到變形、裂紋較少的硬化物。該效果係製造將該硬化物層積在光學基材上而成之光致變色積層體時變為顯著。咸認為藉由調整自由基聚合性基的比率，不容易因光致變色硬化性組成物的聚合收縮等的問題而產生局部性聚合，且能夠減少產生變形、裂紋之硬化物。

【0045】 而且，本發明的聚輪烷單體，係在該側鏈具有 OH 基之聚輪烷化合物，使該側鏈的 OH 基改性而成之聚輪烷單體，

該側鏈的 OH 基的 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%係被具有自由基聚合性基之化合物改性，

該側鏈的 OH 基的大於 0 莫耳%且 99 莫耳%以下係被不具有自由基聚合性基之化合物改性，且

該側鏈的 OH 基的殘留比率為 0 莫耳%以上且 60 莫耳%以下之聚輪烷單體。亦即，將該側鏈的 OH 基比率調整



成特定比率而成者，且亦成為具有優異的聚合性且與通常的聚合性單體之相溶性良好。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0046】

第 1 圖係顯示使用在本發明之聚輪烷的分子結構之概略圖。

### 【實施方式】

#### 【0047】 本發明的光致變色硬化性組成物係

含有下列之光致變色硬化性組成物：

(A)聚輪烷單體，其係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，

以具有自由基聚合性基的化合物將該側鏈的 OH 基改性 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%而成者；

(B)光致變色化合物；及

(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體。針對各成分進行說明。

#### 【0048】

#### (A)聚輪烷單體

在本發明，係使用聚輪烷單體(以下，亦有時簡記為「(A)聚輪烷單體」、或「(A)成分」)，其係在具有軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，以具有自由基聚合性基的化合物將該側鏈的 OH 基改

性 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%而成者。

【0049】 聚輪烷係眾所周知的化合物，如第 1 圖顯示，全體以 "1" 表示之聚輪烷分子，係具有由鏈狀軸分子 "2" 及環狀分子 "3" 所形成之複合分子結構。亦即，複數個環狀分子 "3" 將鏈狀軸分子 "2" 包接，且軸分子 "2" 將環狀分子 "3" 具有之環的內部貫通。因此，環狀分子 "3" 能夠自由地在軸分子 "2" 上滑動，但在軸分子 "2" 的兩端形成體積較大的末端基 "4"，且防止環狀分子 "3" 從軸分子 "2" 脫落。

【0050】 亦即，如先前敘述，咸認為環狀分子 "3" 能夠在軸分子 "2" 上滑動，故能夠確保可容許光致變色化合物的可逆反應之空間，且能夠得到較高的發色濃度和快速的褪色速度。

【0051】 在本發明所使用的 (A) 聚輪烷單體中，已知有各種者作為軸分子，例如作為軸分子的鏈狀結構部分，只要能夠貫通環狀分子具有之環，可為直鏈狀或分枝鏈且一般能夠藉由聚合物形成。

【0052】 作為形成如此之軸分子的鏈狀結構部分之聚合物，能夠舉出聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯啉酮、纖維素系樹脂(羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素等)、聚丙烯醯胺、聚環氧乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯基縮醛、聚乙烯基甲醚、聚胺、聚乙烯亞胺、酪蛋白(casein)、明膠、澱粉、烯烴系樹脂(聚乙烯、聚丙烯等)、聚酯、聚氯乙烯、苯乙烯系樹脂(聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚合樹脂等)、丙烯酸系樹脂(聚(甲基)丙烯酸、聚甲基

甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚合樹脂等)、聚碳酸酯、聚胺甲酸酯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚合樹脂、聚乙烯基丁縮醛、聚異丁烯、聚四氫呋喃、聚苯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 樹脂)、聚醯胺(耐綸等)、聚醯亞胺、聚二烯(聚異戊二烯、聚丁二烯等)、聚矽氧烷(聚二甲基矽氧烷等)、聚砜、聚亞胺、聚乙酸酐、聚尿素、多硫化物、聚膦氮烯、聚酮聚伸苯基、聚鹵烯烴等。該等聚合物可適當共聚合，且亦可為被改性者。

【0053】 在本發明所使用的(A)聚輪烷單體，適合作為鏈狀結構部分之聚合物者，為聚乙二醇、聚異戊二烯、聚異丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、聚四氫呋喃、聚二甲基矽氧烷、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇或聚乙烯基甲醚，以聚乙二醇為最佳。

【0054】 而且，作為形成在鏈狀部分的兩端之體積較大的基，只要為防止環狀分子從軸分子脫離之基即可，就沒有特別限制，從體積大小的觀點而言，能夠舉出金剛烷基、三苯甲基、螢光素基(Fluoresceinyl)、二硝苯基、及芘基，特別是就導入的容易性等而言，能夠舉出金剛烷基。

【0055】 上述軸分子的分子量係沒有特別限制，但太大時，與其它成分例如其它聚合性單體等之相溶性有變差之傾向，太小時，環狀分子的可動性降低，且光致變色性有低落之傾向。從此種觀點而言，軸分子的重量平均分子量  $M_w$  為 1,000 至 100,000，特別是 5,000 至 80,000，以在 8,000 至 30,000 的範圍為特佳。又，該重量平均分子量

M<sub>w</sub> 係以在下述實施例記載的 GPC 測定方法所測得的值。

【0056】 又，環狀分子係具有能夠將如上述的軸分子包接之環者即可，作為此種環，能夠舉出環糊精環、冠醚環、苯并冠環、二苯并冠環及二環己基冠環，以環糊精環為特佳。

【0057】 又，環糊精環係有  $\alpha$  體(環內徑 0.45 至 0.6nm)、 $\beta$  體(環內徑 0.6 至 0.8nm)、 $\gamma$  體(環內徑 0.8 至 0.95nm)，但在本發明中，係以  $\alpha$ -環糊精環及  $\gamma$ -環糊精環為特佳，以  $\alpha$ -環糊精環為最佳。

【0058】 具有如上述的環之環狀分子，係複數個包接在 1 個軸分子，通常將能夠包接在每 1 個軸分子之環狀分子的最大包接數設為 1 時，環狀分子的包接數為 0.001 以上且 0.6 以下，較佳為 0.002 以上且 0.5 以下，更佳是以 0.003 以上且 0.4 以下的範圍為佳。環狀分子的包接數太多時，因為環狀分子對於一個軸分子密集地存在，其可動性降低且有光致變色性低落之傾向。又，包接數太少時，軸分子間之間隙變窄且能夠容許光致變色化合物分子的可逆反應之間隙減少，光致變色性仍然有低落之傾向。

【0059】 又，環狀分子對一個軸分子之最大包接數，係能夠從軸分子的長度及環狀分子的環之厚度算出。

【0060】 例如，將軸分子的鏈狀部分以聚乙二醇形成且環狀分子為  $\alpha$ -環糊精環時作為例子時，能夠如以下方式算出最大包接數。

【0061】 亦即，聚乙二醇的重複單元[-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-]<sub>2</sub>

個係近似  $\alpha$ -環糊精環 1 個厚度。因此，能夠從該聚乙二醇的分子量算出重複單元數，且將該重複單元數的 1/2 設為環狀分子的最大包接數而求得。能夠將該最大包接數設為 1.0 且將環狀分子的包接數調整至前述的範圍。

【0062】 為了得到在本發明所使用的(A)聚輪烷單體，通常是準備將具有 OH 基(羥基)的側鏈導入至上述環狀分子而成之聚輪烷化合物(以下，亦有時簡記為「聚輪烷化合物」)。在第 1 圖，該側鏈係以"5"顯示。

【0063】 亦即，可藉由將此種側鏈"5"導入至環，在相鄰的軸分子之間更確實地形成適當的空間。因此，能夠確實地確保可容許光致變色化合物分子的可逆反應之間隙，且能夠實現優異的光致變色性。又，此種側鏈"5"係在(A)聚輪烷單體形成準交聯結構，藉此，能夠提升使用本發明的光致變色硬化性組成物而形成之光致變色硬化物的機械強度。

【0064】 作為上述的側鏈，係沒有特別限制，但以藉由具有 OH 基且碳數為 3 至 20 的範圍之有機鏈重複而形成者為佳。此種側鏈的平均分子量為 300 至 10,000，350 至 8,000 為佳，較佳是在 350 至 5,000 的範圍，最佳為 400 至 1,500 範圍。該側鏈的平均分子量係能夠藉由導入側鏈時所使用的量來調整，且藉由計算來求取，但亦能夠從  $^1\text{H-NMR}$  的測定來求取。

【0065】 亦即，側鏈太小時，確保可容許光致變色化合物分子的可逆反應的間隙之功能有變成不充分之傾

向。另一方面，側鏈太大時，難以在(A)聚輪烷單體將後述的光致變色化合物緊密集地混合，結果，有難以充分地活用藉由(A)聚輪烷單體而確保的空間之傾向。

【0066】 更且，如上述的側鏈，係能夠藉由利用環狀分子具有的官能基且修飾該官能基而導入。例如  $\alpha$ -環糊精環係具有 18 個 OH 基(羥基)作為官能基，能夠隔著該 OH 基而導入側鏈。亦即，相對於 1 個  $\alpha$ -環糊精環，最大能夠導入 18 個側鏈。在本發明中，為了充分地發揮前述側鏈的功能，此種環具有之全部官能基數之 6%以上、特別是 30%以上被側鏈改性為佳。又，環狀分子具有之官能基，係有時會對與其它成分的相溶性造成影響，特別是該官能基為 OH 基時，對與其它成分的相溶性造成較大的影響。因此，該官能基被改性的比率(改性度)係以 6%以上且 80%以下為佳，以 30%以上且 70%以下為較佳。又，在以下詳述，因為相較於側鏈具有之 OH 基，環狀分子的官能基之反應性為較低，所以即便改性度較低，亦不容易產生相溶性低落且滲出之問題。因此，只要改性度在上述範圍，就可發揮更優異的功效。順便提一下，側鏈鍵結在上述  $\alpha$ -環糊精環的 18 個 OH 基之中的 9 個時，其改性度為 50%。

【0067】 在本發明，如上述的側鏈(有機鏈)係只要在其有機鏈具有 OH 基，可為直鏈狀亦可為分枝狀。又，能夠藉由開環聚合；自由基聚合；陽離子聚合；陰離子聚合；原子移動自由基聚合、RAFT 聚合、NMP 聚合等的活性自由基聚合等，使具有 OH 基之有機鏈(側鏈)對前述環狀分

子的官能基進行反應而導入所希望的側鏈。

【0068】 例如能夠藉由開環聚合而將源自內酯系化合物、環狀醚等的環狀化合物之側鏈導入。將內酯系化合物、環狀醚等的環狀化合物進行開環聚合而導入之側鏈，係能夠將 OH 基導入至該側鏈的末端。

【0069】 該環狀化合物之中，從容易取得，反應性較高且容易調整大小(分子量)的觀點而言，以使用環狀醚和內酯系化合物為佳。適合的環狀化合物之具體例係如下。

【0070】 環狀醚：

環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、表氯醇、表溴醇、1,2-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、環氧異丁烷、氧雜環丁烷、3-甲基氧雜環丁烷、3,3-二甲基氧雜環丁烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、3-甲基四氫呋喃等。

【0071】 內酯系化合物：

4 員環內酯，例如  $\beta$ -丙內酯、 $\beta$ -甲基丙內酯、L-絲胺酸- $\beta$ -內酯等。

【0072】 5 員環內酯，例如  $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -己內酯、 $\gamma$ -庚內酯、 $\gamma$ -辛內酯、 $\gamma$ -癸內酯、 $\gamma$ -十二內酯、 $\alpha$ -己基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -庚基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -羥基- $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -甲基- $\gamma$ -癸內酯、 $\alpha$ -亞甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha,\alpha$ -二甲基- $\gamma$ -丁內酯、D-赤酮酸內酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -壬內酯、DL-泛內酯(DL-pantolactone)、 $\gamma$ -苯基- $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -十一內酯、 $\gamma$ -戊內酯、2,2-五亞甲基-1,3-二氧雜戊環-4-酮、 $\alpha$ -溴- $\gamma$ -丁內酯、

$\gamma$ -巴豆醯內酯、 $\alpha$ -亞甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯、 $\beta$ -甲基丙烯醯氧基- $\gamma$ -丁內酯等。

【0073】 6員環內酯，例如  $\delta$ -戊內酯、 $\delta$ -己內酯、 $\delta$ -辛內酯、 $\delta$ -壬內酯、 $\delta$ -癸內酯、 $\delta$ -十一內酯、 $\delta$ -十二內酯、 $\delta$ -十三內酯、 $\delta$ -十四內酯、DL-甲瓦龍酸內酯 (DL-mevalonolactone)、4-羥基-1-環己烷羧酸  $\delta$ -內酯、一甲基- $\delta$ -戊內酯、一乙基- $\delta$ -戊內酯、一己基- $\delta$ -戊內酯、1,4-二噁烷-2-酮、1,5-二氧化環己烷-2-酮等。

【0074】 7員環內酯，例如一烷基- $\epsilon$ -己內酯、二烷基- $\epsilon$ -己內酯、一甲基- $\epsilon$ -己內酯、一乙基- $\epsilon$ -己內酯、一己基- $\epsilon$ -己內酯、二甲基- $\epsilon$ -己內酯、二-正丙基- $\epsilon$ -己內酯、二-正己基- $\epsilon$ -己內酯、三甲基- $\epsilon$ -己內酯、三乙基- $\epsilon$ -己內酯、三-正- $\epsilon$ -己內酯、 $\epsilon$ -己內酯、5-壬基-氧化環己烷-2-酮、4,4,6-三甲基-氧化環己烷-2-酮、4,6,6-三甲基-氧化環己烷-2-酮、5-羥甲基-氧化環己烷-2-酮等。

【0075】 8員環內酯，例如  $\zeta$ -庚內酯等。

【0076】 其它的內酯，例如內酯、交酯 (lactide)、二交酯、四甲基糖苷、1,5-二氧化環己烷-2-酮、第三丁基己內酯等。

【0077】 上述的環狀化合物係不僅是單獨使用，亦能夠併用複數種。

【0078】 在本發明中，能夠適合使用者為內酯系化合物，以  $\epsilon$ -己內酯、 $\alpha$ -乙醯基- $\gamma$ -丁內酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、 $\gamma$ -丁內酯等的內酯系化合物為特佳，最佳為  $\epsilon$ -



己內酯。

【0079】 又，藉由開環聚合使環狀化合物反應而導入側鏈時，鏈結在環之官能基(例如羥基)係有缺乏反應性，特別是因立體障礙等而難以使較大的分子直接反應之情況。此種情況，例如為了使己內酯等反應，係能夠採用使環氧丙烷等的低分子化合物與官能基反應而進行羥丙基化，將富於反應性之官能基(羥基)導入之後，藉由使用前述的環狀化合物之開環聚合來導入側鏈之手段。此時，能夠將羥丙基化的部分亦視為側鏈。

【0080】 又，在本發明中，藉由使用前述化合物而進行開環聚合等來導入側鏈，但在本發明，係將藉由前述化合物所導入的該側鏈記載為源自前述化合物之側鏈。亦即，將藉由導入內酯系化合物而得到的側鏈記載為源自內酯系化合物之側鏈。在本發明，被導入至聚輪烷化合物之側鏈，係以源自內酯系化合物為佳。

【0081】 在本發明所使用的(A)聚輪烷單體中，為了將具有 OH 基之側鏈導入至環狀分子，考量導入側鏈的容易性、側鏈大小(分子量)的調整容易性、及將該 OH 基改性等時，係以採用藉由前述開環聚合而導入側鏈之方法為佳。因此，以導入在末端具有 OH 基之側鏈為佳。

【0082】

(在聚輪烷化合物中之側鏈的 OH 基的改性((A)聚輪烷單體的製造))

在本發明所使用的(A)聚輪烷單體中，係使在該聚輪烷

化合物之側鏈的 OH 基、與具有自由基聚合性基的化合物反應而將自由基聚合性基導入至該聚輪烷化合物的側鏈而成者。在本發明，係如此地將側鏈的 OH 基與其它化合物反應而導入源自該化合物的構造之反應稱為「改性」。

【0083】 認為藉由將與後述的(C)聚合性單體聚合反應而得到之自由基聚合性基導入至前述環狀分子的側鏈，能夠提高與該(C)聚合性單體的相溶性，而且以光致變色化合物被分散的狀態均勻地保持在(A)聚輪烷單體所形成的空隙中。其結果，咸認為所得到的硬化物係能夠持續地顯現優異的光致變色性，而且機械強度變高。

【0084】

(具有自由基聚合性基之化合物)

具有自由基聚合性基之化合物，係利用前述的側鏈而導入，能夠適當地使用與側鏈的 OH 基進行反應之化合物。又，具有該自由基聚合性基之化合物，考慮與其它成分的相溶性時，係以在分子內不具有 OH 基之化合物為佳。

【0085】 作為前述自由基聚合性基，如(甲基)丙烯酸酯基(甲基丙烯酸酯基、及/或丙烯酸酯基)、乙烯基、及烯丙基的自由基聚合性基為代表性。其中，考慮硬化物的製造容易性、所得到的硬化物之泛用性等時，以(甲基)丙烯酸酯基為最佳。

【0086】 具有該自由基聚合性基之化合物，係在一分子中具有能夠與側鏈的 OH 基反應的官能基及該自由基

聚合性基之兩者的基之化合物。作為能夠與該 OH 基反應的官能基，例如可舉出異氰酸酯基 (-NCO 基)、羧基 (-COOH)、及醯氯化物的基(例如 -COCl 基)等。藉由使具有異氰酸酯基之化合物反應，能夠隔著胺甲酸酯鍵而導入自由基聚合性基。或者，能夠藉由使具有羧基、及醯氯化物的基等之化合物反應，隔著酯鍵而導入自由基聚合性基。

【0087】 具體地例示具有自由基聚合性基之化合物時，作為具有異氰酸酯基及(甲基)丙烯酸酯基之化合物，係可舉出甲基丙烯酸 2-異氰酸基乙酯、丙烯酸 2-異氰酸基乙酯、異氰酸 1,1-(雙丙烯醯氧基甲基)乙酯等。

【0088】 又，具有醯氯化物(-COCl 基)及(甲基)丙烯酸酯基之化合物，係能夠藉由使具有羧基及(甲基)丙烯酸酯基之化合物與氯化亞硫醯等的氯化劑反應而合成。

【0089】 作為具有羧基及(甲基)丙烯酸酯基之化合物，可舉出琥珀酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯、丙烯酸  $\beta$ -羧基乙酯等。

【0090】 前述具有自由基聚合性基之化合物與側鏈的 OH 基之反應，係能夠採用可與眾所周知之該 OH 基反應的官能基、與 OH 基之反應條件。

【0091】

((A)聚輪烷單體；藉由具有自由基聚合性基的化合物之改性比率)

在本發明所使用的(A)聚輪烷單體，該自由基聚合性基對側鏈的 OH 基之改性比率，亦即，具有自由基聚合性基

的化合物對該側鏈的全部 OH 基的莫耳數之反應比率必須為 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%。改性比率係可依照(導入自由基聚合性基之莫耳數)/(側鏈的全部 OH 基的莫耳數) $\times 100$  而算出。

【0092】 依照本發明者等的研究時，如比較例顯示，清楚明白使用改性比率為 100 莫耳%的聚輪烷單體時，在所得到的硬化物有產生許多破裂(cracking)等之傾向。藉由塗佈法而在光學基材上製造光致變色層時，該現象特別地顯著。該理由係認為其原因是所得到的硬化物之交聯密度為局部性地變高。另一方面，如實施例顯示，使(A)聚輪烷單體的改性比率小於 100 莫耳%時，能夠抑制光致變色層產生破裂。又，使用前述改性比率小於 1 莫耳%的聚輪烷單體時，聚輪烷無法被保持在硬化物中而容易滲出。而且，因為所得到的硬化物之機械強度、光致變色特性低落而不佳。考慮所得到的硬化物之產率、機械強度、光致變色特性等時，藉由前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率，係以設為 10 莫耳%以上且 95 莫耳%以下為佳。

【0093】 在此，在所得到的硬化物，為了減少滲出且提升機械強度，藉由前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率，係以設為大於 70 莫耳%且 95 莫耳%以下為較佳，以設為 75 莫耳%以上且 95 莫耳%以下為更佳。又，在以下詳述，(A)聚輪烷單體亦能夠以不具有自由基聚合性基的化合物進行改性。因此，側鏈的剩餘部分的 OH 基，

亦能夠使用在以下詳述之不具有自由基聚合性基的化合物進行改性。但是，此時，因為改性比率較高，所以 OH 基亦可殘留。

【0094】 又，在所得到的硬化物，為了一邊維持機械強度一邊提高光致變色特性且提升產率，藉由前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率，係以設為 1 莫耳以上且小於 40 莫耳%為較佳，以設為 5 莫耳%以上且 35 莫耳%以下為佳。此時，亦能夠以不具有自由基聚合性基之化合物進行改性。此時，殘留的 OH 基的比率變多時，與其它成分的相溶性有低落之虞，故以不具有自由基聚合性基之化合物進行改性為佳。

【0095】

(以不具有自由基聚合性基的化合物所致之改性)

在本發明所使用的(A)聚輪烷單體，必須以前述具有自由基聚合性基之化合物進行改性。而且，前述側鏈的一部分之 OH 基(未被具有自由基聚合性基之化合物改性的側鏈具有之 OH 基)可直接為 OH 基，亦可以不具有自由基聚合性基之化合物進行改性。

【0096】 前述不具有自由基聚合性基的化合物，係在一分子中具有能夠與側鏈的 OH 基反應之官能基，且在該分子中不含有自由基聚合性基者。所謂不含有自由基聚合性基，係指在「前述具有自由基聚合性基的化合物」已說明之不含有自由基聚合性基。因此，前述不具有自由基聚合性基的化合物係以具有碳數 2 至 20 的烷基、碳數 2

至 30 的伸烷氧基、碳數 6 至 20 的芳基代替前述自由基聚合性基為佳。又，能夠與側鏈的 OH 基反應之官能基，可舉出在「前述具有自由基聚合性基的化合物」已說明之相同官能基。又，不具有自由基聚合性基的化合物係以不具有自由基聚合性基及羥基(OH)之化合物為佳。

【0097】 作為前述不具有自由基聚合性基的化合物，就具有異氰酸酯基之化合物而言，從原料的取得容易性及與 OH 基的反應性較高之觀點而言，以碳數 2 至 20(異氰酸酯基的碳原子除外)的異氰酸酯化合物為佳，以碳數 3 至 10 的異氰酸酯化合物為特佳。具體而言，例示較佳的異氰酸酯化合物時，可舉出異氰酸正丙酯、異氰酸正丁酯、異氰酸正戊酯、異氰酸正己酯、異氰酸苯酯等。

【0098】 作為前述不具有自由基聚合性基的化合物，就羧醯氯化物而言，從原料的取得容易性及與 OH 基的反應性較高之觀點而言，係以碳數 2 至 20(將羧基的碳原子除外)的羧醯氯化物為佳，以碳數 2 至 10 的羧醯氯化物為特佳。具體而言，例示較佳醯氯化物時，可舉出乙醯氯、丙醯氯、丁醯氯、三甲基乙醯氯、己醯氯、苯甲醯氯等。

【0099】 不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率係可依照(導入不具有自由基聚合性基的化合物之莫耳數)/(側鏈的全部 OH 基的莫耳數) $\times 100$  而算出。該改性比率係沒有特別限制。其中，考慮所得到的硬化物的產率、機械強度、光致變色特性等時，以前述不具有自由基聚合

性基的化合物所致之改性比率，係以設為大於 0 莫耳%且 99 莫耳%以下為佳，以設為 5 莫耳%以上且 90 莫耳%以下為較佳。

#### 【0100】

(較佳之改性比率)

在本發明所使用之(A)聚輪烷單體係如前述，以具有自由基聚合性基的化合物將前述側鏈的 OH 基改性 1 莫耳%以上且小於 100 莫耳%而成者。未被前述具有自由基聚合性基的化合物改性之前述側鏈的 OH 基係如前述，可直接為 OH 基，亦可被前述不具有自由基聚合性基的化合物改性。其中，對於所得到的硬化物之特性，以設為以下的改性比率為佳。

#### 【0101】

(提高機械強度且減低滲出時)

在所得到的硬化物，為了使機械強度設為較高者，減低在硬化物之滲出且維持較高的透明性，改性比率係如以下設定為佳。亦即，相對於前述聚輪烷化合物具有之側鏈的全部 OH 基 100 莫耳%，較佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為大於 70 莫耳%且 95 莫耳%以下，

以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 0 莫耳%以上且小於 30 莫耳%，

殘留的 OH 基(未被改性的 OH 基)的比率為 0 莫耳%以上且小於 30 莫耳%，

進而，特佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 75 莫耳%以上且 95 莫耳%以下，

以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 0 莫耳%以上且 25 莫耳%以下，

殘留的 OH 基的比率為 0 莫耳%以上且 25 莫耳%以下。

【0102】 其中，考慮(A)聚輪烷單體本身的生產性時，相對於前述聚輪烷化合物具有之側鏈的全部 OH 基 100 莫耳%，特佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為大於 75 莫耳%且 95 莫耳%以下，

殘留的 OH 基的比率為 5 莫耳%以上且小於 25 莫耳%。又，此時，以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率係以 0 莫耳%為特佳。

【0103】 又，在上述調配比率，以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率、以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率、及殘留的 OH 基的比率之合計為 100 莫耳%。

【0104】

(提升產率，且提升光致變色特性時)

在所得到的硬化物，為了維持機械強度，進一步提升光致變色特性，減低在硬化物之滲出且維持較高的透明性，而且提高硬化物產率，改性比率係如以下設定為佳。亦即，相對於前述聚輪烷化合物所具有之側鏈的全部 OH



基 100 莫耳%，較佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 1 莫耳%以上且小於 40 莫耳%，

以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為大於 0 莫耳%且 65 莫耳%以下，

殘留的 OH 基的比率為 0 莫耳%以上且 60 莫耳%以下，更佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 5 莫耳%以上且 38 莫耳%以下，

以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 2 莫耳%以上且 65 莫耳%以下，

殘留的 OH 基的比率為 0 莫耳%以上且 60 莫耳%以下。

**【0105】** 特佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 5 莫耳%以上且 35 莫耳%以下，

以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 5 莫耳%以上且 65 莫耳%以下，

殘留的 OH 基的比率為 5 莫耳%以上且 60 莫耳%以下。

**【0106】** 又，在上述調配比率中，以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率、以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率、及殘留的 OH 基的比率之合計為 100 莫耳%。

**【0107】**

(新穎的聚輪烷單體)

在本發明所使用的(A)聚輪烷單體之中，下述顯示之改性比率的聚輪烷單體本身為新穎化合物。亦即，

一種聚輪烷單體，其係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有OH基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，使該側鏈的OH基改性而成者，

以具有自由基聚合性基的化合物將該側鏈的OH基之1莫耳%以上且小於100莫耳%改性，

該側鏈的OH基的1莫耳%以上且小於100莫耳%被具有自由基聚合性基的化合物改性，

該側鏈的OH基的大於0莫耳%且99莫耳%以下被不具有自由基聚合性基之化合物改性，且

該側鏈的OH基的殘留比率(殘留的OH基的比率)為0莫耳%以上且60莫耳%以下。該新穎的聚輪烷單體係前述(A)聚輪烷單體之下位概念的化合物。亦即，該新穎的聚輪烷單體，其特徵在於被具有自由基聚合性基的化合物及不具有自由基聚合性基的化合物之雙方改性。此種新穎的聚輪烷單體，係能夠提升所得到的硬化物之機械強度且能夠提升與其它成分的相溶性。

**【0108】** 為使該效果進一步發揮，較佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為5莫耳%以上且38莫耳%以下，

以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為2莫耳%以上且65莫耳%以下，

殘留的 OH 基之比率為 0 莫耳%以上且 60 莫耳%以下。

更佳是設為

以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 5 莫耳%以上且 35 莫耳%以下，

以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率為 5 莫耳%以上且 65 莫耳%以下，

殘留的 OH 基的比率為 5 莫耳%以上且 60 莫耳%以下。

【0109】 特別是為了進一步提高與其它成分的相溶性，較佳係

該側鏈的 OH 基的 5 莫耳%以上且 35 莫耳%以下被具有自由基聚合性基的化合物改性，

該側鏈的 OH 基的 25 莫耳%以上且 60 莫耳%以下被不具有自由基聚合性基的化合物改性，且

該側鏈的 OH 基的殘留比率為 5 莫耳%以上且 40 莫耳%以下。

【0110】 又，在上述調配比率，以前述具有自由基聚合性基的化合物之改性比率、以前述不具有自由基聚合性基的化合物之改性比率、及側鏈的 OH 基的殘留比率之合計為 100 莫耳%。

【0111】

(較佳的(A)聚輪烷單體的結構/分子量)

在本發明中，能夠適合使用的(A)聚輪烷單體，較佳是在上述各成分之中，以金剛烷基鍵結在兩端之聚乙二醇設為軸分子，且設為具有  $\alpha$ -環糊精環之環狀分子，進而，以

具有自由基聚合性基的化合物將聚輪烷化合物的側鏈的 OH 基改性而成者，其中該聚輪烷化合物係藉由聚己內酯而將側鏈(末端為 OH 基)導入至該環。

【0112】 又，以前述具有自由基聚合性基的化合物、及按照必要而使用之前述不具有自由基聚合性基的化合物改性而成之(A)聚輪烷單體的重量平均分子量  $M_w$ ，係以在 100,000 至 1,000,000 的範圍為佳。藉由該(A)聚輪烷單體的重量平均分子量  $M_w$  為該範圍，與其它成分的相溶性提升且能夠進一步提升硬化物的透明性。考慮與其它成分的相溶性、硬化物的透明性等時，該(A)聚輪烷單體的重量平均分子量  $M_w$ ，係以在 150,000 至 800,000 的範圍為較佳，以在 150,000 至 650,000 的範圍為更佳，以在 150,000 至 500,000 的範圍為特佳。又，該重量平均分子量  $M_w$  係以下述的實施例記載的 GPC 測定方法所測得的值。

【0113】 作為在本發明所使用的(A)聚輪烷單體的製造方法，係沒有特別限定。作為前述(A)聚輪烷單體的製造方法，例如可舉出藉由使前述聚輪烷化合物、與前述具有自由基聚合性基的化合物反應(將側鏈的 OH 基改性)，而得到(A)聚輪烷單體之方法(方法 1)；藉由使前述聚輪烷化合物、與前述具有自由基聚合性基的化合物反應(將側鏈的 OH 基改性)，然後，使其與前述不具有自由基聚合性基的化合物反應(將側鏈的 OH 基改性)，而得到(A)聚輪烷單體之方法(方法 2)；藉由使前述聚輪烷化合物、與前述不具有自由基聚合性基的化合物反應(將側鏈的 OH 基改性)，然

後，使其與前述具有自由基聚合性基的化合物反應(將側鏈的 OH 基改性)，而得到(A)聚輪烷單體之方法(方法 3)；及藉由使前述聚輪烷化合物、前述具有自由基聚合性基的化合物、及前述不具有自由基聚合性基的化合物反應(將側鏈的 OH 基改性)，而得到(A)聚輪烷單體之方法(方法 4)。

**【0114】**

(B)光致變色化合物；

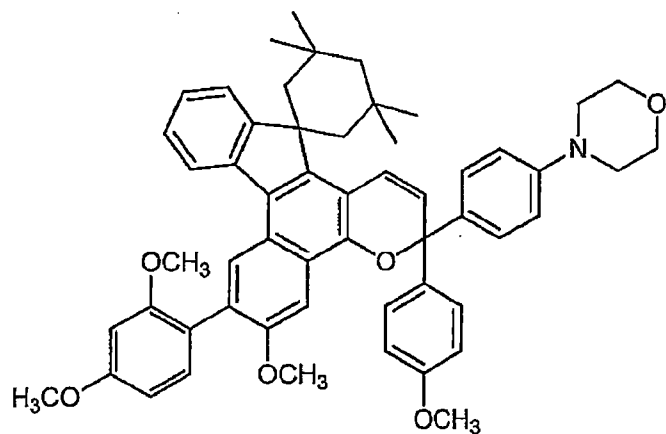
作為顯示光致變色性之光致變色化合物(以下，亦有時簡稱為「(B)成分」)，係能夠使用其本身為眾所周知者，該等係能夠單獨使用 1 種，亦能夠併用 2 種以上。

**【0115】** 作為此種光致變色化合物之代表性者，係已揭示在俘精酸酐化合物、色烯化合物及螺吡啶化合物，例如在特開平 2-28154 號公報、特開昭 62-288830 號公報、WO94/22850 號、WO96/14596 號等許多文獻。

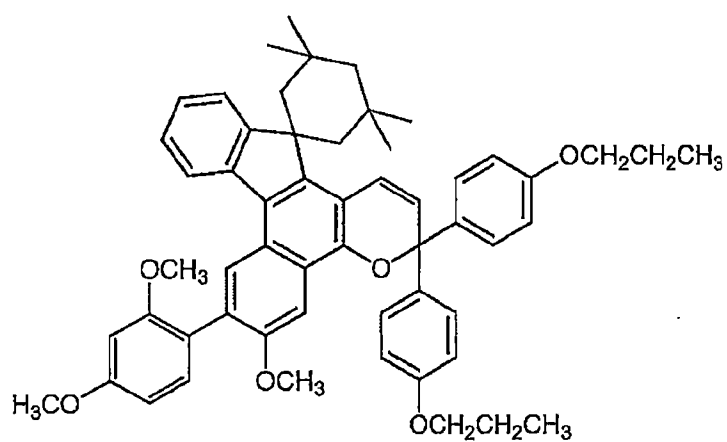
**【0116】** 在本發明，眾所周知的光致變色化合物之中，從發色濃度、初期著色性、耐久性、褪色速度等光致變色性的觀點而言，係以使用具有茚并[2,1-f]萘并[1,2-b]吡喃骨架之色烯化合物為較佳，特別是分子量為 540 以上的色烯化合物，因為具有特別優異的發色濃度及褪色速度，所以能夠適合使用。

**【0117】** 以下顯示之色烯化合物，係在本發明特別適合使用之色烯化合物的例子。

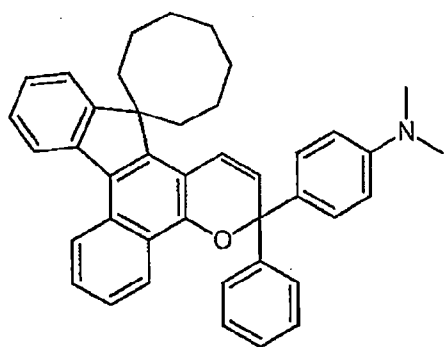
**【0118】**



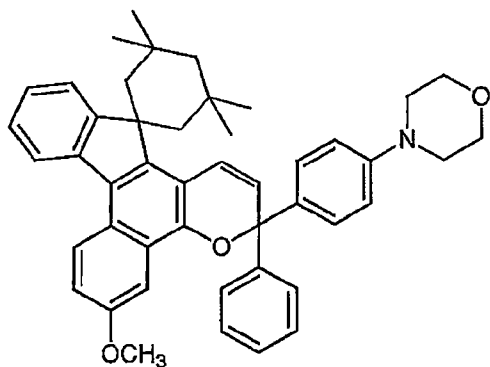
【0119】



【0120】



【0121】



(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體

本發明的光致變色硬化性組成物係含有前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體(以下，亦有時簡稱為(C)聚合性單體、或(C)成分)。

【0122】 作為前述(C)聚合性單體，係沒有特別限制，能夠使用眾所周知者。其中，以含有在分子內具有 2 個以上的(甲基)丙烯酸酯基之多官能(甲基)丙烯酸酯單體為佳。又，以含有在分子內具有 2 個(甲基)丙烯酸酯基之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體(以下，亦有時簡稱為「(C1)2 官能(甲基)丙烯酸酯單體」、或(C1)成分)、及在分子內具有 3 個以上該(甲基)丙烯酸酯基之多官能(甲基)丙烯酸酯單體(以下，亦有時簡稱為「(C2)多官能(甲基)丙烯酸酯單體」、或(C2)成分)為佳。又，亦能夠含有具有 1 個(甲基)丙烯酸酯基之單官能(甲基)丙烯酸酯單體(以下，亦有時簡稱為(C3)單官能(甲基)丙烯酸酯單體、或(C3)成分)。針對該等(C)聚合性單體進行說明。

【0123】

(C1)2 官能(甲基)丙烯酸酯單體；

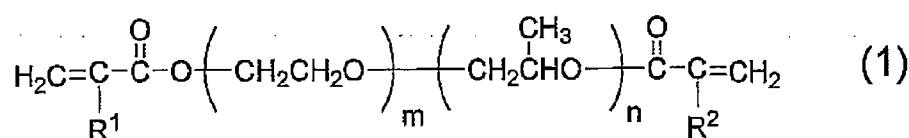
本發明的光致變色硬化性組成物，係以含有(C1)在分

子內具有 2 個(甲基)丙烯酸酯基之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體為佳。以下，顯示其具體例。具體而言，係下述式(1)、(2)及(3)顯示之化合物。以下，亦有時將下述式(1)表示之化合物僅簡稱為(C1-1)成分，以下，亦有時將下述式(2)表示之化合物僅簡稱為(C1-2)成分，以下，亦有時將下述式(3)表示之化合物僅簡稱為(C1-3)成分。此外，針對具有胺甲酸酯鍵之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體(以下，亦有時僅簡稱為(C1-4)成分)、及未符合前述(C1-1)成分、前述(C1-2)成分、前述(C1-3)成分、及前述(C1-4)成分之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體(以下，亦有時僅簡稱為(C1-5)成分)進行說明。

【0124】

(C1-1)下述式(1)表示之化合物

【0125】



式中， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  係各自獨立地為氫原子、或甲基， $m$  及  $n$  係各自獨立地為 0 以上的整數，且  $m+n$  為 2 以上的整數。

【0126】 具體地例示上述式(1)表示之化合物時，係如以下。

二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、五乙二醇二甲基丙烯酸酯、五丙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙丙烯酸酯、三乙二

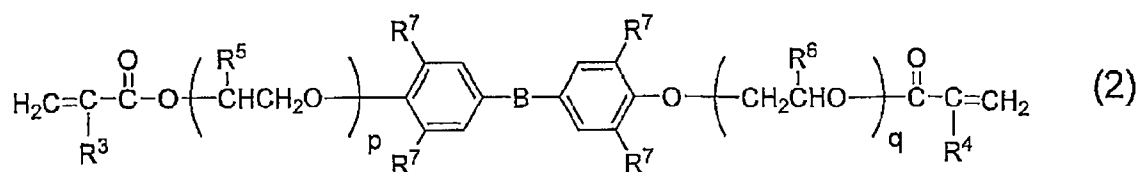


醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、五乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四丙二醇二丙烯酸酯、五丙二醇二丙烯酸酯、由聚丙二醇與聚乙二醇的混合物所構成之二甲基丙烯酸酯(具有聚乙烯為 2 個、聚丙烯為 2 個之重複單元)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量 330)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量 536)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量 736)、三丙二醇二甲基丙烯酸酯、四丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量 536)、聚乙二醇二丙烯酸酯(特別是平均分子量 258)、聚乙二醇二丙烯酸酯(特別是平均分子量 308)、聚乙二醇二丙烯酸酯(特別是平均分子量 508)、聚乙二醇二丙烯酸酯、(特別是平均分子量 708)、聚乙二醇甲基丙烯酸酯丙烯酸酯(特別是平均分子量 536)。

## 【0127】

(C1-2)下述式(2)表示之化合物

## 【0128】



式中， $\text{R}^3$  及  $\text{R}^4$  係各自獨立地為氫原子或甲基， $\text{R}^5$  及  $\text{R}^6$  係各自獨立地為氫原子或甲基， $\text{R}^7$  係各自獨立地為氫原子或鹵素原子， $\text{B}$  為  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$  的任一者， $p$  及  $q$  係各自為 1 以上的整數， $p+q$  係平均值為 2 以上且 30 以下。

【0129】 又，上述式(2)表示之聚合性單體，係通常以分子量不同的分子之混合物之形式得到。因此  $p$  及  $q$  係表示平均值。

【0130】 作為上述式(2)表示之化合物的具體例，例如能夠舉出以下的雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯。

【0131】

2,2-雙[4-甲基丙烯酸醯氧基/乙氧基)苯基]丙烷

( $p+q=2$ )、

2,2-雙[4-甲基丙烯酸醯氧基/二乙氧基)苯基]丙烷

( $p+q=4$ )、

2,2-雙[4-甲基丙烯酸醯氧基/聚乙氧基)苯基]丙烷

( $p+q=7$ )、

2,2-雙(3,5-二溴-4-甲基丙烯酸醯氧基乙氧基苯基)丙烷

( $p+q=2$ )、

2,2-雙(4-甲基丙烯酸醯氧基二丙氧基苯基)丙烷

( $p+q=4$ )、

2,2-雙[4-丙烯酸醯氧基/二乙氧基)苯基]丙烷

( $p+q=4$ )、

2,2-雙[4-丙烯酸醯氧基/聚乙氧基)苯基]丙烷

( $p+q=3$ )、

2,2-雙[4-丙烯酸醯氧基/聚乙氧基)苯基]丙烷

( $p+q=7$ )、

2,2-雙[4-甲基丙烯酸醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷

( $p+q=10$ )、

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷  
( $p+q=17$ )、

2,2-雙[4-甲基丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷  
( $p+q=30$ )、

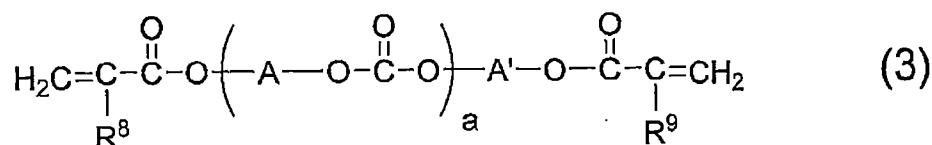
2,2-雙[4-丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷  
( $p+q=10$ )、

2,2-雙[4-丙烯醯氧基(聚乙氧基)苯基]丙烷  
( $p+q=20$ )。

**【0132】**

(C1-3)下述式(3)表示之化合物

**【0133】**



式中， $\text{R}^8$  及  $\text{R}^9$  係各自獨立地為氫原子或甲基， $a$  係平均值為 1 至 20 的數目， $\text{A}$  及  $\text{A}'$  係可互相相同，亦可不同，各自為碳數 2 至 15 的直鏈狀或分枝狀之伸烷基， $\text{A}$  為存在複數個時，複數個  $\text{A}$  可為相同的基，亦可為不同的基。

**【0134】** 上述式(3)表示之化合物，係能夠藉由使聚碳酸酯二醇與(甲基)丙烯酸反應來製造。

**【0135】** 在此，所使用的聚碳酸酯二醇，係能夠例示以下者。具體而言，能夠舉出藉由三亞甲二醇、四亞甲二醇、五亞甲二醇、六亞甲二醇、八亞甲二醇、九亞甲二醇等聚伸烷基二醇的光氯化所得到之聚碳酸酯二醇(具有 500 至 2,000 的數量平均分子量者)；

藉由 2 種以上的聚伸烷基二醇的混合物例如三亞甲二醇與四亞甲二醇的混合物、四亞甲二醇與六亞甲二醇的混合物、五亞甲二醇與六亞甲二醇的混合物、四亞甲二醇與八亞甲二醇的混合物、六亞甲二醇與八亞甲二醇的混合物等的光氯化所得到之聚碳酸酯二醇(數量平均分子量 500 至 2,000)；

藉由 1-甲基三亞甲二醇的光氯化所得到之聚碳酸酯二醇(數量平均分子量 500 至 2,000)。

**【0136】**

(C1-4)具有胺甲酸酯鍵之 2 官能(甲基)丙烯酸酯

(C1-4)成分係多元醇與聚異氰酸酯的反應物為代表性。在此，聚異氰酸酯係可舉例如六亞甲二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、離胺酸異氰酸酯、2,2,4-六亞甲二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯、異亞丙基雙-4-環己基異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、降莖烯二異氰酸酯或甲基環己烷二異氰酸酯。

**【0137】** 另一方面，多元醇係可舉出具有碳數 2 至 4 的環氧乙烷、環氧丙烷、環氧己烷的重複單元之聚伸烷基二醇、或聚己內酯二醇等的聚酯二醇。又，亦能夠例示聚碳酸酯二醇、聚丁二烯二醇、或新戊四醇、乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、1,8-壬二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-環己烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、甘油、三羥甲基丙烷等。

【0138】 又，亦能夠使用胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯單體等，其係以 2-羥基(甲基)丙烯酸酯使藉由該等聚異氰酸酯與多元醇之反應形成為胺甲酸酯預聚物者進一步反應而成之反應混合物；或使前述二異氰酸酯與 2-羥基(甲基)丙烯酸酯直接反應而成之反應混合物。

【0139】 作為 2 官能者係能夠舉出新中村化學工業(股)製的 U-2PPA(分子量 482)、UA-122P(分子量 1,100)、U-122P(分子量 1,100)、及 Daicel-UCB 公司製的 EB4858(分子量 454)。

【0140】  
(C1-5)其它 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體

作為(C1-5)成分，可舉出如在亦可具有取代基之伸烷基的兩末端具有(甲基)丙烯酸酯基之化合物。作為(C1-5)成分，係以具有碳數 6 至 20 的伸烷基者為佳。具體而言，可舉出 1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇二丙烯酸酯、1,10-癸烷二醇二甲基丙烯酸酯等。

【0141】 此外，作為(C-5)成分，能夠舉出如含有硫原子之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體。硫原子係構成分子鏈的一部分作為硫醚基者為佳。具體而言，可舉出雙(2-甲基丙烯醯氧基乙基硫乙基)硫醚、雙(甲基丙烯醯氧基乙基)硫醚、雙(丙烯醯氧基乙基)硫醚、1,2-雙(甲基丙烯醯氧基乙基)乙烷、1,2-雙(丙烯醯氧基乙基)乙烷、雙(2-甲基丙烯

醯氧基乙基硫乙基)硫醚、雙(2-丙烯醯氧基乙硫基乙基)硫醚、1,2-雙(甲基丙烯醯氧基乙基硫乙硫基)乙烷、1,2-雙(丙烯醯氧基乙硫基乙硫基)乙烷、1,2-雙(甲基丙烯醯氧基異丙硫基異丙基)硫醚、1,2-雙(丙烯醯氧基異丙硫基異丙基)硫醚。

【0142】 在以上的(C1-1)成分、(C1-2)成分、(C1-3)成分、(C1-4)成分、及(C1-5)成分，係能夠使用各成分之單獨成分，亦能夠使用前述已說明的複數種類者。使用複數種類者時，成為(C1)成分的基準之質量係複數種類者的合計量。

【0143】 其次，說明在(C2)分子內具有 3 個以上(甲基)丙烯酸酯基之多官能(甲基)丙烯酸酯單體。

【0144】

(C2)多官能(甲基)丙烯酸酯單體

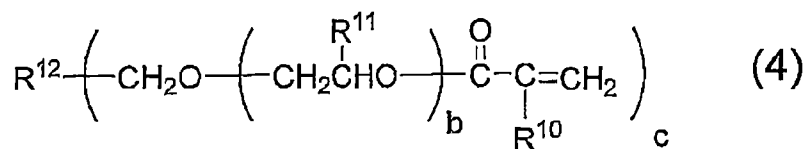
作為(C2)成分，可舉出下述式(4)顯示之化合物(以下，亦有時僅稱為(C2-1)成分)、具有胺甲酸酯鍵之多官能(甲基)丙烯酸酯單體(以下，亦有時僅稱為(C2-2)成分)、以及未符合前述(C2-1)成分及前述(C2-2)成分之多官能(甲基)丙烯酸酯單體(以下，亦有時僅稱為(C2-3)成分)。

【0145】

(C2-1)下述式(4)表示之化合物

作為多官能(甲基)丙烯酸酯單體，可舉出下述式(4)表示之化合物。

【0146】



式中， $R^{10}$  係各自獨立地為氫原子或甲基， $R^{11}$  係各自獨立地為氫原子或碳數 1 至 2 的烷基， $R^{12}$  係碳數 1 至 10 之 3 至 6 價的有機基， $b$  係平均值為 0 至 3 的數目， $c$  為 3 至 6 的數目。

【0147】 作為  $R^{11}$  表示之碳數 1 至 2 的烷基，係以甲基為佳。作為  $R^{12}$  表示之有機基，可舉出含有由多元醇所衍生的基、3 至 6 價的烴基、3 至 6 價的胺甲酸酯鍵之有機基。

【0148】 具體地顯示上述式(4)表示的化合物時，係如以下。三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三甲基丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三乙二醇三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三乙二醇三丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯。

【0149】

(C2-2)具有胺甲酸酯鍵之多官能(甲基)丙烯酸酯單體

(C2-2)成分係使在(C1-4)成分已說明的聚異氰酸酯化合物與多元醇化合物反應而得到者，且在分子中具有 3 個以上的(甲基)丙烯酸酯基之化合物。作為市售品，能夠舉出新中村化學工業(股)製的 U-4HA(分子量 596、官能基數 4)、U-6HA(分子量 1,019、官能基數 6)、U-6LPA(分子量

818、官能基數 6)、U-15HA(分子量 2,300、官能基數 15)。

**【0150】**

(C2-3)多官能(甲基)丙烯酸酯單體

作為(C2-3)成分，係以(甲基)丙烯酸酯基改性聚酯化合物的末端而成之化合物。可依照成為原料的聚酯化合物之分子量和(甲基)丙烯酸酯基的改性量而使用市售的各種聚酯(甲基)丙烯酸酯化合物。具體而言，係能夠舉出 4 官能聚酯寡聚物(分子量 2,500 至 3,500、Daicel-UCB 公司、EB80 等)、6 官能聚酯寡聚物(分子量 6,000 至 8,000、Daicel-UCB 公司、EB450 等)、6 官能聚酯寡聚物(分子量 45,000 至 55,000、Daicel-UCB 公司、EB1830 等)、4 官能聚酯寡聚物(特別是分子量 10,000 之第一工業製藥公司、GX8488B 等)等。

**【0151】** 藉由使用以上所例示的(C2)成分((C2-1)成分、(C2-2)成分、(C2-3)成分)，可藉由聚合提高交聯密度且提高所得到的硬化物之表面硬度。因而，特別是以塗佈法所得到的光致變色硬化物(積層體)之情況，係以含有(C2)成分為佳。特別是(C2)成分之中，係以使用(C2-1)成分為佳。

**【0152】** 以上的(C2-1)成分、(C2-2)成分、及(C2-3)成分，亦可使用在各成分中之單獨成分，亦能夠使用在前述已說明的複數種類者。使用複數種類者時，成為(C2)成分的基準之質量，係複數種類者的合計量。

**【0153】** 其次，說明有關(C3)具有 1 個(甲基)丙烯酸



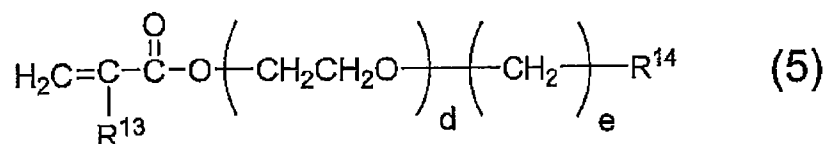
酯基之單官能(甲基)丙烯酸酯單體。

【0154】

(C3)單官能(甲基)丙烯酸酯單體

作為(C3)成分，例如可舉出下述式(5)表示之化合物。

【0155】



式中， $\text{R}^{13}$  係各自獨立地為氫原子或甲基， $\text{R}^{14}$  為氫原子、甲基二甲氧基矽基、三甲氧基矽基、或環氧丙基， $d$  為 0 至 10 的整數， $e$  為 0 至 20 的整數。

【0156】 具體地顯示上述式(5)表示之化合物時，係如以下。甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量 293)、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(特別是平均分子量 468)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯(特別是平均分子量 218)、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、(特別是平均分子量 454)、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯、 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、環氧丙基甲基丙烯酸酯。

【0157】

(C)成分中之各成分的調配比率

(C)聚合性單體係以含有前述(C1)成分、前述(C2)成分、及按照必要之前述(C3)成分為佳。將前述(C)成分的總量設為 100 質量%時，各成分係考慮所得到的光致變色硬

化物之硬度、機械特性、生產性、以及發色濃度、及褪色速度之光致變色特性時，

以設為前述(C1)成分 30 至 80 質量%、前述(C2)成分 10 至 55 質量%、前述(C3)成分 0 至 20 質量%為佳，

以設為前述(C1)成分 30 至 80 質量%、前述(C2)成分 10 至 50 質量%、前述(C3)成分 0 至 20 質量%為較佳，

以設為前述(C1)成分 35 至 70 質量%、前述(C2)成分 20 至 50 質量%、前述(C3)成分 1 至 15 質量%為更佳，

以設為前述(C1)成分 40 至 70 質量%、前述(C2)成分 25 至 50 質量%、前述(C3)成分 1 至 10 質量%為特佳。

【0158】 本發明的光致變色硬化性組成物係將以上的(A)成分、(B)成分、及(C)成分設為必要成分。該光致變色硬化性組成物係亦能夠含有下述顯示之眾所周知的添加成分等。

#### 【0159】

(聚合起始劑)

聚合起始劑係有熱聚合起始劑及光聚合起始劑，其具體例係如以下。

【0160】 作為熱聚合起始劑，可舉出過氧化二醯；過氧化苯甲醯、對氯過氧化苯甲醯、過氧化癸醯、過氧化月桂醯、過氧化乙醯、過氧酯(peroxyester)；第三丁基過氧化-2-乙基己酸酯、過氧化新癸酸第三丁酯、過氧化新癸酸異丙苯酯、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化碳酸酯(percarbonate)；過氧化二碳酸二異丙酯、過氧化二碳酸二

第二丁酯、偶氮化合物；偶氮雙異丁腈等。

【0161】 作為光聚合起始劑，可舉出苯乙酮系化合物；1-苯基-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、 $\alpha$ -二羰基系化合物；1,2-二苯基乙二酮、乙醛酸甲基苯酯、醯基氧化膦系化合物；2,6-二甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦酸甲酯、2,6-二氯苯甲醯基二苯基氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基氧化膦。

【0162】 又，使用光聚合起始劑時，亦能夠併用 3 級胺等眾所周知的聚合硬化促進助劑。

【0163】

(其它調配成分)

本發明的光致變色硬化性組成物，係在不損害本發明的效果之範圍，亦能夠按照必要而調配其本身眾所周知的各種配合劑例如紫外線吸收劑、紅外線吸收劑、紫外線安定劑、抗氧化劑、著色防止劑、抗靜電劑、螢光染料、染料、顏料、香料等的各種安定劑、添加劑、溶劑、調平劑。

【0164】 其中，使用紫外線安定劑時，因為能夠提升光致變色化合物的耐久性，故較佳。作為此種紫外線安定劑，已知受阻胺光安定劑、受阻酚抗氧化劑、硫系抗氧化劑等。特佳的紫外線安定劑係如以下。

【0165】 可舉出

·癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯

旭電化工業(股)製 AdekastabLA-52、LA-57、LA-62、  
LA-63、LA-67、LA-77、LA-82、LA-87、

·2,6-二-第三丁基-4-甲基-苯酚 伸乙基雙(氧伸乙基)雙  
[3-(5-第三丁基-4-羥基-間甲苯基)丙酸酯]

CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製的 IRGANOX  
1010、1035、1075、1098、1135、1141、1222、1330、1425、  
1520、259、3114、3790、5057、565、254。

【0166】 此種紫外線安定劑的使用量，只要不損害  
本發明的效果，無特別限制，通常相對於(A)成分與(C)成  
分的合計量 100 質量份為 0.001 至 10 質量份，特別是在  
0.01 至 1 質量份的範圍。特別是使用受阻胺光安定劑時，  
依照光致變色化合物的種類而在耐久性的提升效果上有差  
異之結果，為免調整後的發色色調產生顏色偏移，(B)成分  
每 1 莫耳為 0.5 至 30 莫耳，較佳為 1 至 20 莫耳，更佳為  
2 至 15 莫耳的量為佳。

#### 【0167】

<(Z)光致變色硬化性組成物的較佳組成>

在將上述的(A)聚輪烷單體、(B)光致變色化合物、(C)  
聚合性單體設為必要成分之本發明的光致變色硬化性組成  
物中，將(A)成分與(C)成分的合計量設為 100 質量份時，  
以 0.0001 至 10 質量份的量調配(B)成分為佳，以 0.001 至  
10 質量份的量調配為較佳，以 0.01 至 10 質量份的量調配  
為更佳。亦即，光致變色化合物的使用量太少時，良好的  
光致變色性之顯現變困難，其使用量過多時，由於增黏等

致使該光致變色組成物的操作變困難，有所希望的方式而使光致變色性顯現變困難之虞。

【0168】 又，為了抑制光致變色硬化性組成物的黏度上升，且使以(A)聚輪烷單體提升光致變色性之效果有效地發揮，(A)聚輪烷單體的使用量係以設為以下的調配量為佳，亦即，將(A)成分與(C)成分的合計量設為 100 質量份時，(A)成分係以設為 0.1 至 50 質量份為佳，以設為 0.5 至 20 質量份為更佳，以設為 0.1 至 10 質量份為特佳。

#### 【0169】

<光致變色硬化性組成物的使用>

本發明的光致變色硬化性組成物，係例如藉由將各成分混煉而調製光致變色硬化性組成物，且使其聚合硬化來製造光致變色硬化物為佳。而且，藉由該硬化物使光致變色性顯現為佳。

【0170】 用以製造光致變色硬化物之聚合硬化，係能夠藉由照射紫外線、 $\alpha$ 射線、 $\beta$ 射線、 $\gamma$ 射線等的活性能量線、熱、或兩者之併用，且藉由自由基聚合反應來進行。亦即，按照聚合性單體、聚合硬化促進劑之種類及所形成的光致變色硬化物之形態，而採用適當的聚合手段即可。藉由塗佈法使本發明的光致變色硬化性組成物形成硬化物時，從能夠得到均勻的膜厚之理由，以採用光聚合為佳。

【0171】 在使本發明的光致變色硬化性組成物光聚合時，聚合條件之中，特別是 UV 強度對所得到的光致變色硬化物的性狀造成影響。該照度條件係因為受到光聚合

起始劑的種類、量、聚合性單體的種類影響，所以無法一概地限定，但通常以 365nm 的波長且 50 至 500mW/cm<sup>2</sup> 的 UV 光進行光照射 0.5 至 5 分鐘的時間之方式選擇條件為佳。

【0172】 藉由層積法而使光致變色性顯現時，係能夠使用光致變色硬化性組成物作為塗佈液，藉由旋轉塗佈、浸漬等將該塗佈液塗佈在透鏡基材等的光學基材表面，然後，藉由在氮等的惰性氣體中照射 UV、加熱等進行聚合硬化，而在光學基材表面形成由光致變色硬化物所構成之光致變色層(塗佈法)。

【0173】 藉由如上述的層積法(塗佈法)而在光學基材之表面形成光致變色層時，藉由預先對光學基材表面，以鹼溶液、酸溶液等進行化學處理、以電暈放電、電漿放電、研磨等進行物理處理，亦能夠提高光致變色層與光學基材之密著性。當然，亦能夠預先在光學基材表面設置透明的接著樹脂層。

【0174】 上述之本發明的光致變色硬化性組成物，係能夠使發色濃度、褪色速度等優異的光致變色性顯現，而且，不會使機械強度等的特性減低，而能夠有效地利用在製造經賦予光致變色性之光學基材例如光致變色透鏡。又，前述係說明有關塗佈法，但是，本發明的光致變色硬化性組成物亦能夠藉由澆鑄聚合來製造光致變色硬化物。

【0175】 又，藉由本發明的光致變色硬化性組成物所形成的光致變色層和光致變色硬化物，亦能夠按照其用

途而施予使用分散染料等的染料之染色；使用以矽烷偶合劑、矽、鋯、銻、鋁、錫、鎢等的溶膠作為主成分之硬塗劑而製造硬塗膜；以蒸鍍  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等的金屬氧化物形成薄膜；以塗佈有機高分子之薄膜施予抗反射處理、抗靜電處理等的後加工。

[實施例]

【0176】 其次，使用實施例及比較例而詳細地說明本發明，但是本發明係不限定於本實施例。首先，說明在本發明所使用的測定裝置、及各成分的製造方法等。

【0177】

(分子量測定；凝膠滲透層析法(GPC 測定))

GPC 的測定係使用液體層析儀裝置(日本 Waters 公司製)作為裝置。管柱係按照分析之試樣的分子量而適當地使用昭和電工股份公司製 Shodex GPC KF-802(排除界限分子量：5,000)、KF802.5(排除界限分子量：20,000)、KF-803(排除界限分子量：70,000)、KF-804(排除界限分子量：400,000)、KF-805(排除界限分子量：2,000,000)。又，使用二甲基甲醯胺(DMF)作為展開液，以流速 1ml/min、溫度 40℃ 的條件下進行測定。在標準試料使用聚苯乙烯且藉由比較換算求取重量平均分子量。又，檢測器係使用差示折射率計。

【0178】

<具有聚合性官能基導入側鏈之聚輪烷單體(A)的合成>

製造例

### (1-1) PEG-COOH 的調製：

作為軸分子形成用聚合物，係準備分子量 35,000 的直鏈狀聚乙二醇(PEG)。

#### 【0179】 準備下述配方：

PEG 10g、TEMPO(2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基)100mg、溴化鈉 1g，使各成分溶解在水 100mL。將市售的次氯酸鈉水溶液(有效氯濃度 5%)5mL 添加在該溶液，且在室溫攪拌 10 分鐘。隨後，在最大 5mL 為止的範圍添加乙醇而使反應結束。然後，使用 50mL 的二氯甲烷進行萃取後，將二氯甲烷餾去，使其溶解在 250mL 的乙醇後，以 12 小時使其在 -4°C 的溫度再沈澱，將 PEG-COOH 回收、乾燥。

#### 【0180】

### (1-2) 聚輪烷的調製：

將上述所調製的 PEG-COOH 3g 及  $\alpha$ -環糊精( $\alpha$ -CD)12g，使各自溶解在 70°C 的溫水 50mL，將所得到的各溶液進行混合且充分地振動混合。然後，將該混合溶液在 4°C 的溫度使其再沈澱 12 小時，將所析出的包接錯合物凍結乾燥而回收。隨後，在室溫使金剛烷胺 0.13g 溶解在二甲基甲醯胺(DMF)50m 之後，添加上述的包接錯合物並迅速充分地振動混合。接著，進一步添加將 BOP 試藥(苯并三唑-1-基-氧基-參(二甲胺基)磷六氟磷酸酯)0.38g 溶解在 DMF 而成的溶液並充分地振動混合。進一步可添加使二異丙基乙胺 0.14ml 溶解在 DMF 而成之溶液，並充分地



振動混合而得到漿料狀試藥。

【0181】 將上述所得到的漿料狀試藥在 4°C 靜置 12 小時。隨後，添加 DMF/甲醇混合溶劑(體積比 1/1)50ml，且混合，進行離心分離而將上部澄清液捨棄。進而，以上述 DMF/甲醇混合溶液進行洗淨後，使用甲醇進行洗淨、離心分離而得到沈澱物。以真空乾燥使所得到的沈澱物乾燥後，使其溶解在 50mL 的 DMSO，將所得到的透明溶液滴入至 700mL 的水中而使聚輪烷析出。藉由離心分離將所析出的聚輪烷回收且使其真空乾燥。進而，溶解在 DMSO 且在水中進行析出、回收、乾燥，得到純化聚輪烷。此時之  $\alpha$ -CD 的包接量為 0.25。

【0182】 在此，包接量係將聚輪烷溶解在 DMSO- $d_6$ ，且藉由  $^1\text{H-NMR}$  測定裝置(日本電子製 JNM-LA500)測定且依照以下的方法算出。

【0183】 在此，X,Y 及  $X/(Y-X)$  係表示以下的意義。

X：源自 4 至 6ppm 的環糊精的羥基之質子的積分值。

Y：源自 3 至 4ppm 的環糊精及 PEG 的亞甲基鏈之質子的積分值。

【0184】  $X/(Y-X)$ ：環糊精對 PEG 之質子比

首先，預先算出理論上最大包接量 1 時的  $X/(Y-X)$ ，藉由比較該值與從實際化合物的分析值所算出的  $X/(Y-X)$ ，算出包接量。

【0185】

(1-3)將側鏈導入至聚輪烷；

將上述被純化後的聚輪烷 500mg 溶解在 1mol/L 的 NaOH 水溶液 50mL，添加環氧丙烷 3.83g(66mmol)且在氫氣環境下於室溫攪拌 12 小時。其次，使用 1mol/L 的 HCl 水溶液以 pH 成為 7 至 8 的方式將上述的聚輪烷溶液中和，以透析管進行透析後，凍結乾燥，得到羥丙基化聚輪烷。所得到的羥丙基化聚輪烷，係以  $^1\text{H-NMR}$  及 GPC 進行鑑定，確認出具有所希望的構造之羥丙基化聚輪烷。

【0186】 又，使用羥丙基之對環狀分子的 OH 基的改性度為 0.5，藉由 GPC 測定之重量平均分子量  $M_w$ : 180,000。

【0187】 將所得到的羥丙基化聚輪烷 5g，使其於 80 $^{\circ}\text{C}$  溶解在  $\epsilon$ -己內酯 22.5g 而調製混合液。邊使乾燥氮氣在該混合液吹氣邊於 110 $^{\circ}\text{C}$  攪半 1 小時後，添加 2-乙基己酸錫(II)的 50wt%二甲苯溶液 0.16g 且於 130 $^{\circ}\text{C}$  攪拌 6 小時。隨後，添加二甲苯而得到不揮發濃度為約 35 質量%之導入有側鏈之聚己內酯改性聚輪烷二甲苯溶液。

【0188】

(1-4)導入 OH 基的側鏈改性聚輪烷(符合 a1(以下，亦有簡稱為(a1)之情形)聚輪烷化合物)的調製：

藉由將上述所調製之聚己內酯改性聚輪烷二甲苯溶液滴入至己烷中，回收、乾燥，得到具有 OH 基作為側鏈的末端之側鏈改性聚輪烷(a1)。

該聚輪烷(a1)的物性係如以下。

側鏈的改性度：0.5(以%表示時為 50%)。

側鏈的分子量：平均為約 500。

聚輪烷重量平均分子量  $M_w(\text{GPC})$  : 700,000。

**【0189】**

<實施例 1>(2-1)導入丙烯酸酯基的側鏈改性聚輪烷單體 (A1(以下，亦有時簡稱為(A1)))的調製

使用上述製造例(1-4)所調製的聚己內酯改性聚輪烷 (a1)。將聚己內酯改性聚輪烷 (a1)10.0g 溶解在甲乙酮 50ml，添加二丁基羥基甲苯(聚合抑制劑)5mg 之後，滴入異氰酸 2-丙烯酸醯氧基乙酯 1.94g。添加作為觸媒之二月桂酸二丁基錫 10mg，於 70°C 攪拌 4 小時，得到在聚己內酯末端導入有丙烯酸酯基之聚輪烷的甲乙酮溶液。藉由將該溶液滴入至己烷中，將所析出的固體回收、乾燥，得到在側鏈導入有丙烯酸酯基作為自由基聚合性基之聚輪烷單體 (A1)。

**【0190】** 該導入丙烯酸酯基的側鏈改性聚輪烷單體 (A1)的物性係如以下。

側鏈的分子量：平均為約 600。

聚輪烷單體重量平均分子量  $M_w(\text{GPC})$  : 880,000。

丙烯酸酯基 改性率：85 莫耳%。

殘留的 OH 基的比率：15 莫耳%。

將所得到的(A1)聚輪烷單體之特性彙總在表 1。顯示前述(a1)聚輪烷化合物的特性作為參考。

**【0191】** 又，藉由  $^1\text{H-NMR}$  測定裝置(日本電子製 JNM-LA500)測定該(A1)的質子核磁共振光譜時，能夠觀測到下述特徵的尖峰。在  $\delta 2.3\text{ppm}$  附近源自鄰接聚己內酯結

構的羰基碳之亞甲基的尖峰、在 3.5ppm 附近源自鄰接胺甲酸酯基的氮原子之亞甲基的尖峰、鄰接聚己內酯結構的氧原子之亞甲基的尖峰、在  $\delta$ 4.0ppm 附近源自鄰接聚己內酯結構的氧原子之亞甲基的尖峰、在  $\delta$ 4.2ppm 附近源自鍵結在丙烯醯基之亞甲基的尖峰、及在  $\delta$ 5.8 至 6.5ppm 附近源自丙烯醯基的 3 個尖峰。

### 【0192】

<實施例 2>(2-2)導入丙烯酸酯基的側鏈改性聚輪烷單體 (A2(以下，亦有時簡稱為(A2)))的調製

作為軸分子形成用聚合物，係除了使用分子量 11,000 的直鏈狀聚乙二醇，且將在側鏈的導入所使用的  $\epsilon$ -己內酯的量變更成為 15.0g 以外，其餘係使用與製造例(1-1)至(1-4)同樣的方法準備聚己內酯改性聚輪烷(a2)。所得到的聚輪烷(a2)之物性係如以下。

$\alpha$ -CD 的包接量：0.25。

側鏈的改性度：0.5。

側鏈的分子量：平均為約 400。

聚輪烷重量平均分子量  $M_w$ (GPC)：180,000。

【0193】 除了使用所得到的聚己內酯改性聚輪烷(a2)10.0g，且使用異氰酸 2-丙烯醯氧基乙酯 0.83g 以外，其餘係藉由與實施例 1 的(2-1)同樣地調製，而得到在側鏈導入丙烯酸酯基作為聚合性官能基之聚輪烷(A2)。

【0194】 該導入丙烯酸酯基的側鏈改性聚輪烷單體(A2)之物性係如以下。

聚輪烷單體重量平均分子量  $M_w(\text{GPC})$  : 190,000。

丙烯酸酯基 改性率 : 35 莫耳%。

殘留的 OH 基之比率 : 65 莫耳%。

將所得到的(A2)聚輪烷單體之特性彙總在表 1。就比較例 1 而言，顯示前述(a2)聚輪烷化合物的特性。

【0195】 又，藉由  $^1\text{H-NMR}$  測定裝置(日本電子製 JNM-LA500)測定前述(A2)的質子核磁共振光譜，與實施例 1 的(A1)聚輪烷單體同樣地，在  $\delta 2.3\text{ppm}$  附近、 $\delta 3.5\text{ppm}$  附近、 $\delta 4.0\text{ppm}$  附近、 $\delta 4.2\text{ppm}$  附近及  $\delta 5.8$  至  $6.5\text{ppm}$  附近能夠觀測到特徵性的尖峰。

【0196】

<實施例 3>(2-3)導入甲基丙烯基的側鏈改性聚輪烷單體(A3(以下，亦有時簡稱為(A3)))的調製

除了使用在實施例 2 所調製的聚己內酯改性聚輪烷(a2)10.0g，及異氰酸 2-甲基丙烯酸酯氧基乙酯 1.85g 以外，其餘係與實施例 1 的(2-1)同樣地調製而得到在側鏈導入甲基丙烯酸酯基作為聚合性官能基之聚輪烷單體(A3)。

【0197】 該甲基導入丙烯酸酯基的側鏈改性聚輪烷單體(A3)的物性係如以下。

聚輪烷單體重量平均分子量  $M_w(\text{GPC})$  : 200,000。

甲基丙烯酸酯基 改性率 : 81 莫耳%。

殘留的 OH 基之比率 : 19 莫耳%。

將所得到的(A3)聚輪烷單體之特性彙總在表 1。

【0198】 又，藉由  $^1\text{H-NMR}$  測定裝置(日本電子製

JNM-LA500)測定前述(A3)的質子核磁共振光譜，與實施例 1 的(A1)聚輪烷單體同樣地，在  $\delta 2.3\text{ppm}$  附近、 $\delta 3.5\text{ppm}$  附近、 $\delta 4.0\text{ppm}$  附近、 $\delta 4.2\text{ppm}$  附近及  $\delta 5.8$  至  $6.5\text{ppm}$  附近能夠觀測到特徵性的尖峰。

**【0199】**

<實施例 4>(2-4)導入有丙烯基及丁基之側鏈改性聚輪烷(A4(以下，亦有時簡稱為(A4)))的調製

使用在實施例 2 所調製的聚己內酯改性聚輪烷(a2)10.0g，且使用異氰酸 2-丙烯醯氧基乙酯 0.83g 及異氰酸正丁酯 0.75g 以外，其餘係與實施例 1 的(2-1)同樣地調製而得到在側鏈導入丙烯基作為聚合性官能基，且在側鏈導入丁基作為不含有聚合性官能基之基的聚輪烷單體(A4)。

**【0200】** 該側鏈改性聚輪烷單體(A4)的物性係如下。

聚輪烷單體重量平均分子量  $M_w(\text{GPC})$ ：200,000。

丙烯酸酯基改性率：35 莫耳%。

丁基改性率：45 莫耳%。

OH 基的殘留比率：20 莫耳%。

將所得到的(A4)聚輪烷單體之特性彙總在表 1。

**【0201】** 又，藉由  $^1\text{H-NMR}$  測定裝置(日本電子製 JNM-LA500)測定前述(A4)的質子核磁共振光譜，與實施例 1 的(A1)聚輪烷單體同樣地，其餘係除了在  $\delta 2.3\text{ppm}$  附近、 $\delta 3.5\text{ppm}$  附近、 $\delta 4.0\text{ppm}$  附近、 $\delta 4.2\text{ppm}$  附近及  $\delta 5.8$  至

6.5ppm 附近之特徵性的尖峰以外，亦能夠觀測定在 83.0ppm 附近異氰酸正丁酯基反應所形成之源自鄰接胺甲酸酯基的氮原子之亞甲基的尖峰。

**【0202】**

<比較例 1>

將在實施例 2 所調製的聚己內酯改性聚輪烷(a2)作為比較例 1 的聚己內酯改性聚輪烷(a2)。

**【0203】** 該聚己內酯改性聚輪烷(a2)係未被具有自由基聚合性基的化合物改性，故相當於本說明書中之聚輪烷化合物。

**【0204】** 將聚己內酯改性聚輪烷(a2)的特性彙總在表 1。

**【0205】**

<比較例 2>

除了使用在實施例 2 所調製的聚己內酯改性聚輪烷(a2)10.0g，且使用異氰酸 2-丙烯醯氧基乙酯 2.60g 以外，其餘係藉由與實施例 1 的(2-1)同樣地調製，得到在側鏈導入丙烯基作為聚合性官能基之聚輪烷單體(a3)。

**【0206】** 該導入丙烯基的側鏈改性聚輪烷單體(a3)的物性係如以下。

**【0207】** 將聚輪烷單體(a3)的特性彙總在表 1。

【0208】 [表 1]

	(A) 聚輪流 單體	軸的 分子量	環狀分子	環狀分子 的包接數	環狀分子 的改性度	側鏈的 分子量	重量平均 分子量	聚合性基	非聚合性基	改性率 (莫耳%)
參考	a1	35,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	500	700,000	無	無	0%
實施例 1	A1	35,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	600	880,000	丙烯酸酯	無	85%
實施例 2	A2	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	400	190,000	丙烯酸酯	無	35%
實施例 3	A3	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	500	200,000	甲基丙烯酸酯	無	81%
實施例 4	A4	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	500	200,000	丙烯酸酯	丁基	35% (丙烯酸基) 45% (丁基)
比較例 1	a2	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	400	180,000	無	無	0%
比較例 2	a3	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	500	200,000	丙烯酸酯	無	100%

<實施例 5> 光致變色硬化性組成物(Z1(以下，亦有時簡稱



為(Z1)))的調製、及光致變色硬化物的製造/評價  
(光致變色硬化性組成物(Z1)的調製)

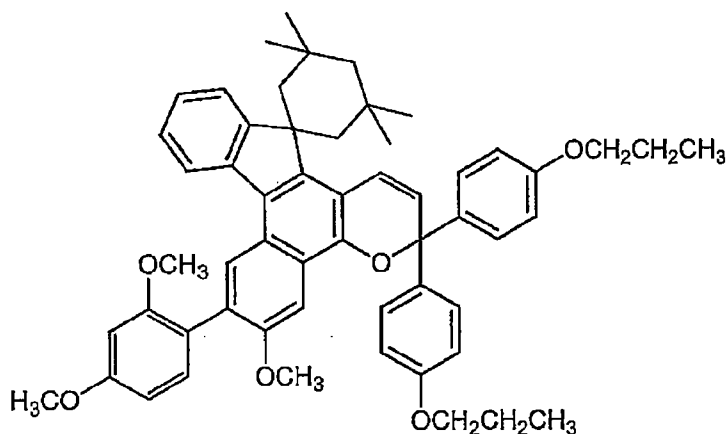
藉由下述配方，將各成分充分地混合，調製光致變色硬化性組成物(Z1)。

配方：

(A)成分；聚輪烷單體：(A1；在實施例 1 製造)5 質量份。

(B)成分；光致變色化合物：下述式表示之化合物 2 質量份。

【0209】



(C)聚合性單體

(C1-1)成分：

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(平均分子量 736)45 質量份。

(C1-1)成分：

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(平均分子量 536)7 質量份。

(C2-1)成分

三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯 40 質量份。

(C3)成分

$\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷 2 質量份。

環氧丙基甲基丙烯酸酯 1 質量份。

【0210】 其它的調配劑(添加劑)：

癸二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯(分子量 508)  
(安定劑)3 質量份。

伸乙基雙(氧伸乙基)雙[3-(5-第三丁基-4-羥基-間甲基)  
基)丙酸酯](CIBA SPECIALTY CHEMICALS 公司製、  
Irganox245)(安定劑)3 質量份。

苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化磷(商品名：  
Irgacure819、BASF 公司製)(聚合起始劑)0.3 質量份。

TORAY DOW CORNING 股份公司製 商品名；  
L7001(調平劑)0.1 質量份。

【0211】

(光致變色積層體(光致變色硬化物)的製造及評價)

使用前述光致變色硬化性組成物(Z1)，藉由層積法而  
得到光致變色積層體。將聚合方法顯示在以下。

【0212】 首先，準備中心厚度為 2mm 且折射率為  
1.60 的硫胺甲酸酯系塑膠透鏡作為光學基材。又，該硫胺  
甲酸酯系塑膠透鏡，係在事前使用 10%氫氧化鈉水溶液，  
於 50°C 進行鹼蝕刻 5 分鐘，隨後，以蒸餾水充分地實施洗  
淨。

【0213】 使用旋轉塗佈機(1H-DX2、MIKASA 製)，  
將濕氣硬化型底漆(製品名；TR-SC-P、(股)Tokuyama 製)  
以轉數 70rpm、15 秒、接著以 1000rpm、10 秒塗佈在上述

的塑膠透鏡表面。隨後，將上述所得到的光致變色組成物約 2g 以轉數 60rpm、40 秒、接著以 600rpm、10 至 20 秒進行旋轉塗佈以使光致變色塗佈層的膜厚成為 40 $\mu$ m。

【0214】 如此地在表面塗佈有塗佈劑之透鏡，在氮氣環境中使用輸出功率 200mW/cm<sup>2</sup> 的鹵化金屬燈照射光線 90 秒鐘，使塗膜硬化。隨後，進一步於 110 $^{\circ}$ C 加熱 1 小時而製造具有光致變色層之光致變色積層體。

【0215】 所得到的光致變色積層體，係具有最大吸收波長 582nm、發色濃度 0.88、褪色速度 42 秒的光致變色特性。又，該等光致變色性的評價係如以下進行。

【0216】 將所得到的光致變色積層體作為試料，再將(股)浜松 PHOTONICS 製的氙燈 L-2480(300W)SHL-100 透射 Aero mass filter(Corning 公司製)，隔著 Aero mass filter (Corning 公司製)而於 20 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C 以在聚合物(光致變色塗佈層)表面的射束強度為 365nm=2.4mW/cm<sup>2</sup>、245nm=24 $\mu$ W/cm<sup>2</sup> 照射 120 秒鐘使其發色，測定光致變色積層體的光致變色特性。使用以下的方法評價各光致變色特性、及維氏硬度等的膜物性，顯示在表 2。

·最大吸收波長( $\lambda_{max}$ ):

藉由(股)大塚電子工業製的分光光度計(瞬間多波道光偵測器 MCPD1000)所求取之發色後的最大吸收波長。該最大吸收波長係與發色時的色調相關。

·發色濃度 { $\epsilon(120)-\epsilon(0)$ } :

在前述最大吸收波長之 120 秒鐘光照射後的吸光度

{ $\epsilon(120)$ }與光照射前的吸光度  $\epsilon(0)$ 之差。可謂該值越高光致變色性越優異。

·褪色速度 [ $t_{1/2}(\text{sec.})$ ] :

光照射 120 秒鐘後，在停止光的照射時，在試料的前述最大吸收波長中之吸光度降低至 { $\epsilon(120)-\epsilon(0)$ } 的 1/2 為止所需要的時間。可謂此時間越短光致變色性越優異。

·維氏硬度

維氏硬度係使用附自動計量(讀取)裝置的硬度計(PMT-X7A、股份公司 Matsuzawa 製)而測定。具體而言，係在 10gf、30 秒下將維氏壓頭壓入試樣表面，且從壓痕得到維氏硬度。維氏硬度係成為在透鏡加工步驟是否產生傷痕之指標。作為標準之維氏硬度大於 4.5 時，不容易產生傷痕，4.5 以下時，容易產生傷痕。

·白濁

將成型後的光致變色積層體，在正交尼科耳下藉由目視進行白濁之評價。

1：作為製品為沒有問題之水準，無白濁、或幾乎無法觀看到。

2：作為製品為沒有問題之水準，但是有若干白濁。

3：作為製品為沒有問題之水準，但是白濁比 2 更強烈。

4：有白濁，且無法使用作為製品。

·龜裂率

在形成光致變色積層體(光致變色硬化物)時，算出在

光致變色層產生龜裂者之比率。以製造片數 20 片中產生龜裂之片數設為龜裂的產生比率(%)而進行評價。將結果彙總在表 2。

#### 【0217】

##### <實施例 6>

光致變色硬化性組成物(Z2(以下，亦有時簡稱為(Z2)))的調製

除了使用在實施例 2 所得到的聚輪烷單體(A2)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行而調製光致變色硬化性組成物(Z2)。

#### 【0218】

(光致變色積層體的製造及評價)

除了使用光致變色硬化性組成物(Z2)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行，而藉由層積法得到光致變色積層體，進行評價。將結果顯示在表 2。

#### 【0219】

##### <實施例 7>

光致變色硬化性組成物(Z3(以下，亦有時簡稱為(Z3)))的調製

除了使用在實施例 3 所得到的聚輪烷單體(A3)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行而調製光致變色硬化性組成物(Z3)。

#### 【0220】

(光致變色積層體的製造及評價)

除了使用光致變色硬化性組成物(Z3)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行，而藉由層積法得到光致變色積層體，進行評價。將結果顯示在表 2。

#### 【0221】

##### <實施例 8>

光致變色硬化性組成物(Z4(以下，亦有時簡稱為(Z4)))的調製

除了使用在實施例 4 所得到的聚輪烷單體(A4)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行而調製光致變色硬化性組成物(Z4)。

#### 【0222】

(光致變色積層體的製造及評價)

除了使用光致變色硬化性組成物(Z4)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行，而藉由層積法得到光致變色積層體，進行評價。將結果顯示在表 2。

#### 【0223】

##### <比較例 3>

除了直接使用在實施例 2 所調製的聚己內酯改性聚輪烷(a2)(比較例 1)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行而調製光致變色硬化性組成物(z1)，且與實施例 5 同樣地進行而藉由積層法得到光致變色積層體，進行評價。將結果顯示在表 2。

#### 【0224】

##### <比較例 4>

除了使用在比較例 2 所調製的前述聚輪烷單體(a3)以外，其餘係與實施例 5 同樣地進行而調製光致變色硬化性組成物(z2)，而與實施例 5 同樣地進行而藉由積層法得到光致變色積層體，進行評價。將結果顯示在表 2。

【0225】 [表 2]

	(A)聚輪烷單體	光致變色硬化性組成物	發色濃度	褪色速度	維氏硬度	白濁評價	龜裂率
實施例 5	A1	Z1	0.88	47sec	5.5	3	10%
實施例 6	A2	Z2	0.90	45sec	5.2	2	5%
實施例 7	A3	Z3	0.86	49sec	5.6	1	5%
實施例 8	A4	Z4	0.91	43sec	5.4	1	0%
比較例 3	a2	z1	0.92	42sec	4.8	4	10%
比較例 4	a3	z2	0.87	47sec	5.5	1	25%

從以上的實施例、比較例能夠清楚明白，使本發明的光致變色硬化性組成物聚合而得到的光致變色積層體，係具有光致變色特性為非常優異，且硬度較高、白濁較少，進而龜裂產生率亦較低之特徵。

【0226】 實施例 5 至 8 係相較於比較例 3，具有優異的光致變色特性且白濁較少，相較於比較例 4，龜裂產生率較低。

## 【0227】

<實施例 9>至<實施例 14>

## (A)聚輪烷單體的製造

在實施例 9，係除了使用分子量 20,000 的直鏈狀聚乙二醇作為軸分子形成用聚合物，且以丙烯酸酯基的改性比率(莫耳%)為 77%、以丙烯酸酯基改性後的側鏈分子量約 500、重量平均分子量成為 610,000 之方式使用  $\epsilon$ -己內酯、及異氰酸 2-丙烯酸醯氧基乙酯以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的操作，製造(A)聚輪烷單體(以下，有稱時稱為(A5))。

【0228】 在實施例 10，係除了使用分子量 20,000 的直鏈狀聚乙二醇作為軸分子形成用聚合物，且以丙烯酸酯基的改性比率(莫耳%)為 90%、以丙烯酸酯基改性後的側鏈分子量約 500、重量平均分子量成為 630,000 之方式使用  $\epsilon$ -己內酯、及異氰酸 2-丙烯酸醯氧基乙酯以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的操作，製造(A)聚輪烷單體(以下，有時稱為(A6))。

【0229】 在實施例 11，係除了使用分子量 11,000 的直鏈狀聚乙二醇作為軸分子形成用聚合物，且以丙烯酸酯基的改性比率(莫耳%)為 85%、以丙烯酸酯基改性後的側鏈分子量約 300、重量平均分子量成為 180,000 之方式使用  $\epsilon$ -己內酯、及異氰酸 2-丙烯酸醯氧基乙酯以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的操作，製造(A)聚輪烷單體(以下，有時稱為(A7))。

【0230】 在實施例 12，係除了使用分子量 11,000 的



直鏈狀聚乙二醇作為軸分子形成用聚合物，且以甲基丙烯酸酯基的改性比率(莫耳%)為 85%、以甲基丙烯酸酯基改性後的側鏈分子量約 300、重量平均分子量成為 180,000 之方式使用  $\epsilon$ -己內酯、及異氰酸 2-甲基丙烯酸醯氧基乙酯以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的操作，製造(A)聚輪烷單體(以下，有時稱為(A8))。

【0231】 在實施例 13，係除了使用分子量 11,000 的直鏈狀聚乙二醇作為軸分子形成用聚合物，且以丙烯酸酯基的改性比率(莫耳%)為 87%、以丙烯酸酯基改性後的側鏈分子量約 400、重量平均分子量成為 190,000 之方式使用  $\epsilon$ -己內酯、及異氰酸 2-丙烯酸醯氧基乙酯以外，係進行與實施例 1 同樣的操作，製造(A)聚輪烷單體(以下，有時稱為(A9))。

【0232】 在實施例 14，係除了使用分子量 11,000 的直鏈狀聚乙二醇作為軸分子形成用聚合物，且以丙烯酸酯基的改性比率(莫耳%)為 86%、以丙烯酸酯基改性後的側鏈分子量約 600、重量平均分子量成為 220,000 之方式使用  $\epsilon$ -己內酯、及異氰酸 2-丙烯酸醯氧基乙酯以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的操作，製造(A)聚輪烷單體(以下，有時稱為(A10))。

【0233】 將實施例 9 至 14 所製造的(A)聚輪烷單體之特性彙總在表 3。

【0234】 [表 3]

	(A)聚輪烷 單體	軸的 分子量	環狀分子	環狀分子 的包接數	環狀分子 的改性度	側鏈的 分子量	重量平均 分子量	聚合性基	非聚合性基	改性率 (莫耳%)
實施例 9	A5	20,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	500	610,000	丙烯酸酯	無	77%
實施例 10	A6	20,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	500	630,000	丙烯酸酯	無	90%
實施例 11	A7	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	300	180,000	丙烯酸酯	無	85%
實施例 12	A8	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	300	180,000	甲基丙烯酸酯	無	85%
實施例 13	A9	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	400	190,000	丙烯酸酯	無	87%
實施例 14	A10	11,000	$\alpha$ -環 糊精	0.25	0.5	600	220,000	丙烯酸酯	無	86%

&lt;實施例 15&gt;至&lt;實施例 27&gt;

光致變色硬化性組成物(Z5)至(Z17)的調製、及光致變色硬化物的製造/評價

將以下的各成分以表 4 表示的調配比率進行混合而準備光致變色硬化性組成物(Z5)至(Z17)。

【0235】 又，將在實施例 15 至 27 所得到的光致變色硬化性組成物各自作為光致變色硬化性組成物(Z5)至(Z17)。

【0236】 將所得到的光致變色硬化性組成物(Z5)至(Z17)進行與實施例 5 同樣的操作而製造光致變色硬化物，以與實施例 5 同樣的方法將該光致變色硬化物的評價顯示在表 5。又，在表 4，亦顯示實施例 5 至 8 的光致變色硬化性組成物(Z1)至(Z4)之調配比率。

【0237】 在光致變色硬化性組成物的調製所使用的成分係如以下。

【0238】

(A)聚輪烷單體

將實施例 1 至 4 所製造的聚輪烷單體各自設為 A1 至 A4，將實施例 9 至 14 所製造的聚輪烷單體各自設為 A5 至 A10。

【0239】

(B)光致變色化合物

使用在實施例 5 所使用的光致變色化合物。

【0240】

(C)聚合性單體；以如以下的略號顯示。

## 【0241】

(C1)成分(2官能(甲基)丙烯酸酯單體)

(C1-1)成分

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(平均分子量 536)；PEDM-1

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(平均分子量 736)；PEDM-2

聚乙二醇二丙烯酸酯(平均分子量 708)；PEDA-1

(C1-3)成分

聚碳酸酯二醇與丙烯酸的反應物(平均分子量 520)；

PCA

(C1-4)成分

Daicel-UCB 公司製 EB4858(分子量 454)；EB4858

(C2)成分(在分子內具有 3 個(甲基)丙烯酸酯基之 3 個以上之多官能(甲基)丙烯酸酯單體)

(C2-1)成分

三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯；TMPT

四羥甲基甲烷四丙烯酸酯；TMMT

(C3)成分(單官能(甲基)丙烯酸酯單體)

$\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷；MOPMS

環氧丙基甲基丙烯酸酯；GM

甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(平均分子量 468)；

MPEM

【0242】 [表 4]

	硬化性 組成物	(A)聚輪烷 單體 (質量份)	(B)光致 變色化合物 (質量份)	(C)成分		
				(C1)成分 (質量份)	(C2)成分 (質量份)	(C3)成分 (質量份)
實施例 5	Z1	A1 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 6	Z2	A2 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 7	Z3	A3 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 8	Z4	A4 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 15	Z5	A5 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 16	Z6	A6 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 17	Z7	A7 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 18	Z8	A8 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 19	Z9	A9 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 20	Z10	A10 5質量份	2質量份	PEDM-2; 45質量份 PEDM-1; 7質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 21	Z11	A9 3質量份	2質量份	PEDM-2; 64質量份	TMPT; 30質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 22	Z12	A9 3質量份	2質量份	PEDM-2; 47質量份 PEDA-1; 27質量份	TMPT; 20質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 23	Z13	A9 3質量份	2質量份	PEDM-2; 47質量份 EB4858; 17質量份	TMPT; 30質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 24	Z14	A9 3質量份	2質量份	PEDM-2; 44質量份	TMPT; 50質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 25	Z15	A9 3質量份	2質量份	PEDA-1; 49質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份 MPEM; 5質量份
實施例 26	Z16	A9 3質量份	2質量份	PEDM-2; 42質量份 PCA; 12質量份	TMPT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份
實施例 27	Z17	A9 3質量份	2質量份	PEDA-1; 54質量份	TMMT; 40質量份	MOPMS; 2質量份 GM; 1質量份

【0243】 [表 5]

	(A)聚輪烷 單體	光致變色 硬化性 組成物	發色 濃度	褪色 速度	維氏 硬度	白濁 評價	龜裂率
實施例 15	A5	Z5	0.87	48	5.4	1	5%
實施例 16	A6	Z6	0.87	48	5.4	1	5%
實施例 17	A7	Z7	0.88	47	5.3	1	0%
實施例 18	A8	Z8	0.86	50	5.6	1	5%
實施例 19	A9	Z9	0.87	47	5.4	1	5%
實施例 20	A10	Z10	0.87	48	5.5	1	5%
實施例 21	A9	Z11	0.93	41	4.3	1	0%
實施例 22	A9	Z12	0.94	39	3.8	1	5%
實施例 23	A9	Z13	0.85	50	6.2	1	0%
實施例 24	A9	Z14	0.82	58	7.9	1	15%
實施例 25	A9	Z15	0.90	44	4.9	1	10%
實施例 26	A9	Z16	0.88	48	6.1	1	0%
實施例 27	A9	Z17	0.89	44	4.4	1	0%

## 【符號說明】

## 【0244】

- 1 聚輪烷
- 2 軸分子
- 3 環狀分子
- 4 體積較大的末端基
- 5 側鏈

## 申請專利範圍

1. 一種光致變色硬化性組成物，係含有：

(A)聚輪烷單體，係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，

以具有自由基聚合性基的化合物將該側鏈的 OH 基改性而成者；

(B)光致變色化合物；及

(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體；其中，  
前述(A)聚輪烷單體中，相對於前述聚輪烷化合物所具有之側鏈的 OH 基 100 莫耳%，

該側鏈的 OH 基之大於 70 莫耳%且 95 莫耳%以下係以具有自由基聚合性基的化合物被改性，

該側鏈的 OH 基之 0 莫耳%以上且小於 30 莫耳%係以不具有自由基聚合性基的化合物被改性，而且

該側鏈的 OH 基的殘留比率為 0 莫耳%以上且小於 30 莫耳%；或者

該側鏈的 OH 基之 1 莫耳%以上且小於 40 莫耳%係以具有自由基聚合性基的化合物被改性，

該側鏈的 OH 基之大於 0 莫耳%且 65 莫耳%以下係以不具有自由基聚合性基的化合物被改性，而且

該側鏈的 OH 基的殘留比率為 0 莫耳%以上 60 莫耳%以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成物，其中在前述(A)聚輪烷單體中，前述自由基聚合性基為(甲基)丙烯酸酯基。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成物，其中在前述(A)聚輪烷單體中，該環狀分子為環糊精環。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成物，其中在前述(A)聚輪烷單體中，貫通前述環狀分子的環內之軸分子，係具備在兩端具有體積較大的基之鏈狀結構，該鏈狀結構部分係由聚乙二醇所形成，而且兩端體積較大的基為金剛烷基。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成物，其中在前述聚輪烷化合物中之具有 OH 基的側鏈，係源自內酯系化合物之側鏈。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成物，其中將前述(A)聚輪烷單體、與前述(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體之合計量設為 100 質量份時，含有 0.0001 至 10 質量份之前述(B)光致變色化合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成物，其中將前述(A)聚輪烷單體、與前述(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體之合計量設為 100 質量份時，係含有 0.1 至 50 質量份之前述(A)聚輪烷單體。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成



物，其中將前述(C)前述(A)聚輪烷單體以外的聚合性單體全體設為 100 質量%時，(C1)在分子內具有 2 個之(甲基)丙烯酸酯基之 2 官能(甲基)丙烯酸酯單體為 30 至 80 質量%，(C2)在分子內具有 3 個以上之(甲基)丙烯酸酯基之多官能(甲基)丙烯酸酯單體為 10 至 50 質量%，以及(C3)具有 1 個之(甲基)丙烯酸酯基之單官能(甲基)丙烯酸酯單體為 0 至 20 質量%。

9. 一種硬化物，係使申請專利範圍第 1 項所述之光致變色硬化性組成物硬化而得到者。

10. 一種光致變色積層體，係將申請專利範圍第 9 項所述之硬化物層積在光學基材上而得者。

11. 一種聚輪烷單體，係在具有由軸分子、及包接該軸分子之複數個環狀分子所構成之複合分子結構且將具有 OH 基的側鏈導入至該環狀分子而成之聚輪烷化合物中，將該側鏈的 OH 基改性而成之聚輪烷單體，

該側鏈的 OH 基之大於 70 莫耳%且 95 莫耳%以下係以具有自由基聚合性基的化合物被改性，

該側鏈的 OH 基之大於 0 莫耳%且小於 30 莫耳%係以不具有自由基聚合性基的化合物被改性，而且，

該側鏈的 OH 基的殘留比率為 0 莫耳%以上且小於 30 莫耳%；或者，

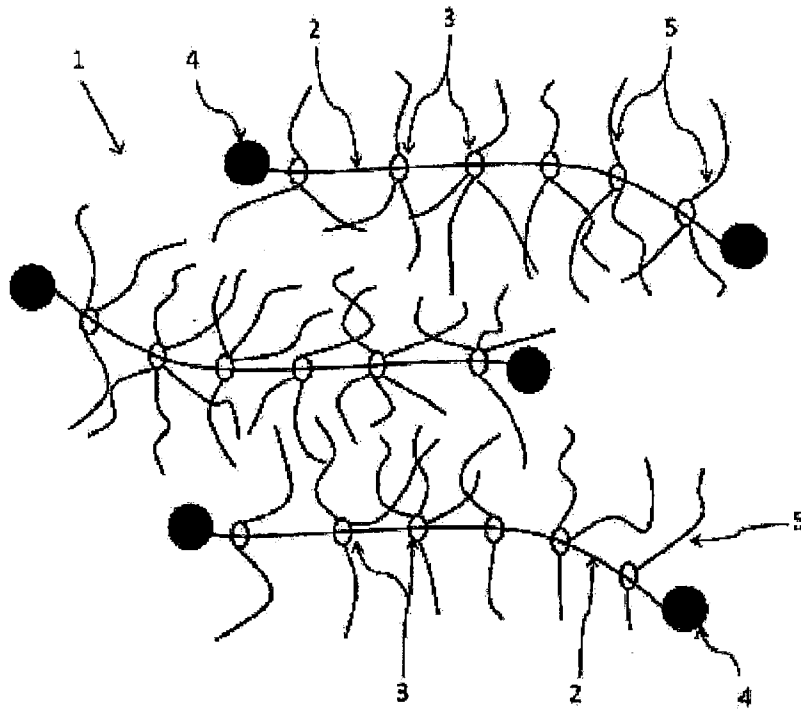
該側鏈的 OH 基之 1 莫耳%以上且小於 40 莫耳%係以具有自由基聚合性基的化合物被改性，

該側鏈的 OH 基之大於 0 莫耳%且 65 莫耳%以下

係以不具有自由基聚合性基的化合物被改性，而且

該側鏈的 OH 基的殘留比率為 0 莫耳%以上 60 莫耳%以下。

圖式



第1圖