(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월18일
(11) 등록번호 10-2421984
(24) 등록일자 2022년07월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 9/02 (2006.01) *C08F 290/14* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) *G02B 5/23* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 9/02 (2013.01)
C08F 290/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7002902
(22) 출원일자(국제) 2017년08월03일
심사청구일자 2020년03월05일
(85) 번역문제출일자 2019년01월29일
(65) 공개번호 10-2019-0035715
(43) 공개일자 2019년04월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/028189
(87) 국제공개번호 WO 2018/030257
국제공개일자 2018년02월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-157960 2016년08월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160083849 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 도꾸야마
일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1
(72) 발명자
이즈미 시노부
일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
오하라 아야코
일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
문두현

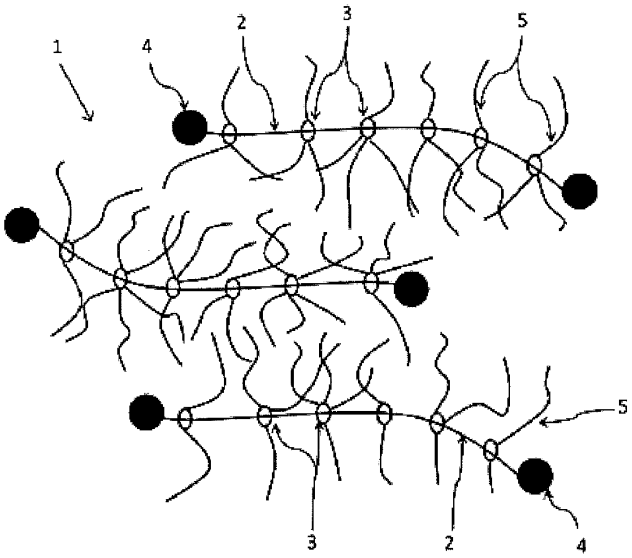
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 **포토크로믹 경화성 조성물 및 그 용도, 그리고 폴리로탁산 모노머**

(57) 요 약

우수한 포토크로믹성을 발현하는 경화체로 이루어지는 포토크로믹 경화성 조성물을 제공한다. 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, (A) 축 분자와, 당해 축 분자를 포접(包接)하는 복수의 환상(環狀) 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서, 당해 측쇄의 OH기를, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 1몰% 이상 100몰% 미만 변성한 폴리로탁산 모노머, (B) 포토크로믹 화합물, 및 (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G02B 1/04 (2013.01)
G02B 5/23 (2013.01)
(72) 발명자
시미즈 야스토모
일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼가이샤 도꾸야마 내
모모다 준지
일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼가이샤 도꾸야마 내

(56) 선행기술조사문헌
KR1020130008537 A
KR1020110011611 A
JP2009204725 A
JP2008310286 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 축 분자와, 당해 축 분자를 포접(包接)하는 복수의 환상(環狀) 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서,

당해 측쇄의 OH기를, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 70몰% 초과 95몰% 이하, 혹은, 1몰% 이상 40몰% 미만 변성한 폴리로탁산 모노머,

(B) 포토크로믹 화합물, 및

(C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체

를 포함하는 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 상기 라디칼 중합성기가 (메타)아크릴레이트기인 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 당해 환상 분자가 시클로덱스트린환인 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 상기 환상 분자의 환 내를 관통하고 있는 축 분자가, 양단에 벌키(bulky)기를 갖는 쇄상(鎖狀) 구조를 갖고 있고, 당해 쇄상 구조 부분이 폴리에틸렌글리콜로 형성되며, 또한 양단의 벌키기가 아다만틸기인 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리로탁산 화합물에 있어서의 OH기를 갖는 측쇄가, 락톤계 화합물에서 유래하는 측쇄인 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머와,

상기 (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체와의 합계량을 100질량부로 했을 때,

상기 (B) 포토크로믹 화합물을 0.0001~10질량부 함유하는 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머와,

상기 (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체와의 합계량을 100질량부로 했을 때,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머를 0.1~50질량부 함유하는 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체 전체를 100질량%로 하면,

(C1) (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 2개 갖는 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머가 30~80질량%,

(C2) (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 3개 이상 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머가 10~50질량%, 및

(C3) (메타)아크릴레이트기를 1개 갖는 단관능 (메타)아크릴레이트 모노머가 0~20질량%인 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머가,

상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 OH기 100몰%에 대하여,

상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 70몰% 초과 95몰% 이하이며,

라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰% 이상 30몰% 미만이며,

변성되어 있지 않은 OH기의 비율이 0몰% 이상 30몰% 미만인 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리로탁산 모노머가,

상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 OH기 100몰%에 대하여,

상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 1몰% 이상 40몰% 미만이며,

라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰% 초과 65몰% 이하이며,

변성되어 있지 않은 OH기의 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하인 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 11

제1항에 기재된 포토크로믹 경화성 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화체.

청구항 12

제11항에 기재된 경화체가 광학 기재상에 적층된 포토크로믹 적층체.

청구항 13

축 분자와, 당해 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서, 당해 측쇄의 OH기를 변성한 폴리로탁산 모노머이며,

당해 측쇄의 OH기의 70몰% 초과 95몰% 이하가 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있고,

당해 측쇄의 OH기의 0몰% 초과 30몰% 미만이 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의해 변성되어 있으며, 또한,

당해 측쇄의 OH기의 잔존 비율이 0몰% 이상 30몰% 미만이거나,

혹은,

당해 측쇄의 OH기의 1몰% 이상 40몰% 미만이 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있고,

당해 측쇄의 OH기의 0몰% 초과 65몰% 이하가 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의해 변성되어 있으며, 또한,

당해 측쇄의 OH기의 잔존 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하인 폴리로탁산 모노머.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 포토크로믹 경화성 조성물 및 그 용도, 그리고 폴리로탁산 모노머에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 크로멘 화합물, 풀기드 화합물, 스피로옥사진 화합물 등으로 대표되는 포토크로믹 화합물은, 태양광 혹은 수은등의 광과 같은 자외선을 포함하는 광을 조사하면 신속히 색이 바뀌고, 광의 조사를 멈추고 암소에 두면 원래의 색으로 돌아간다는 특성(포토크로믹성)을 갖고 있으며, 이 특성을 살려, 각종 용도, 특히 광학 재료의 용도로 사용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 포토크로믹 화합물의 사용에 의해 포토크로믹성이 부여되고 있는 포토크로믹 안경 렌즈는, 태양광과 같은 자외선을 포함하는 광이 조사되는 옥외에서는 렌즈가 신속히 착색하여 선글라스로서 기능하고, 그러한 광의 조사가 없는 옥내에 있어서는 퇴색하여 투명한 통상의 안경으로서 기능하는 것이며, 최근 그 수요는 증대하고 있다.

[0004] 광학 재료에 포토크로믹성을 부여하기 위해서는, 일반적으로, 포토크로믹 화합물은 플라스틱 재료와 병용되지만, 구체적으로는, 다음과 같은 수단이 알려져 있다.

[0005] (a) 중합성 모노머에 포토크로믹 화합물을 용해시키고, 그것을 중합시킴으로써, 직접, 렌즈 등의 광학 재료를 성형하는 방법. 이 방법은, 연입(練入)법이라고 불리고 있다.

[0006] (b) 렌즈 등의 플라스틱 성형품의 표면에, 포토크로믹 화합물이 분산된 수지층을, 코팅 혹은 주형(注型) 중합에 의해 마련하는 방법. 이 방법은, 적층법이라고 불리고 있다.

[0007] (c) 2매의 광학 시트를, 포토크로믹 화합물이 분산된 접착재 수지에 의해 형성된 접착층에 의해 접합하는 것. 이 방법은, 바인더법이라고 불리고 있다.

[0008] 그런데, 포토크로믹성이 부여된 광학물품 등의 광학 재료에 대해서는, 추가로, 다음과 같은 특성이 요구되고 있다.

[0009] (Ⅰ) 자외선을 조사하기 전의 가시광 영역에서의 착색도(초기 착색)가 낮은 것.

[0010] (Ⅱ) 자외선을 조사했을 때의 착색도(발색 농도)가 높은 것.

[0011] (Ⅲ) 자외선의 조사를 멈추고 나서 원래의 상태로 돌아갈 때까지의 속도(퇴색 속도)가 빠른 것.

[0012] (Ⅳ) 발색~퇴색의 가역 작용의 반복 내구성이 좋은 것.

[0013] (Ⅴ) 보존 안정성이 높은 것.

[0014] (Ⅵ) 각종 형상으로 성형하기 쉬운 것.

[0015] (Ⅶ) 기계적 강도가 저하하지 않고, 포토크로믹성이 부여되는 것.

[0016] 따라서, 상술한 (a), (b), (c)의 수단으로 포토크로믹성을 갖는 광학 재료 등을 제조하는데 있어서도, 상기와 같은 요구가 만족되도록, 각종 제안이 이루어지고 있다.

[0017] 상술한 연입법은, 유리 몰드를 사용하여 저렴하고 대량으로 포토크로믹 플라스틱 렌즈를 생산할 수 있다는 이점을 갖고 있으며, 현재, 포토크로믹 플라스틱 렌즈의 대부분은, 이 방법에 의해 생산되고 있다(특허문헌 1, 특허문헌 2 참조).

[0018] 그러나, 종래의 연입법에서는 렌즈 기재에 강도가 요구되기 때문에, 포토크로믹 화합물이 분산되어 있는 매트릭스 수지의 기계적 강도를 높일 필요가 있다. 이 때문에, 우수한 포토크로믹성을 발현시키는 것이 곤란해져 있

다. 즉 매트릭스 수지 중에 존재하는 포토크로믹 화합물의 분자의 자유도가 낮아지기 때문에, 포토크로믹 가역 반응이 손상되어 버리는 것이다.

[0019] 예를 들면, 이러한 연입법에 관해서, 특허문헌 1에는, 이소시아네이트 모노머와 티올 모노머를 포함하는 모노머 조성물에 포토크로믹 화합물을 첨가하는 방법이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 특정한 (메타)아크릴 중합성 모노머와 포토크로믹 화합물을 포함하는 포토크로믹 경화성 조성물이 나타나 있다.

[0020] 그러나, 이들의 조성물을 중합 경화시켜 성형된 포토크로믹 렌즈는, 기계적 강도는 높지만, 포토크로믹성, 특히 퇴색 속도의 점에서 개선의 여지가 있었다.

[0021] 한편, 적층법이나 바인더법에서는, 상술한 연입법에 비교하여, 포토크로믹성이 각종 기재 표면에 형성되어 있는 얇은 층에서 발현된다(예를 들면, 특허문헌 3, 특허문헌 4, 특허문헌 5 참조). 그 때문에, 연입법과 동등한 발색 농도를 발현시키기 위해서는, 포토크로믹 화합물을 고농도로 용해할 필요가 있다. 그 경우, 포토크로믹 화합물의 종류에 따라서는, 용해성이 불충분하거나, 보존 중에 석출해 버리거나 하는 등의 문제가 있었다. 또한, 포토크로믹성을 발현하는 층이 얇기 때문에, 포토크로믹 화합물의 내구성이 떨어져 있을 경우도 있었다.

[0022] 예를 들면, 특허문헌 3에는, 플라스틱 렌즈상에 포토크로믹 경화성 조성물을 스핀 코팅 등에 의해 도포하고, 광경화시켜 포토크로믹 코팅층을 형성하는 것이 개시되어 있다(이 적층법은, 코팅법이라고도 불림). 또한, 특허문헌 4에는, 엘라스토머 개스킷, 점착 테이프 또는 스페이서 등의 부재를 사용하여, 플라스틱 렌즈와 유리 몰드와의 사이에 극간을 확보하고, 이 극간에 포토크로믹 경화성 조성물을 유입하여, 중합 경화시킴으로써, 포토크로믹층을 형성하는 방법(이하, 2단 중합법이라고도 함)이 나타나 있다. 또한, 특허문헌 5에는, 포토크로믹 화합물을 함유하는 폴리우레탄 수지 접착층에 의해 투명한 카보네이트 시트를 접합한 적층 시트를 제조하는 것이 개시되어 있다(바인더법).

[0023] 그러나, 특허문헌 3 내지 5 중 어느 하나에 있어서도, 포토크로믹 화합물이 배합되어 있는 얇은 층에 의해 포토크로믹성을 발현시키기 때문에, 용해성이 낮은 포토크로믹 화합물을 사용했을 경우에는, 발색 농도가 낮아지는 경향이 있고, 추가로, 포토크로믹 화합물의 내구성이라는 점에서 개선의 여지가 있었다.

[0024] 이와 같이, 공지 기술에서는, 발색 농도, 퇴색 속도 등의 포토크로믹 특성에 있어서 개선의 여지가 있었다. 즉, 최근, 발색 농도, 퇴색 속도 등에 관해서, 더 우수한 포토크로믹성을 발현시키는 것이 요구되고 있는 것이 현상황이다.

[0025] 이상과 같은 현상황에 있어서, 본 발명자들은, 폴리로탁산 화합물을 포함하는 포토크로믹 경화성 조성물을 제안하고 있다(특허문헌 6 참조). 이 폴리로탁산 화합물은, 축 분자와, 당해 축 분자를 포접(包接)하는 복수의 환상(環狀) 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있는 화합물이다. 특허문헌 6에 있어서는, 당해 폴리로탁산 화합물을 배합함으로써, 기계적 특성, 성형성, 발색 농도, 퇴색 속도가 우수한 경화체가 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0026] (특허문헌 0001) 국제공개 제2012 / 176439호

(특허문헌 0002) 국제공개 제2009 / 075388호

(특허문헌 0003) 국제공개 제2011 / 125956호

(특허문헌 0004) 국제공개 제2003 / 011967호

(특허문헌 0005) 국제공개 제2013 / 099640호

(특허문헌 0006) 국제공개 제2015 / 068798호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0027] 특허문헌 6에 있어서는, 폴리로탁산 화합물을 배합함으로써, 우수한 포토크로믹 경화성 조성물, 및 경화체가 얻

어지지만, 본 발명자들의 검토에 의하면, 이하의 점에서 개선의 여지가 있었다. 즉, 특허문헌 6의 실시예에서 구체적으로 개시된 폴리로탁산 화합물을 사용한 포토크로믹 경화성 조성물을 사용했을 경우에는, 얻어지는 경화체에 있어서, 깨짐, 변형 등이 생기는 경화체가 있어, 개선의 여지가 있었다. 특히, 이 경향은, 코팅법에 의해, 포토크로믹 적층체를 제조할 경우에 현저해지는 경향이 있었다.

[0028] 따라서, 본 발명의 목적은, 발색 농도나 퇴색 속도 어느 것도 우수한 포토크로믹성을 갖는 품질이 우수한 경화체, 및 당해 경화체의 수율을 높게 할 수 있는, 포토크로믹 경화성 조성물을 제공하는 것에 있다. 특히, 얻어지는 막(경화체로 이루어지는 막)의 특성이 우수한 코팅용 포토크로믹 조성물을 제공하는 것에 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 각종 용매나 모노머에 대하여 용해성이 높은 폴리로탁산 모노머를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0030] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭했다. 우선, 특허문헌 6에서 사용한 폴리로탁산 화합물의 구조에 착목하여, 다양한 검토를 행했다. 그리고, 특허문헌 6의 실시예에서 구체적으로 개시된 폴리로탁산 화합물은, 말단이 OH기(수산기)가 되는 측쇄에 있어서의, 당해 OH기 모두, 즉, 당해 OH기의 100몰%가 라디칼 중합성기로 변성되어 있고, 이 분자 구조가 수율에 영향을 주는 것이 아닐까라고 생각했다. 즉, 사용한 폴리로탁산 화합물이 많은 라디칼 중합성기를 갖기 때문에, 소량의 배합이어도, 경화성 조성물을 경화할 때에 국소적으로 중합이 진행되어, 얻어지는 경화체의 성형 불량(깨짐, 변형)이 생기는 것이 아닐까라고 생각했다. 당해 생각에 의거하여, 추가로 검토를 거듭한 결과, 포토크로믹 화합물과 특정의 조성을 갖는 폴리로탁산 모노머를 조합시킴으로써, 이러한 과제를 해결하는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0031] 즉, (1) 본 발명에 의하면,

[0032] (A) 축 분자와, 당해 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서,

[0033] 당해 측쇄의 OH기를, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 1몰% 이상 100몰% 미만 변성한 폴리로탁산 모노머,

[0034] (B) 포토크로믹 화합물, 및

[0035] (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체

[0036] 를 포함하는 포토크로믹 경화성 조성물이 제공된다.

[0037] 또한, 본 발명에 있어서, 변성 비율이란, 상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 전(全) OH기 중, 몇 몰%가 다른 화합물 유래의 구조로 변환되었는지를 나타내는 비율이다. 즉, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율은, 변성에 의해 도입된 라디칼 중합성기를 갖는 화합물 유래의 구조의 몰수를, 변성 전의 측쇄의 전 OH기의 몰수(즉 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 OH기의 몰수)로 나눈 것을 100배 해서 산출한 값이다(라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율=(도입된 라디칼 중합성기를 갖는 화합물 유래의 구조의 몰수)/(변성 전의 측쇄의 전 OH기의 몰수)×100으로 산출할 수 있음). 또한, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율은, 변성에 의해 도입된 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물 유래의 구조의 몰수를, 변성 전의 측쇄의 전 OH기의 몰수(즉, 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 OH기의 몰수)로 나눈 것을 100배 해서 산출한 값이다(라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율=(도입된 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물 유래의 구조의 몰수)/(변성 전의 측쇄의 전 OH기의 몰수)×100으로 산출할 수 있음).

[0038] 본 발명에 있어서, 상기의 폴리로탁산 모노머는, 복수의 환상 분자의 환 내를 쇄상(鎖狀)의 축 분자가 관통하고 있으며 또한 축 분자의 양단에 벌키(bulky)기가 결합해 있고, 입체 장해에 의해 환상 분자가 축 분자로부터 빠지지 않게 된 구조를 갖고 있는 분자의 복합체이다. 폴리로탁산과 같은 분자의 복합체는, 초분자(Supramolecule)라고 불리고 있다.

[0039] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, 다음의 태양을 호적(好適)하게 채택할 수 있다.

[0040] (2) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 상기 라디칼 중합성기가 (메타)아크릴레이트기인 것.

[0041] (3) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 상기 환상 분자가 시클로덱스트린환인 것.

[0042] (4) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 상기 환상 분자의 환 내를 관통하고 있는 축 분자가, 양단에 벌키기를 갖는 쇄상 구조를 갖고 있고, 당해 쇄상 구조 부분이 폴리에틸렌글리콜로 형성되며, 또한 양단의 벌키기가

아다만틸기인 것.

[0043] (5) 상기 폴리로탁산 화합물에 있어서의 OH기를 갖는 측쇄가, 락톤계 화합물에서 유래하는 측쇄인 것.

[0044] (6) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머와,

[0045] 상기 (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체와의 합계량을 100질량부로 했을 때,

[0046] 상기 (B) 포토크로믹 화합물을 0.0001~10질량부 함유하는 것.

[0047] (7) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머와,

[0048] 상기 (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체와의 합계량을 100질량부로 했을 때,

[0049] 상기 (A) 폴리로탁산 모노머를 0.1~50질량부 함유하는 것.

[0050] (8) 상기 (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체 전체를 100질량%로 하면, (C1) (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 2개 갖는 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머가 30~80질량%, (C2) (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 3개 이상 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머가 10~50질량%, 및 (C3) (메타)아크릴레이트기를 1개 갖는 단관능 (메타)아크릴레이트 모노머가 0~20질량%인 것.

[0051] (9) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머가, 상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 OH기 100몰%에 대하여, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 70몰% 초과 95몰% 이하이며, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰% 이상 30몰% 미만이며, 변성되어 있지 않은 OH기의 비율이 0몰% 이상 30몰% 미만인 것.

[0052] (10) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머가, 상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 OH기 100몰%에 대하여, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 1몰% 이상 40몰% 미만이며, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰% 초과 65몰% 이하이며, 변성되어 있지 않은 OH기의 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하인 것.

[0053] (11) 상기 포토크로믹 경화성 조성물을 경화시켜 얻어지는 경화체.

[0054] (12) 광학 기재상에 상기 경화체가 적층된 포토크로믹 적층체.

[0055] 더욱이는, 다른 본 발명으로서는,

[0056] 축 분자와, 당해 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서, 당해 측쇄의 OH기를 변성한 폴리로탁산 모노머이며,

[0057] 당해 측쇄의 OH기의 1몰% 이상 100몰% 미만이 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있고,

[0058] 당해 측쇄의 OH기의 0몰% 초과 99몰% 이하가 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의해 변성되어 있으며, 또한,

[0059] 당해 측쇄의 OH기의 잔존 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하인 폴리로탁산 모노머가 제공된다.

[0060] 당해 측쇄의 OH기가 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 변성된 비율과, 당해 측쇄의 OH기가 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성된 비율과, 당해 측쇄의 OH의 잔존 비율의 합계는 100몰%이다. 또한, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물은, 라디칼 중합성기와 수산기(OH)를 갖지 않은 화합물인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0061] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물을 사용함으로써, 후술하는 실시예에서도 나타나 있는 바와 같이, 발색성 및 퇴색 속도가 우수한 포토크로믹성을 발현하는 경화체를 얻을 수 있다.

[0062] 상기와 같은 포토크로믹성의 발현은, 포토크로믹 화합물과 함께 폴리로탁산 모노머를 사용하고 있는 것에 기인하는 것이지만, 이 이유에 대해서, 본 발명자들은 다음과 같이 생각하고 있다. 즉, 폴리로탁산이 갖고 있는 환상 분자는, 축 분자 상을 슬라이드 가능하게 되어 있기 때문에, 이 환상 분자의 주위에 공간이 형성된다. 그리고, 이 공간에 의해, 포토크로믹 화합물의 가역적인 구조 변화가 신속히 생기고, 이 결과, 퇴색 속도의 향상이나 발색 농도의 향상이 초래되는 것으로 생각된다. 또한, 측쇄가 도입된 환상 분자를 도입함으로써, 유연성이 높은 측쇄 근방에 존재하는 포토크로믹 화합물의 가역적인 구조 변화를, 보다 신속히 생기게 하도록 되는 것으

로 생각된다.

[0063] 따라서, 이 포토크로믹 조성물에 중합성 단량체 등을 배합하고, 이것을 중합 경화하여 경화체를 형성했을 때에 있어서도, 상기의 환상 분자의 슬라이드에 의해, 포토크로믹 화합물의 가역적인 구조 변화를 방해하지 않을 만큼의 공간이 형성되어, 퇴색 속도나 발색 농도의 향상이 초래되는 것이 된다. 이 점에서 이해되는 바와 같이, 본 발명의 포토크로믹 조성물에서는, 퇴색 속도가 우수하며, 또한 충분한 발색 농도를 확보할 수 있다.

[0064] 이에 더하여, 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물이, 품질이 우수한 경화체를, 높은 수율로 얻을 수 있는 이유는, 이하와 같이 추정된다. 즉, 본 발명에서 사용하는 폴리로탁산 모노머는, 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 OH기를, 라디칼 중합성기로 변성함으로써 얻어지지만, 당해 변성 비율을 조정하고 있다. 그 결과, 국소적인 중합을 억제할 수 있는 것으로 생각되고, 변형, 깨짐이 적은 경화체를 얻을 수 있는 것으로 생각된다. 이 효과는, 광학 기재상에 당해 경화체가 적층된 포토크로믹 적층체를 제조할 때에 현저해진다. 라디칼 중합성기의 비율을 조정함으로써, 포토크로믹 경화성 조성물의 중합 수축 등의 문제에 의해, 국소적인 중합이 발생하기 어려워져, 변형, 깨짐이 생기는 경화체를 줄일 수 있는 것으로 생각된다.

[0065] 또한, 본 발명의 폴리로탁산 모노머는, 당해 측쇄에 OH기를 갖는 폴리로탁산 화합물에 있어서, 당해 측쇄의 OH기를 변성한 폴리로탁산 모노머이며,

[0066] 당해 측쇄의 OH기의 1몰% 이상 100몰% 미만이 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있고,

[0067] 당해 측쇄의 OH기의 0몰% 초과 99몰% 이하가 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의해 변성되어 있으며, 또한,

[0068] 당해 측쇄의 OH기의 잔존 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하가 되는 폴리로탁산 모노머이다. 즉, 당해 측쇄의 OH기의 비율을 특정의 비율로 조정한 것이고, 중합성이 우수하며, 또한, 일반적인 중합성 모노머와 상용성(相溶性)이 좋은 것이 된다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 본 발명에 사용하는 폴리로탁산의 분자 구조를 나타내는 개략도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은,

[0071] (A) 축 분자와, 당해 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서,

[0072] 당해 측쇄의 OH기를, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 1몰% 이상 100몰% 미만 변성한 폴리로탁산 모노머,

[0073] (B) 포토크로믹 화합물, 및

[0074] (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체를 포함하는 포토크로믹 경화성 조성물이다. 각 성분에 대해서 설명한다.

[0075] (A) 폴리로탁산 모노머

[0076] 본 발명에 있어서는, (A) 축 분자와, 당해 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서, 당해 측쇄의 OH기를, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 1몰% 이상 100몰% 미만 변성한 폴리로탁산 모노머(이하, 단순히 「(A) 폴리로탁산 모노머」, 또는 「(A) 성분」이라고 하는 경우도 있음)를 사용한다.

[0077] 폴리로탁산은 공지의 화합물이며, 도 1에 나타나 있는 바와 같이, 전체적으로 "1"로 나타나 있는 폴리로탁산 분자는, 쇄상의 축 분자 "2"와 환상 분자 "3"으로 형성되어 있는 복합 분자 구조를 갖고 있다. 즉, 쇄상의 축 분자 "2"를 복수의 환상 분자 "3"이 포접하고 있고, 환상 분자 "3"이 갖는 환의 내부를 축 분자 "2"가 관통하고 있다. 따라서, 환상 분자 "3"은, 축 분자 "2"상을 자유롭게 슬라이드 할 수 있는 것이지만, 축 분자 "2"의 양단에는, 벌키 말단기 "4"가 형성되어 있고, 환상 분자 "3"의 축 분자 "2"로부터의 탈락이 방지되어 있다.

[0078] 즉, 앞서 기술한 바와 같이, 환상 분자 "3"이 축 분자 "2"상을 슬라이드 할 수 있기 때문에, 포토크로믹 화합물의 가역 반응을 허용할 수 있는 공간이 확보되고, 높은 발색 농도나 빠른 퇴색 속도를 얻을 수 있는 것으로 생

각된다.

[0079] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 축 분자로서는, 각종의 것이 알려져 있고, 예를 들면, 축 분자의 쇄상 구조 부분으로서는, 환상 분자가 갖는 환을 관통할 수 있는 한에 있어서 직쇄상 혹은 분기쇄여도 되고, 일반적으로 폴리머에 의해 형성된다.

[0080] 이러한 축 분자의 쇄상 구조 부분을 형성하는 폴리머로서는, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스계 수지(카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등), 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐메틸에테르, 폴리아민, 폴리에틸렌이민, 카세인, 젤라틴, 전분, 올레핀계 수지(폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 폴리에스테르, 폴리염화비닐, 스티렌계 수지(폴리스티렌, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합 수지 등), 아크릴계 수지(폴리(메타)아크릴산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 아크릴로니트릴-메틸아크릴레이트 공중합 수지 등), 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 염화비닐-아세트산비닐 공중합 수지, 폴리비닐부티랄, 폴리이소부틸렌, 폴리테트라히드로퓨란, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS 수지), 폴리아미드(나일론 등), 폴리이미드, 폴리디엔(폴리이소프렌, 폴리부타디엔 등), 폴리실록산(폴리디메틸실록산 등), 폴리설폰, 폴리이민, 폴리무수아세트산, 폴리요소, 폴리설피드, 폴리포스파젠, 폴리케톤폴리페닐렌, 폴리할로올레핀 등을 들 수 있다. 이들의 폴리머는, 적의(適宜) 공중합되어 있어도 되고, 또한 변성된 것이어도 된다.

[0081] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서, 쇄상 구조 부분을 형성하는 폴리머로서 호적한 것은, 폴리에틸렌글리콜, 폴리이소프렌, 폴리이소부틸렌, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라히드로퓨란, 폴리디메틸실록산, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐알코올 또는 폴리비닐메틸에테르이며, 폴리에틸렌글리콜이 가장 호적하다.

[0082] 또한, 쇄상 부분의 양단에 형성되는 벌키기로서는, 축 분자로부터의 환상 분자의 탈리를 방지하는 기이면, 특별히 제한되지 않지만, 벌키의 관점에서, 아다만틸기, 트리틸기, 플루오레세이닐기, 디니트로페닐기, 및 피레닐기체를 들 수 있고, 특히 도입의 용이함 등의 점에서, 아다만틸기를 들 수 있다.

[0083] 상술한 축 분자의 분자량은, 특별히 제한되는 것이 아니지만, 지나치게 크면, 다른 성분, 예를 들면, 그 밖의 중합성 단량체 등과의 상용성이 나빠지는 경향이 있으며, 지나치게 작으면 환상 분자의 가동성이 저하하여, 포토크로믹성이 저하하는 경향이 있다. 이러한 관점에서, 축 분자의 중량 평균 분자량(Mw)은, 1,000~100,000, 특히 5,000~80,000, 특히 바람직하게는 8,000~30,000의 범위에 있는 것이 호적하다. 또한, 이 중량 평균 분자량(Mw)은, 하기의 실시예에서 기재한 GPC 측정 방법으로 측정한 값이다.

[0084] 또한, 환상 분자는, 상기와 같은 축 분자를 포접할 수 있는 크기의 환을 갖는 것이면 되고, 이러한 환으로서는, 시클로덱스트린환, 크라운에테르환, 벤조크라운환, 디벤조크라운환 및 디시클로헥사노크라운환을 들 수 있고, 특히 시클로덱스트린환이 바람직하다.

[0085] 또한, 시클로덱스트린환에는, α체(환 내경 0.45~0.6㎚), β체(환 내경 0.6~0.8㎚), γ체(환 내경 0.8~0.95㎚)가 있지만, 본 발명에서는, 특히 α-시클로덱스트린환 및 γ-시클로덱스트린환이 바람직하고, α-시클로덱스트린환이 가장 바람직하다.

[0086] 상기와 같은 환을 갖는 환상 분자는, 1개의 축 분자에 복수개가 포접해 있지만, 일반적으로, 축 분자 1개당 포접할 수 있는 환상 분자의 최대 포접수를 1로 했을 때, 환상 분자의 포접수는, 0.001 이상 0.6 이하, 보다 바람직하게는, 0.002 이상 0.5 이하, 더 바람직하게는 0.003 이상 0.4 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 환상 분자의 포접수가 지나치게 많으면, 하나의 축 분자에 대하여 환상 분자가 조밀하게 존재하기 때문에, 그 가동성이 저하하여, 포토크로믹성이 저하하는 경향이 있다. 또한 포접수가 지나치게 적으면, 축 분자간의 간극이 좁아져, 포토크로믹 화합물 분자의 가역 반응을 허용할 수 있는 간극이 감소하게 되어, 역시 포토크로믹성이 저하하는 경향이 있다.

[0087] 또한, 하나의 축 분자에 대한 환상 분자의 최대 포접수는, 축 분자의 길이 및 환상 분자의 환의 두께로부터 산출할 수 있다.

[0088] 예를 들면, 축 분자의 쇄상 부분이 폴리에틸렌글리콜로 형성되고, 환상 분자가 α-시클로덱스트린환일 경우를 예로 들면, 다음과 같이 해서 최대 포접수가 산출된다.

[0089] 즉, 폴리에틸렌글리콜의 반복 단위[$-CH_2-CH_2O-$]의 2개분이 α-시클로덱스트린환 1개의 두께에 근사(近似)한다. 따라서, 이 폴리에틸렌글리콜의 분자량으로부터 반복 단위수를 산출하고, 이 반복 단위수의 1/2이 환상 분자의

최대 포접수로서 구해진다. 이 최대 포접수를 1.0으로 하고, 환상 분자의 포접수가 상술한 범위로 조정되는 것이 된다.

[0090] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머를 얻기 위해서는, 통상은, 상술한 환상 분자에, OH기(수산기)를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물(이하, 단순히 「폴리로탁산 화합물」이라고 하는 경우도 있음)을 준비한다. 이 측쇄는, 도 1에 있어서 "5"로 나타나 있다.

[0091] 즉, 이러한 측쇄 "5"를 환에 도입함으로써, 서로 이웃하는 축 분자의 사이에 적당한 공간을 보다 확실하게 형성할 수 있다. 그 때문에, 포토크로믹 화합물 분자의 가역 반응을 허용할 수 있는 간극을 확실하게 확보할 수 있어, 우수한 포토크로믹성을 발현시킬 수 있다. 또한, 이러한 측쇄 "5"는, (A) 폴리로탁산 모노머에 의사 가교 구조를 형성하고, 이에 따라, 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물을 사용하여 형성되는 포토크로믹 경화체의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0092] 상기의 측쇄로서는, 특별히 제한되는 것이 아니지만, OH기를 가지며, 또한 탄소수가 3~20의 범위에 있는 유기쇄의 반복에 의해 형성되어 있는 것이 호적하다. 이러한 측쇄의 평균 분자량은 300~10,000, 바람직하게는 350~8,000, 보다 바람직하게는 350~5,000의 범위에 있는 것이 좋고, 가장 바람직하게는, 400~1,500의 범위에 있다. 이 측쇄의 평균 분자량은, 측쇄의 도입시에 사용하는 양에 따라 조정을 할 수 있고, 계산에 따라 구할 수 있지만, ^{1}H-NMR의 측정으로부터도 구할 수 있다.

[0093] 즉, 측쇄가 지나치게 작으면, 포토크로믹 화합물 분자의 가역 반응을 허용할 수 있는 간극을 확보한다는 기능이 불충분해지는 경향이 있다. 한편, 측쇄가 지나치게 크면, 후술하는 포토크로믹 화합물을 (A) 폴리로탁산 모노머에 긴밀하게 혼합하는 것이 곤란해지고, 결국, (A) 폴리로탁산 모노머에 의해 확보되는 공간을 충분히 활용하는 것이 곤란해지는 경향이 있다.

[0094] 또한, 상기와 같은 측쇄는, 환상 분자가 갖는 관능기를 이용하여, 이 관능기를 수식함으로써 도입된다. 예를 들면, α-시클로덱스트린환은, 관능기로서 18개의 OH기(수산기)를 갖고 있고, 이 OH기를 개재(介在)하여 측쇄가 도입된다. 즉, 1개의 α-시클로덱스트린환에 대해서는 최대로 18개의 측쇄를 도입할 수 있는 것이 된다. 본 발명에 있어서는, 상술한 측쇄의 기능을 충분히 발휘시키기 위해서는, 이러한 환이 갖는 전 관능기수의 6% 이상, 특히 30% 이상이, 측쇄로 수식되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 환상 분자가 갖는 관능기는, 타성분과의 상용성에 영향을 줄 경우가 있고, 특히, 당해 관능기가 OH기이면, 타성분과의 상용성에 큰 영향을 준다. 그 때문에, 당해 관능기가 수식된 비율(수식도)은, 6% 이상 80% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이상 70% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 하기에 상세히 기술하지만, 환상 분자의 관능기는, 측쇄가 갖는 OH기보다도 반응성이 낮기 때문에, 수식도는 낮아도 상용성의 저하, 브리드 아웃의 문제는 생기기 어렵다. 그 때문에, 수식도는, 상기 범위이면, 보다 우수한 효과를 발휘한다. 이와 관련하여, 상기 α-시클로덱스트린환의 18개의 OH기 내의 9개에 측쇄가 결합해 있을 경우, 그 수식도는 50%가 된다.

[0095] 본 발명에 있어서, 상기와 같은 측쇄(유기쇄)는, OH기를 그 유기쇄에 갖는 것이면, 직쇄상이어도 되고, 분기상이어도 된다. 또한, 개환 중합; 라디칼 중합; 양이온 중합; 음이온 중합; 원자 이동 라디칼 중합, RAFT 중합, NMP 중합 등의 리빙 라디칼 중합 등을 이용하고, 상기 환상 분자의 관능기에, OH기를 갖는 유기쇄(측쇄)를 반응시킴으로써 원하는 측쇄를 도입할 수 있다.

[0096] 예를 들면, 개환 중합에 의해, 락톤계 화합물이나 환상 에테르 등의 환상 화합물에서 유래하는 측쇄를 도입할 수 있다. 락톤계 화합물이나 환상 에테르 등의 환상 화합물을 개환 중합하여 도입한 측쇄는, 당해 측쇄의 말단에 OH기가 도입되는 것이 된다.

[0097] 당해 환상 화합물 중에서도, 입수가 용이하며, 반응성이 높고, 추가적으로는 크기(분자량)의 조정이 용이하다는 관점에서, 환상 에테르나 락톤계 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 호적한 환상 화합물의 구체예는 이하와 같다.

[0098] 환상 에테르;

[0099] 에틸렌옥사이드, 1,2-프로필렌옥사이드, 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, 1,2-부틸렌옥사이드, 2,3-부틸렌옥사이드, 이소부틸렌옥사이드, 옥세탄, 3-메틸옥세탄, 3,3-디메틸옥세탄, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 3-메틸테트라히드로퓨란 등.

[0100] 락톤계 화합물;

[0101] 4원환 락톤, 예를 들면, β-프로피오락톤, β-메틸프로피오락톤, L-세린-β-락톤 등.

[0102] 5원환 락톤, 예를 들면, γ-부티로락톤, γ-헥사노락톤, γ-헵타노락톤, γ-옥타노락톤, γ-데카노락톤, γ-도데카노락톤, α-헥실-γ-부티로락톤, α-헵틸-γ-부티로락톤, α-히드록시-γ-부티로락톤, γ-메틸-γ-데카노락톤, α-메틸렌-γ-부티로락톤, α,α-디메틸-γ-부티로락톤, D-에리트로노락톤, α-메틸-γ-부티로락톤, γ-노나노락톤, DL-판토락톤, γ-페닐-γ-부티로락톤, γ-운데카노락톤, γ-발레로락톤, 2,2-펜타메틸렌-1,3-디옥소란-4-온, α-브로모-γ-부티로락톤, γ-크로토노락톤, α-메틸렌-γ-부티로락톤, α-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤, β-메타크릴로일옥시-γ-부티로락톤 등.

[0103] 6원환 락톤, 예를 들면, δ-발레로락톤, δ-헥사노락톤, δ-옥타노락톤, δ-노나노락톤, δ-데카노락톤, δ-운데카노락톤, δ-도데카노락톤, δ-트리데카노락톤, δ-테트라데카노락톤, DL-메발로노락톤, 4-히드록시-1-시클로헥산카르복시산δ-락톤, 모노메틸-δ-발레로락톤, 모노에틸-δ-발레로락톤, 모노헥실-δ-발레로락톤, 1,4-디옥산-2-온, 1,5-디옥세판-2-온 등.

[0104] 7원환 락톤, 예를 들면, 모노알킬-ε-카프로락톤, 디알킬-ε-카프로락톤, 모노메틸-ε-카프로락톤, 모노에틸-ε-카프로락톤, 모노헥실-ε-카프로락톤, 디메틸-ε-카프로락톤, 디-n-프로필-ε-카프로락톤, 디-n-헥실-ε-카프로락톤, 트리메틸-ε-카프로락톤, 트리에틸-ε-카프로락톤, 트리-n-ε-카프로락톤, ε-카프로락톤, 5-노닐-옥세판-2-온, 4,4,6-트리메틸-옥세판-2-온, 4,6,6-트리메틸-옥세판-2-온, 5-히드록시메틸-옥세판-2-온 등.

[0105] 8원환 락톤, 예를 들면, ζ-에난토락톤 등.

[0106] 그 밖의 락톤, 예를 들면, 락톤, 락티드, 디락티드, 테트라메틸글리코시드, 1,5-디옥세판-2-온, t-부틸카프로락톤 등.

[0107] 상기의 환상 화합물은, 단독으로 사용할 뿐만 아니라, 복수종을 병용할 수도 있다.

[0108] 본 발명에 있어서, 호적하게 사용되는 것은 락톤계 화합물이며, ε-카프로락톤, α-아세틸-γ-부티로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-부티로락톤 등의 락톤계 화합물이 특히 호적하며, 가장 바람직한 것은 ε-카프로락톤이다.

[0109] 또한, 개환 중합에 의해 환상 화합물을 반응시켜 측쇄를 도입할 경우, 환에 결합해 있는 관능기(예를 들면 수산기)는 반응성이 부족하고, 특히 입체 장해 등에 의해 큰 분자를 직접 반응시키는 것이 곤란할 경우가 있다. 이러한 경우에는, 예를 들면, 카프로락톤 등을 반응시키기 위해, 프로필렌옥사이드 등의 저분자 화합물을 관능기와 반응시켜 히드록시프로필화를 행하고, 반응성이 풍부한 관능기(수산기)를 도입한 후, 상술한 환상 화합물을 사용하여 개환 중합에 의해, 측쇄를 도입하는 수단을 채용할 수 있다. 이 경우, 히드록시프로필화한 부분도 측쇄로 간주할 수 있다.

[0110] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 화합물을 사용하여 개환 중합 등을 행함으로써 측쇄를 도입하지만, 본 발명에서는, 상기 화합물에 의해 도입된 당해 측쇄를, 상기 화합물에서 유래하는 측쇄라고 기재한다. 즉, 락톤계 화합물을 도입함으로써 얻어진 측쇄를, 락톤계 화합물에서 유래하는 측쇄라고 기재한다. 본 발명에서는, 폴리로탁산 화합물에 도입된 측쇄는, 락톤계 화합물에서 유래하는 것이 바람직하다.

[0111] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서는, 환상 분자에, OH기를 갖는 측쇄를 도입하기 위해서는, 측쇄의 도입의 용이함, 측쇄의 크기(분자량)의 조정의 용이함, 및 당해 OH기를 변성하는 것 등을 고려하면, 상기 개환 중합에 의해 측쇄를 도입하는 방법을 채용하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 말단에 OH기를 갖는 측쇄가 도입되는 것이 바람직하다.

[0112] (폴리로탁산 화합물에 있어서의 측쇄의 OH기의 변성((A) 폴리로탁산 모노머의 제조))

[0113] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머에 있어서는, 당해 폴리로탁산 화합물에 있어서의 측쇄의 OH기와, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 반응시켜, 당해 폴리로탁산 화합물의 측쇄에 라디칼 중합성기를 도입한 것이다. 본 발명에 있어서는, 이와 같이 측쇄의 OH기와 다른 화합물을 반응시켜, 당해 화합물에서 유래하는 구조를 도입하는 반응을 「변성」이라고 한다.

[0114] 상기 환상 분자의 측쇄에, 후술하는 (C) 중합성 단량체와 중합 반응할 수 있는 라디칼 중합성기가 도입함으로써, 당해 (C) 중합성 단량체와의 상용성이 높아지고, 더욱이는, (A) 폴리로탁산 모노머가 형성하는 공극 중에 포토크로믹 화합물이 분산된 상태로 균질하게 유지할 수 있다고 생각된다. 그 결과, 얻어지는 경화체는, 우수한 포토크로믹성을 지속해서 발현시킬 수 있고, 게다가, 기계적 강도가 높아진다고 생각된다.

[0115] (라디칼 중합성기를 갖는 화합물)

[0116] 라디칼 중합성기를 갖는 화합물은, 상술한 측쇄를 이용하여 도입되는 것이며, 측쇄의 OH기와 반응하는 화합물을 적의 사용할 수 있다. 또한, 이 라디칼 중합성기를 갖는 화합물은, 타성분과의 상용성을 고려하면, 분자 내에 OH기를 갖지 않은 화합물인 것이 바람직하다.

[0117] 상기 라디칼 중합성기로서는, (메타)아크릴레이트기(메타크릴레이트기, 및/또는 아크릴레이트기), 비닐기, 및 알릴기와 같은 라디칼 중합성기가 대표적이다. 그 중에서도, 경화체의 제조의 용이함, 얻어지는 경화체의 범용성 등을 고려하면, (메타)아크릴레이트기가 가장 호적하다.

[0118] 당해 라디칼 중합성기를 갖는 화합물은, 1분자 중에, 측쇄의 OH기와 반응할 수 있는 관능기와 당해 라디칼 중합성기의 양쪽의 기를 갖는 화합물이다. 당해 OH기와 반응할 수 있는 관능기로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기(-NCO기), 카르복시기(-COOH), 및 산염화물의 기(예를 들면, -COCl기) 등을 들 수 있다. 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써, 우레탄 결합을 개재하여 라디칼 중합성기가 도입된다. 또는, 카르복시기, 및 산염화물의 기 등을 갖는 화합물을 반응시킴으로써, 에스테르 결합을 개재하여 라디칼 중합성기가 도입된다.

[0119] 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 구체적으로 예시하면, 이소시아네이트기와 (메타)아크릴레이트기를 갖는 화합물로서는, 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트, 2-이소시아나토에틸아크릴레이트, 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0120] 또한, 산염화물(-COCl기)과 (메타)아크릴레이트기를 갖는 화합물은, 카르복시기와 (메타)아크릴레이트기를 갖는 화합물을 염화티오닐 등의 염소화제와 반응 시킴으로써 합성할 수 있다.

[0121] 카르복시기와 (메타)아크릴레이트기를 갖는 화합물로서는, 2-메타크릴로일옥시에틸숙시네이트나 β-카르복시에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0122] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물과 측쇄의 OH기와의 반응은, 공지의 당해 OH기와 반응할 수 있는 관능기와 OH기와의 반응 조건을 채용할 수 있다.

[0123] ((A) 폴리로탁산 모노머; 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율)

[0124] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머는, 측쇄의 OH기에 대한 당해 라디칼 중합성기의 변성 비율, 즉, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물이 당해 측쇄의 전 OH기의 몰수에 대한 반응 비율은, 1몰% 이상 100몰% 미만이면 된다. 변성 비율은, (라디칼 중합성기가 도입된 몰수)/(측쇄의 전 OH기의 몰수)×100으로 산출할 수 있다.

[0125] 본 발명자들의 검토에 의하면, 비교예에 나타내는 바와 같이, 변성 비율이 100몰%의 폴리로탁산 모노머를 사용했을 경우, 얻어지는 경화체에 균열 등이 많이 생기는 경향이 있는 것이 판명되었다. 특히, 이 현상은, 코팅법에 의해 포토크로믹층을 광학 기재상에 제작했을 경우에 현저했다. 이 이유는, 얻어지는 경화체의 가교 밀도가 국소적으로 높아진 것이 원인이라고 생각되었다. 한편, 실시예에 나타내는 바와 같이, (A) 폴리로탁산 모노머의 변성 비율을 100몰% 미만으로 했을 경우에는, 포토크로믹층의 균열의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 상기 변성 비율이 1몰% 미만의 폴리로탁산 모노머를 사용했을 경우에는, 폴리로탁산이 경화체 중에 유지되지 않고, 브리드 아웃하기 쉬워진다. 더욱이는, 얻어지는 경화체의 기계적 강도, 포토크로믹 특성이 저하하기 때문에 바람직하지 못하다. 얻어지는 경화체의 수율, 기계적 강도, 포토크로믹 특성 등을 고려하면, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율은, 10몰% 이상 95몰% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0126] 여기에서, 얻어지는 경화체에 있어서, 브리드 아웃을 적게 하며, 또한 기계적 강도를 향상하기 위해서는, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율은, 70몰% 초과 95몰% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 75몰% 이상 95몰% 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 또한, 하기에 상세히 기술하지만, (A) 폴리로탁산 모노머는, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성할 수도 있다. 그 때문에, 측쇄의 남은 OH기는, 하기에 상세히 기술하는, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성할 수도 있다. 단, 이 경우, 변성 비율이 높기 때문에, OH기가 잔존해 있어도 된다.

[0127] 또한, 얻어지는 경화체에 있어서, 기계적 강도를 유지하면서, 포토크로믹 특성을 높이고, 수율을 향상하기 위해서는, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율은, 1몰% 이상 40몰% 미만으로 하는 것이 보다 바람직하고, 5몰% 이상 35몰% 이하로 하는 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서도, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성할 수도 있다. 이 경우, 잔존하는 OH기의 비율이 많아지면, 타성분과의 상용성이 저하될 우려가 있기 때문에, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성하는 것이 바람직하다.

[0128] (라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성)

[0129] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머는, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 변성해 있는 것이 필수이다. 그리고, 상기 측쇄의 일부의 OH기(라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있지 않은 측쇄가 갖는 OH기)는, OH기인 상태여도 되고, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성해도 된다.

[0130] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물은, 1분자 중에, 측쇄의 OH기와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 것이며, 당해 분자 중에는 라디칼 중합성기를 포함하지 않는 것이다. 라디칼 중합성기를 포함하지 않는다는 것은, 「상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물」에서 설명한 라디칼 중합성기를 포함하지 않는 것을 가리킨다. 그 때문에, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물은, 상기 라디칼 중합성기 대신에, 탄소수 2~20의 알킬기, 탄소수 2~30의 알킬렌옥시기, 탄소수 6~20의 아릴기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 측쇄의 OH기와 반응할 수 있는 관능기는, 「상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물」에서 설명한 것과 같은 관능기를 들 수 있다. 또한, 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물은, 라디칼 중합성기와 수산기(OH)를 갖지 않은 화합물인 것이 바람직하다.

[0131] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로서는, 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서, 원료의 입수의 용이함과 OH기와의 반응성이 높다는 관점에서, 탄소수 2~20(이소시아네이트기의 탄소 원자는 제외함)의 이소시아네이트 화합물이 바람직하고, 탄소수 3~10의 이소시아네이트 화합물이 특히 호적하다. 구체적으로는, 호적한 이소시아네이트 화합물을 예시하면, n-프로필이소시아네이트, n-부틸이소시아네이트, n-펜틸이소시아네이트, n-헥실이소시아네이트, 페닐이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0132] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로서는, 카르복시산 염화물로서, 원료의 입수의 용이함과 OH기와의 반응성이 높다는 관점에서, 탄소수 2~20(카르보닐기의 탄소 원자를 제외함)의 카르복시산 염화물이 바람직하고, 탄소수 2~10의 카르복시산 염화물이 특히 호적하다. 구체적으로는, 호적한 산 염화물을 예시하면, 아세틸클로리드, 프로피오닐클로리드, 부티릴클로리드, 피발로일클로리드, 헥사노일클로리드, 벤조일클로리드 등을 들 수 있다.

[0133] 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물의 변성 비율은, (라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물이 도입된 몰수)/(측쇄의 전 OH기의 몰수)×100으로 산출할 수 있다. 이 변성 비율은, 특별히 제한되는 것이 아니다. 그 중에서도, 얻어지는 경화체의 수율, 기계적 강도, 포토크로믹 특성 등을 고려하면, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율은, 0몰% 초과 99몰% 이하로 하는 것이 바람직하고, 5몰% 이상 90몰% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0134] (호적한 변성 비율)

[0135] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머는, 상기한 바와 같이, 상기 측쇄의 OH기를, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 1몰% 이상 100몰% 미만 변성한 것이다. 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있지 않은 상기 측쇄의 OH기는, 상기한 바와 같이, OH기인 상태여도 되고, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성된 것이어도 된다. 그 중에서도, 얻어지는 경화체의 특성에 대해서는, 이하의 변성 비율로 하는 것이 바람직하다.

[0136] (기계적 강도를 높게 하고, 브리드 아웃을 저감할 경우)

[0137] 얻어지는 경화체에 있어서, 기계적 강도를 보다 높은 것으로 하고, 경화체에 있어서의 브리드를 저감하여 투명성을 높게 유지하기 위해서는, 변성 비율은, 이하와 같이 하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 전 OH기 100몰%에 대하여,

[0138] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 70몰% 초과 95몰% 이하,

[0139] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰% 이상 30몰% 미만,

[0140] 잔존하는 OH기(변성되어 있지 않은 OH기)의 비율이 0몰% 이상 30몰% 미만으로 하는 것이 보다 바람직하고,

[0141] 또한,

[0142] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 75몰% 이상 95몰% 이하,

[0143] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰% 이상 25몰% 이하,

[0144] 잔존하는 OH기의 비율이 0몰% 이상 25몰% 이하로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0145] 그 중에서도, (A) 폴리로탁산 모노머 자체의 생산성을 고려하면,

[0146] 상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 전 OH기 100몰%에 대하여,

[0147] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 75몰% 초과 95몰% 이하,

[0148] 잔존하는 OH기의 비율이 5몰% 이상 25몰% 미만으로 하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 이 경우, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0149] 또한, 상기 배합 비율에 있어서, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율, 및 잔존하는 OH기의 비율의 합계는 100몰%이다.

[0150] (수율을 향상하고, 포토크로믹 특성을 향상할 경우)

[0151] 얻어지는 경화체에 있어서, 기계적 강도를 유지하고, 포토크로믹 특성을 보다 향상시키고, 경화체에 있어서의 브리드를 저감하여 투명성을 높게 유지하고, 추가적으로는, 경화체의 수율을 높게 하기 위해서는, 변성 비율은, 이하와 같이 하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리로탁산 화합물이 갖는 측쇄의 전 OH기 100몰%에 대하여,

[0152] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 1몰% 이상 40몰% 미만,

[0153] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 0몰% 초과 65몰% 이하,

[0154] 잔존하는 OH기의 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하로 하는 것이 바람직하고,

[0155] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 5몰% 이상 38몰% 이하,

[0156] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 2몰% 이상 65몰% 이하,

[0157] 잔존하는 OH기의 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하로 하는 것이 더 바람직하다.

[0158] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 5몰% 이상 35몰% 이하,

[0159] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 5몰% 이상 65몰% 이하,

[0160] 잔존하는 OH기의 비율이 5몰% 이상 60몰% 이하로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0161] 또한, 상기 배합 비율에 있어서, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율, 및 잔존하는 OH기의 비율의 합계는 100몰%이다.

[0162] (신규의 폴리로탁산 모노머)

[0163] 본 발명에서 사용하는 (A) 폴리로탁산 모노머 중, 하기에 나타내는 변성 비율의 폴리로탁산 모노머 자체는 신규 화합물이다. 즉,

[0164] 축 분자와, 당해 축 분자를 포접하는 복수의 환상 분자로 이루어지는 복합 분자 구조를 갖고 있고, 당해 환상 분자에 OH기를 갖는 측쇄가 도입된 폴리로탁산 화합물에 있어서, 당해 측쇄의 OH기를 변성한 폴리로탁산 모노머이며,

[0165] 당해 측쇄의 OH기의 1몰% 이상 100몰% 미만이 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있고,

[0166] 당해 측쇄의 OH기의 0몰% 초과 99몰% 이하가 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의해 변성되어 있으며, 또한,

[0167] 당해 측쇄의 OH기의 잔존 비율(잔존하는 OH기의 비율)이 0몰% 이상 60몰% 이하인 폴리로탁산 모노머는 신규의 화합물이다. 이 신규의 폴리로탁산 모노머는, 상기 (A) 폴리로탁산 모노머의 하위 개념의 화합물이다. 즉, 이 신규의 폴리로탁산 모노머는, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물과 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물과의 양쪽에서 변성되어 있는 것을 특징으로 한다. 이러한 신규의 폴리로탁산 모노머는, 얻어지는 경화체의 기계적 강도를 향상시킬 수 있으며, 또한, 타성분과의 상용성을 향상할 수 있다.

[0168] 보다 이 효과를 발휘시키기 위해서는,

[0169] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 5몰% 이상 38몰% 이하,

[0170] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 2몰% 이상 65몰% 이하,

[0171] 잔존하는 OH기의 비율이 0몰% 이상 60몰% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0172] 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율이 5몰% 이상 35몰% 이하,

[0173] 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율이 5몰% 이상 65몰% 이하,

[0174] 잔존하는 OH기의 비율이 5몰% 이상 60몰% 이하로 하는 것이 더 바람직하다.

[0175] 특히, 타성분과의 상용성을 보다 높이기 위해서는,

[0176] 당해 측쇄의 OH기의 5몰% 이상 35몰% 이하가 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되고,

[0177] 당해 측쇄의 OH기의 25몰% 이상 60몰% 이하가 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의해 변성되며, 또한,

[0178] 당해 측쇄의 OH기의 잔존 비율이 5몰% 이상 40몰% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0179] 또한, 상기 배합 비율에 있어서, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의한 변성 비율, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물에 의한 변성 비율, 및 측쇄의 OH기의 잔존 비율의 합계는 100몰%이다.

[0180] (호적한 (A) 폴리로탁산 모노머의 구조·분자량)

[0181] 본 발명에 있어서, 호적하게 사용되는 (A) 폴리로탁산 모노머는, 상기의 각 성분 중에서도, 양단에 아다만틸기로 결합해 있는 폴리에틸렌글리콜을 축 분자로 하고, α-시클로덱스트린환을 갖는 환상 분자로 하고, 추가로, 폴리카프로락톤에 의해 당해 환에 측쇄(말단이 OH기)가 도입된 폴리로탁산 화합물의 측쇄의 OH기를 라디칼 중합성기를 갖는 화합물로 변성한 것이 바람직하다.

[0182] 또한, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물, 및 필요에 따라 사용하는 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물로 변성한 (A) 폴리로탁산 모노머의 중량 평균 분자량(Mw)은, 100,000~1,000,000의 범위에 있는 것이 바람직하다. 당해 (A) 폴리로탁산 모노머의 중량 평균 분자량(Mw)이 이 범위에 있음으로써, 타성분과의 상용성이 향상하고, 경화체의 투명성을 보다 향상할 수 있다. 타성분과의 상용성, 경화체의 투명성 등을 고려하면, 당해 (A) 폴리로탁산 모노머의 중량 평균 분자량(Mw)은, 150,000~800,000의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 150,000~650,000의 범위에 있는 것이 더 바람직하고, 150,000~500,000의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다. 또한, 이 중량 평균 분자량(Mw)은, 하기의 실시예에서 기재한 GPC 측정 방법으로 측정한 값이다.

[0183] 본 발명에 사용되는 (A) 폴리로탁산 모노머의 제조 방법으로서는, 특별히 한정은 없다. 상기 (A) 폴리로탁산 모노머의 제조 방법으로서는, 예를 들면, 상기 폴리로탁산 화합물과, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 반응(측쇄의 OH기를 변성)시킴으로써, (A) 폴리로탁산 모노머를 얻는 방법(방법 1), 상기 폴리로탁산 화합물과, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물을 반응(측쇄의 OH기를 변성)시키고, 그 다음에 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물과 반응(측쇄의 OH기를 변성)시킴으로써, (A) 폴리로탁산 모노머를 얻는 방법(방법 2), 상기 폴리로탁산 화합물과, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물을 반응(측쇄의 OH기를 변성)시키고, 그 다음에 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물과 반응(측쇄의 OH기를 변성)시킴으로써, (A) 폴리로탁산 모노머를 얻는 방법(방법 3), 상기 폴리로탁산 화합물과, 상기 라디칼 중합성기를 갖는 화합물과, 상기 라디칼 중합성기를 갖지 않는 화합물을 반응(측쇄의 OH기를 변성)시킴으로써, (A) 폴리로탁산 모노머를 얻는 방법(방법 4)을 들 수 있다.

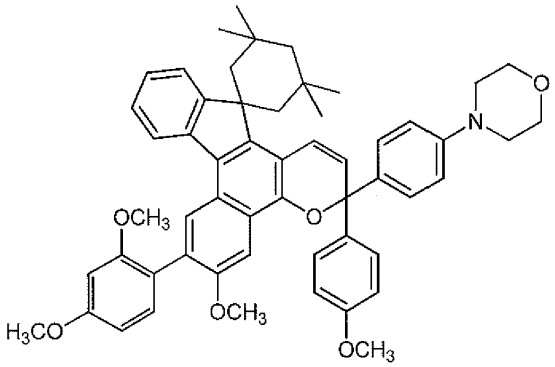
[0184] (B) 포토크로믹 화합물;

[0185] 포토크로믹성을 나타내는 포토크로믹 화합물(이하, 단순히 「(B) 성분」이라고 하는 경우도 있음)로서는, 그 자체 공지의 것을 사용할 수 있고, 이들은, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.

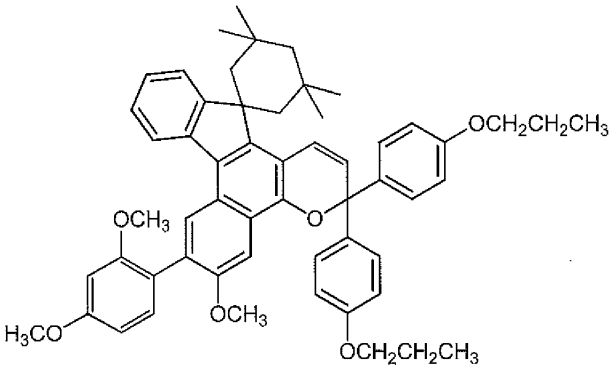
[0186] 이러한 포토크로믹 화합물로서 대표적인 것은, 풀기드 화합물, 크로멘 화합물 및 스피로옥사진 화합물이며, 예를 들면, 일본국 특개평2-28154호 공보, 일본국 특개소62-288830호 공보, WO94/22850호, WO96/14596호 등, 많은 문헌에 개시되어 있다.

[0187] 본 발명에 있어서는, 공지의 포토크로믹 화합물 중에서도, 발색 농도, 초기 착색성, 내구성, 퇴색 속도 등의 포토크로믹성의 관점에서, 인데노〔2,1-f〕나프토〔1,2-b〕피란 골격을 갖는 크로멘 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하고, 특히 분자량이 540 이상의 크로멘 화합물이, 발색 농도 및 퇴색 속도가 특히 우수하기 때문에 호적하게 사용된다.

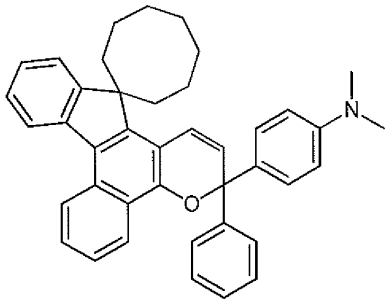
[0188] 이하에 나타내는 크로멘 화합물은, 본 발명에 있어서 특히 호적하게 사용되는 크로멘 화합물의 예이다.



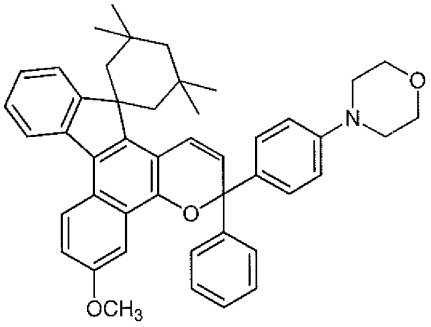
[0189]



[0190]



[0191]



[0192]

[0193] (C) 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체

[0194] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, 상기 (A) 폴리로탁산 모노머 이외의 중합성 단량체(이하, 단순히 (C) 중합성 단량체, 또는 (C) 성분이라고 하는 경우도 있음)를 포함한다.

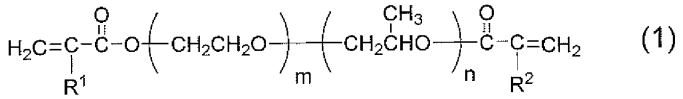
[0195] 상기 (C) 중합성 단량체로서는, 특별히 제한되는 것이 아니라, 공지의 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 2개 이상 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 2개 갖는 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머(이하, 단순히 「(C1) 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머」, 또는 (C1) 성분이라고 하는 경우도 있음), 당해 (메타)아크릴레이트기를 분자

내에 3개 이상 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머(이하, 단순히 「(C2) 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머」, 또는 (C2) 성분이라고 하는 경우도 있음)를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, (메타)아크릴레이트기를 1개 갖는 단관능 (메타)아크릴레이트 모노머(이하, 단순히 (C3) 단관능 (메타)아크릴레이트 모노머, 또는 (C3) 성분이라고 하는 경우도 있음)를 포함할 수도 있다. 이들 (C) 중합성 단량체에 대해서 설명한다.

[0196] (C1) 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머;

[0197] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, (C1) (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 2개 갖는 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머를 포함하는 것이 바람직하다. 이하에, 그 구체예를 나타낸다. 구체적으로는, 하기 식 (1), (2) 및 (3)에 나타내는 화합물이다. 하기 식 (1)로 표시되는 화합물을, 이하, 단순히 (C1-1) 성분이라고 하는 경우도 있고, 하기 식 (2)로 표시되는 화합물을, 이하, 단순히 (C1-2) 성분이라고 하는 경우도 있고, 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물을, 이하, 단순히 (C1-3) 성분이라고 하는 경우도 있다. 그 외, 우레탄 결합을 갖는 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머(이하, 단순히 (C1-4) 성분이라고 하는 경우도 있음), 상기 (C1-1) 성분, 상기 (C1-2) 성분, 상기 (C1-3) 성분, 및 상기 (C1-4) 성분에 해당하지 않는 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머(이하, 단순히 (C1-5) 성분이라고 하는 경우도 있음)에 대해서 설명한다.

[0198] (C1-1) 하기 식 (1)로 표시되는 화합물



(1)

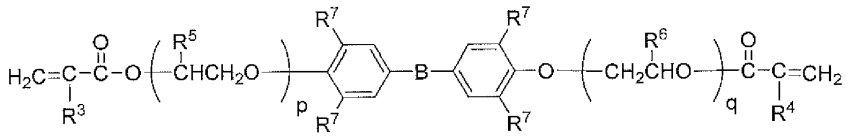
[0199]

[0200] 식 중, R^1 및 R^2은, 각각 독립하여, 수소 원자, 또는 메틸기이고, m 및 n은 각각 독립하여 0 이상의 정수이며, 또한, m+n은 2 이상의 정수이다.

[0201] 상기 식 (1)로 표시되는 화합물을 구체적으로 예시하면, 이하와 같다.

[0202] 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 펜타프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트, 펜타에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디아크릴레이트, 펜타프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜과 폴리에틸렌글리콜의 혼합물로 이루어지는 디메타아크릴레이트(폴리에틸렌이 2개, 폴리프로필렌이 2개의 반복 단위를 가짐), 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 330), 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 536), 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 736), 트리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트(특히 평균 분자량 536), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 258), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 308), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 508), 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(특히 평균 분자량 708), 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트아크릴레이트(특히 평균 분자량 536).

[0203] (C1-2) 하기 식 (2)로 표시되는 화합물



(2)

[0204]

[0205] 식 중, R^3 및 R^4은, 각각 독립하여, 수소 원자 또는 메틸기이며,

[0206] R^5 및 R^6은, 각각 독립하여, 수소 원자 또는 메틸기이며,

[0207] R^7은 각각 독립하여, 수소 원자 또는 할로겐 원자이며,

[0208] B는, -O-, -S-, $-(SO_2)-$, -CO-, $-CH_2-$,

[0209] $-CH=CH-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CH_3)(C_6H_5)-$

[0210] 중 어느 하나이며,

[0211] p 및 q는 각각 1 이상의 정수이며, p+q는 평균치로 2 이상 30 이하이다.

[0212] 또한, 상기 식 (2)로 표시되는 중합성 모노머는, 통상, 분자량이 다른 분자의 혼합물의 형태로 얻을 수 있다. 그 때문에, p 및 q는 평균치로 나타냈다.

[0213] 상기 식 (2)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 예를 들면, 이하의 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0214] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시·에톡시)페닐]프로판(p+q=2),

[0215] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시·디에톡시)페닐]프로판(p+q=4),

[0216] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시·폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=7),

[0217] 2,2-비스(3,5-디브로모-4-메타크릴로일옥시에톡시페닐)프로판(p+q=2),

[0218] 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시디프로폭시페닐)프로판(p+q=4),

[0219] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시·디에톡시)페닐]프로판(p+q=4),

[0220] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시·폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=3),

[0221] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시·폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=7),

[0222] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=10),

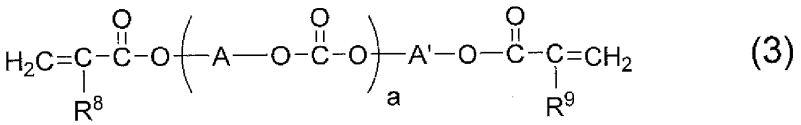
[0223] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=17),

[0224] 2,2-비스[4-메타크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=30),

[0225] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=10),

[0226] 2,2-비스[4-아크릴로일옥시(폴리에톡시)페닐]프로판(p+q=20).

[0227] (C1-3) 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물



(3)

[0228]

[0229] 식 중, R^8 및 R^9은, 각각 독립하여, 수소 원자 또는 메틸기이며,

[0230] a는 평균치로 1~20의 수이며,

[0231] A 및 A'는, 서로 동일해도 달라도 되고, 각각 탄소수 2~15의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기이며, A가 복수 존재할 경우에는, 복수의 A는 동일한 기여도, 다른 기여도 된다.

[0232] 상기 식 (3)으로 표시되는 화합물은, 폴리카보네이트디올과 (메타)아크릴산을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0233] 여기에서, 사용되는 폴리카보네이트디올로서는, 이하의 것을 예시할 수 있다. 구체적으로는, 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 옥타메틸렌글리콜, 노나메틸렌글리콜 등의 폴리알킬렌글리콜의 포스겐화로 얻어지는 폴리카보네이트디올(500~2,000의 수평균 분자량을 갖는 것);

[0234] 2종 이상의 폴리알킬렌글리콜의 혼합물, 예를 들면, 트리메틸렌글리콜과 테트라메틸렌글리콜의 혼합물, 테트라메틸렌글리콜과 헥사메틸렌디글리콜의 혼합물, 펜타메틸렌글리콜과 헥사메틸렌글리콜의 혼합물, 테트라메틸렌글리콜과 옥타메틸렌글리콜의 혼합물, 헥사메틸렌글리콜과 옥타메틸렌글리콜의 혼합물 등)의 포스겐화로 얻어지는 폴리카보네이트디올(수평균 분자량 500~2,000);

[0235] 1-메틸트리메틸렌글리콜의 포스겐화로 얻어지는 폴리카보네이트디올(수평균 분자량 500~2,000).

[0236] (C1-4) 우레탄 결합을 갖는 2관능 (메타)아크릴레이트

[0237] (C1-4) 성분은, 폴리올과 폴리이소시아네이트와의 반응물이 대표적이다. 여기에서, 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들면, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 리신이소시아네이트, 2,2,4-헥사메틸렌디이소시아네이트, 다이머산디이소시아네이트, 이소프로필리덴비스-4-시클로헥실이소시아네이트, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 또는 메틸시클로헥산디이소시아네이트를 들 수 있다.

[0238] 한편, 폴리올로서는, 탄소수 2~4의 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 헥사메틸렌옥사이드의 반복 단위를 갖는 폴리알킬렌글리콜, 혹은 폴리카프로락톤디올 등의 폴리에스테르디올을 들 수 있다. 또한, 폴리카보네이트디올, 폴리부타디엔디올, 또는 펜타에리트리톨, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,9-노난디올, 1,8-노난디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,4-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 글리세린, 트리메틸올프로판 등도 예시할 수 있다.

[0239] 또한, 이들 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 반응에 의해 우레탄 프리폴리머로 한 것을, 2-히드록시(메타)아크릴레이트로 더 반응시킨 반응 혼합물이나, 상기 디이소시아네이트를 2-히드록시(메타)아크릴레이트와 직접 반응시킨 반응 혼합물인 우레탄(메타)아크릴레이트 모노머 등도 사용할 수 있다.

[0240] 2관능인 것으로서는, 신나카무라가가쿠고교(주)제의 U-2PPA(분자량 482), UA-122P(분자량 1,100), U-122P(분자량 1,100), 및 다이세루유씨비사제의 EB4858(분자량 454)을 들 수 있다.

[0241] (C1-5) 그 밖의 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머

[0242] (C1-5) 성분으로서는, 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬렌기의 양말단에 (메타)아크릴레이트기를 갖는 화합물을 들 수 있다. (C1-5) 성분으로서는, 탄소수 6~20의 알킬렌기를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 1,9-노난디올디아크릴레이트, 1,9-노난디올디메타크릴레이트, 1,10-데칸디올디아크릴레이트, 1,10-데칸디올디메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0243] 그 외, (C-5) 성분으로서는, 황 원자를 포함하는 2관능 (메타)아크릴레이트 모노머를 들 수 있다. 황 원자는 설피드기로서 분자쇄의 일부를 이루고 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 비스(2-메타크릴로일옥시에틸티오에틸)설피드, 비스(메타크릴로일옥시에틸)설피드, 비스(아크릴로일옥시에틸)설피드, 1,2-비스(메타크릴로일옥시에틸티오)에탄, 1,2-비스(아크릴로일옥시에틸)에탄, 비스(2-메타크릴로일옥시에틸티오에틸)설피드, 비스(2-아크릴로일옥시에틸티오에틸)설피드, 1,2-비스(메타크릴로일옥시에틸티오에틸티오)에탄, 1,2-비스(아크릴로일옥시에틸티오에틸티오)에탄, 1,2-비스(메타크릴로일옥시이소프로필티오이소프로필)설피드, 1,2-비스(아크릴로일옥시이소프로필티오이소프로필)설피드를 들 수 있다.

[0244] 이상의 (C1-1) 성분, (C1-2) 성분, (C1-3) 성분, (C1-4) 성분, 및 (C1-5) 성분에 있어서는, 각 성분에 있어서의 단독 성분을 사용할 수도 있고, 상기에서 설명한 복수 종류의 것을 사용할 수도 있다. 복수 종류의 것을 사용할 경우에는, (C1) 성분의 기준이 되는 질량은, 복수 종류의 것의 합계량이다.

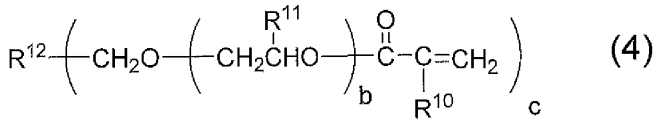
[0245] 다음으로, (C2) (메타)아크릴레이트기를 분자 내에 3개 이상 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머에 대해서 설명한다.

[0246] (C2) 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머

[0247] (C2) 성분으로서는, 하기 식 (4)로 표시되는 화합물 (이하, 단순히 (C2-1) 성분이라고 하는 경우도 있음), 우레탄 결합을 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머(이하, 단순히 (C2-2) 성분이라고 하는 경우도 있음), 그리고, 상기 (C2-1) 성분, 및 상기 (C2-2) 성분에 해당하지 않는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머(이하, 단순히 (C2-3) 성분이라고 하는 경우도 있음)를 들 수 있다.

[0248] (C2-1) 하기 식 (4)로 표시되는 화합물

[0249] 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머로서는, 하기 식 (4)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



(4)

[0250]

[0251] 식 중, R^{10}은, 각각 독립하여, 수소 원자 또는 메틸기이며,

[0252] R^{11}은, 각각 독립하여, 수소 원자 또는 탄소수 1~2의 알킬기이며,

[0253] R^{12}은, 탄소수 1~10인 3~6가의 유기기이며,

[0254] b는, 평균치로 0~3의 수이며, c는 3~6의 수이다.

[0255] R^{11}으로 표시되는 탄소수 1~2의 알킬기로서는 메틸기가 바람직하다. R^{12}으로 표시되는 유기기로서는, 폴리올로부터 유도되는 기, 3~6가의 탄화수소기, 3~6가의 우레탄 결합을 포함하는 유기기를 들 수 있다.

[0256] 상기 식 (4)로 표시되는 화합물을 구체적으로 나타내면 이하와 같다. 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리에틸렌글리콜트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리에틸렌글리콜트리아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라메타크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트.

[0257] (C2-2) 우레탄 결합을 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머

[0258] (C2-2) 성분은, (C1-4) 성분에서 설명한 폴리이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물을 반응시켜 얻어지는 것이며, 분자 중에 3개 이상의 (메타)아크릴레이트기를 갖는 화합물이다. 시판품으로서, 신나카무라가가쿠고교(주)제의 U-4HA(분자량 596, 관능기수 4), U-6HA(분자량 1,019, 관능기수 6), U-6LPA(분자량 818, 관능기수 6), U-15HA(분자량 2,300, 관능기수 15)를 들 수 있다.

[0259] (C2-3) 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머

[0260] (C2-3) 성분으로서는, 폴리에스테르 화합물의 말단을 (메타)아크릴레이트기로 수식한 화합물이다. 원료가 되는 폴리에스테르 화합물의 분자량이나 (메타)아크릴레이트기의 수식량에 의해 각종 폴리에스테르(메타)아크릴레이트 화합물이 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 4관능 폴리에스테르 올리고머(분자량 2,500~3,500, 다이세루유씨비사, EB80 등), 6관능 폴리에스테르 올리고머(분자량 6,000~8,000, 다이세루유씨비사, EB450 등), 6관능 폴리에스테르 올리고머(분자량 45,000~55,000, 다이세루유씨비사, EB1830 등), 4관능 폴리에스테르 올리고머(특히 분자량 10,000의 다이이치고교세이야쿠사, GX8488B 등) 등을 들 수 있다.

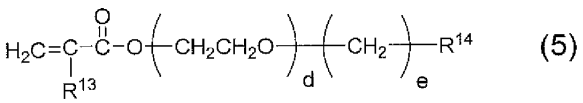
[0261] 이상에 예시한 (C2) 성분((C2-1) 성분, (C2-2) 성분, (C2-3) 성분)을 사용함으로써, 중합에 의해 가교 밀도가 향상하고, 얻어지는 경화체의 표면 경도를 높일 수 있다. 따라서, 특히, 코팅법으로 얻어지는 포토크로믹 경화체(적층체)로 할 경우에 있어서는, (C2) 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 특히 (C2) 성분 중에서도 (C2-1) 성분을 사용하는 것이 바람직하다.

[0262] 이상의 (C2-1) 성분, (C2-2) 성분, 및 (C2-3) 성분은, 각 성분에 있어서의 단독 성분을 사용할 수도 있고, 상기에서 설명한 복수 종류의 것을 사용할 수도 있다. 복수 종류의 것을 사용할 경우에는, (C2) 성분의 기준이 되는 질량은, 복수 종류의 것의 합계량이다.

[0263] 다음으로, (C3) (메타)아크릴레이트기를 1개 갖는 단관능 (메타)아크릴레이트 모노머에 대해서 설명한다.

[0264] (C3) 단관능 (메타)아크릴레이트 모노머

[0265] (C3) 성분으로서는, 예를 들면 하기 식 (5)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0266] 

(5)

[0267] 식 중, R^{13}은, 각각 독립하여, 수소 원자 또는 메틸기이며,

[0268] R^{14}은, 수소 원자, 메틸디메톡시실릴기, 트리메톡시실릴기, 또는 글리시딜기이며,

[0269] d는, 0~10의 정수이며,

[0270] e는, 0~20의 정수이다.

[0271] 상기 식 (5)로 표시되는 화합물을 구체적으로 나타내면 이하와 같다. 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트

(특히 평균 분자량 293), 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(특히 평균 분자량 468), 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(특히 평균 분자량 218), 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(특히 평균 분자량 454), 스테아릴메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, γ-메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, 글리시딜메타크릴레이트.

[0272] (C) 성분에 있어서의 각 성분의 배합 비율

[0273] (C) 중합성 단량체는, 상기 (C1) 성분, 상기 (C2) 성분, 필요에 따라, 상기 (C3) 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 (C) 성분의 전량을 100질량%로 했을 때, 각 성분은, 얻어지는 포토크로믹 경화체의 경도, 기계적 특성, 생산성, 그리고, 발색 농도, 및 퇴색 속도와 같은 포토크로믹 특성을 고려하면,

[0274] 상기 (C1) 성분 30~80질량%, 상기 (C2) 성분 10~55질량%, 상기 (C3) 성분 0~20질량%로 하는 것이 바람직하고,

[0275] 상기 (C1) 성분 30~80질량%, 상기 (C2) 성분 10~50질량%, 상기 (C3) 성분 0~20질량%로 하는 것이 보다 바람직하고,

[0276] 상기 (C1) 성분 35~70질량%, 상기 (C2) 성분 20~50질량%, 상기 (C3) 성분 1~15질량%로 하는 것이 더 바람직하고,

[0277] 상기 (C1) 성분 40~70질량%, 상기 (C2) 성분 25~50질량%, 상기 (C3) 성분 1~10질량%로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0278] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, 이상의 (A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분을 필수 성분이라고 하는 것이다. 당해 포토크로믹 경화성 조성물은, 하기에 나타내는 공지의 첨가 성분 등을 포함할 수도 있다.

[0279] (중합개시제)

[0280] 중합개시제에는, 열중합개시제와 광중합개시제가 있고, 그 구체예는 이하와 같다.

[0281] 열중합개시제로서는,

[0282] 디아실퍼옥사이드; 벤조일퍼옥사이드, p-클로로벤조일퍼옥사이드, 데카노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드,

[0283] 퍼옥시에스테르; t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사네이트, t-부틸퍼옥시네오데카네이트, 쿠밀퍼옥시네오데카네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트,

[0284] 퍼카보네이트; 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트,

[0285] 아조 화합물; 아조비스이소부티로니트릴

[0286] 등을 들 수 있다.

[0287] 광중합개시제로서는,

[0288] 아세토페논계 화합물; 1-페닐-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온,

[0289] α-디카르보닐계 화합물; 1,2-디페닐에탄디온, 메틸페닐글리콕실레이트,

[0290] 아실포스핀옥사이드계 화합물; 2,6-디메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀산메틸에스테르, 2,6-디클로로벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,6-디메톡시벤조일디페닐포스핀옥사이드

[0291] 를 들 수 있다.

[0292] 또한, 광중합개시제를 사용할 경우에는, 3급 아민 등의 공지의 중합 경화 촉진 조제를 병용할 수도 있다.

[0293] (그 밖의 배합 성분)

[0294] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물에는, 본 발명의 효과를 훼손하지 않는 범위에서 그 자체 공지의 각종 배합제, 예를 들면, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 자외선 안정제, 산화 방지제, 착색 방지제, 대전 방지제, 형광

염료, 염료, 안료, 향료 등의 각종 안정제, 첨가제, 용제, 레벨링제를 필요에 따라 배합할 수 있다.

[0295] 그 중에서도, 자외선 안정제를 사용하면 포토크로믹 화합물의 내구성을 향상시킬 수 있기 때문에 호적하다. 이러한 자외선 안정제로서는, 힌더드아민 광안정제, 힌더드페놀 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등이 알려져 있다. 특히 호적한 자외선 안정제는, 이하와 같다.

[0296] ·비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트

[0297] 아사히덴카고교(주)제 아데카스타브 LA-52, LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-77, LA-82, LA-87,

[0298] ·2,6-디-t-부틸-4-메틸-페놀에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-t-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트]

[0299] 치바·스페셜리티·케미컬사제의 IRGANOX 1010, 1035, 1075, 1098, 1135, 1141, 1222, 1330, 1425, 1520, 259, 3114, 3790, 5057, 565, 254

[0300] 를 들 수 있다.

[0301] 이러한 자외선 안정제의 사용량은, 본 발명의 효과를 훼손하지 않는 한 특별히 제한되는 것이 아니지만, 통상, (A) 성분과 (C) 성분과의 합계량 100질량부에 대하여, 0.001~10질량부, 특히 0.01~1질량부의 범위이다. 특히 힌더드아민 광안정제를 사용할 경우, 포토크로믹 화합물의 종류에 따라 내구성의 향상 효과에 차이가 있는 결과, 조정된 발색 색조의 색 어긋남이 생기지 않도록 하기 위해, (B) 성분 1몰당 0.5~30몰, 보다 바람직하게는 1~20몰, 더 바람직하게는 2~15몰의 양으로 하는 것이 좋다.

[0302] <(Z) 포토크로믹 경화성 조성물의 호적 조성>

[0303] 상술한 (A) 폴리로탁산 모노머, (B) 포토크로믹 화합물, (C) 중합성 단량체를 필수 성분이라고 하는 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물에서는, (A) 성분과 (C) 성분과의 합계량을 100질량부로 했을 때, (B) 성분을 0.0001~10질량부의 양으로 배합하는 것이 바람직하고, 0.001~10질량부의 양으로 배합하는 것이 보다 바람직하고, 0.01~10질량부의 양으로 배합하는 것이 더 바람직하다. 즉, 포토크로믹 화합물의 사용량이 지나치게 적을 경우에는, 양호한 포토크로믹성의 발현이 곤란해지고, 그 사용량이 지나치게 많으면, 증점 등에 의해, 이 포토크로믹 조성물의 취급이 곤란해져, 원하는 방식에 따라 포토크로믹성을 발현시키는 것이 곤란해질 우려가 있다.

[0304] 또한, (A) 폴리로탁산 모노머의 사용량은, 포토크로믹 경화성 조성물의 점도상승을 억제하며, 또한 (A) 폴리로탁산 모노머에 의한 포토크로믹성 향상 효과를 효과적으로 발휘시키기 위해서는, 이하의 배합량으로 하는 것이 바람직하다. 즉, (A) 성분과 (C) 성분과의 합계량을 100질량부로 했을 때, (A) 성분은 0.1~50질량부로 하는 것이 바람직하고, 0.5~20질량부로 하는 것이 더 바람직하고, 0.1~10질량부로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0305] <포토크로믹 경화성 조성물의 사용>

[0306] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, 예를 들면, 각 성분을 혼련하여 포토크로믹 경화성 조성물을 조제하고, 이것을 중합 경화시킴으로써 포토크로믹 경화체를 제작하는 것이 바람직하다. 그리고, 이 경화체에 의해 포토크로믹성을 발현시키는 것이 바람직하다.

[0307] 포토크로믹 경화체를 제작하기 위한 중합 경화는, 자외선, α선, β선, γ선 등의 활성 에너지선의 조사, 열, 혹은 양자의 병용 등에 의해, 라디칼 중합 반응에 의해 행해진다. 즉, 중합성 모노머나 중합 경화 촉진제의 종류 및 형성되는 포토크로믹 경화체의 형태에 따라, 적의의 중합 수단을 채용하면 된다. 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물을 코팅법에 의해 경화체로 할 경우에는, 균일한 막두께가 얻어지는 이유에서, 광중합을 채용하는 것이 바람직하다.

[0308] 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물을 광중합시킬 때에는, 중합 조건 중, 특히 UV 강도는 얻어지는 포토크로믹 경화체의 성상(性狀)에 영향을 준다. 이 조도 조건은, 광중합개시제의 종류와 양이나 중합성 모노머의 종류에 따라 영향을 받으므로 일률적으로 한정은 할 수 없지만, 일반적으로 365㎚의 파장에서 50~500㎽/㎠의 UV광을 0.5~5분의 시간으로 광조사하도록 조건을 선택하는 것이 바람직하다.

[0309] 적층법에 의해 포토크로믹성을 발현시킬 경우에는, 포토크로믹 경화성 조성물을 도포액으로서 사용하고, 스핀코팅이나 디핑 등에 의해, 렌즈 기재 등의 광학 기재의 표면에 당해 도포액을 도포하고, 그 다음에, 질소 등의 불활성 가스 중에서의 UV 조사나 가열 등에 의해 중합 경화를 행함으로써, 광학 기재의 표면에 포토크로믹 경화체로 이루어지는 포토크로믹층이 형성된다(코팅법).

[0310] 상기와 같은 적층법(코팅법)에 의해 포토크로믹층을 광학 기재의 표면에 형성할 경우에는, 미리 광학 기재의 표

면에, 알칼리 용액, 산 용액 등에 의한 화학적 처리, 코로나 방전, 플라스마 방전, 연마 등에 의한 물리적 처리를 행해 둠으로써, 포토크로믹층과 광학 기재와의 밀착성을 높일 수도 있다. 물론, 광학 기재의 표면에 투명한 접착 수지층을 마련해 두는 것도 가능하다.

[0311] 상술한 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, 발색 농도나 퇴색 속도 등이 우수한 포토크로믹성을 발현시킬 수 있고, 게다가, 기계적 강도 등의 특성을 저감시키지도 않고, 포토크로믹성이 부여된 광학 기재, 예를 들면 포토크로믹 렌즈의 제작에 유효하게 이용된다. 또한, 상기에는 코팅법에 대해서 설명했지만, 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물은, 주형 중합에 의해 포토크로믹 경화체를 제조할 수도 있다.

[0312] 또한, 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물에 의해 형성되는 포토크로믹층이나 포토크로믹 경화체는, 그 용도에 따라, 분산 염료 등의 염료를 사용하는 염색, 실란커플링제나 규소, 지르코늄, 안티몬, 알루미늄, 주석, 텅스텐 등의 졸을 주성분이라고 하는 하드 코팅제를 사용한 하드 코팅막의 작성, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 등의 금속 산화물의 증착에 의한 박막 형성, 유기 고분자를 도포한 박막에 의한 반사 방지 처리, 대전 방지 처리 등의 후가공을 실시하는 것도 가능하다.

[0313] [실시예]

[0314] 다음으로, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 본 실시예에 한정되는 것이 아니다. 우선, 본 발명에서 사용한 측정 장치, 및 각 성분의 제조 방법 등에 대해서 설명한다.

[0315] (분자량 측정; 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC 측정))

[0316] GPC의 측정은, 장치로서 액체 크로마토그래프 장치(니혼워터즈사제)를 사용했다. 칼럼은 분석하는 샘플의 분자량에 따라, 쇼와덴코 가부시키가이샤제 Shodex GPC KF-802(배제 한계 분자량: 5,000), KF-802.5(배제 한계 분자량: 20,000), KF-803(배제 한계 분자량: 70,000), KF-804(배제 한계 분자량: 400,000), KF-805(배제 한계 분자량: 2,000,000)을 적의 사용했다. 또한, 전개액으로서 디메틸포름아미드(DMF)를 사용하고, 유속 1ml/min, 온도 40℃의 조건으로 측정했다. 표준 시료에 폴리스티렌을 사용하고, 비교 환산에 의해 중량 평균 분자량을 구했다. 또한, 검출기로는 시차 굴절율계를 사용했다.

[0317] <중합성 관능기 도입 측쇄를 갖는 폴리로탁산 모노머(A)의 합성>

[0318] 제조예

[0319] (1-1) PEG-COOH의 조제;

[0320] 축 분자 형성용의 폴리머로서, 분자량 35,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 준비했다.

[0321] 하기 처방;

[0322] PEG 10g

[0323] TEMPO (2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시라디칼) 100mg

[0324] 브롬화나트륨 1g

[0325] 을 준비하고, 각 성분을 물 100mL에 용해시켰다. 이 용액에, 시판하는 차아염소산 나트륨 수용액(유효 염소 농도 5%) 5mL를 첨가하고, 실온에서 10분간 교반했다. 그 후, 에탄올을 최대 5mL까지의 범위로 첨가하여 반응을 종료시켰다. 그리고, 50mL의 염화메틸렌을 사용한 추출을 행한 후, 염화메틸렌을 유거(留去)하고, 250mL의 에탄올에 용해시키고 나서, -4℃의 온도에서 12시간 걸쳐 재침(再沈)시키고, PEG-COOH를 회수하고, 건조했다.

[0326] (1-2) 폴리로탁산의 조제;

[0327] 상기에서 조제된 PEG-COOH 3g 및 α-시클로덱스트린(α-CD) 12g을 각각, 70℃의 온수 50mL에 용해시켜, 얻어진 각 용액을 혼합하고, 잘 흔들어 섞었다. 그 다음에, 이 혼합 용액을, 4℃의 온도에서 12시간 재침시켜, 석출한 포접 착체를 동결 건조하여 회수했다. 그 후, 실온에서 디메틸포름아미드(DMF) 50ml에, 아다만탄아민 0.13g을 용해한 후, 상기의 포접 착체를 첨가하여 신속히 잘 흔들어 섞었다. 계속해서 BOP 시약(벤조트리아졸-1-일-옥시-트리스(디메틸아미노)포스포늄헥사플루오로포스페이트) 0.38g을 DMF에 용해한 용액을 더 첨가하여, 잘 흔들어 섞었다. 또한 디이소프로필에틸아민 0.14ml를 DMF에 용해시킨 용액을 첨가하여 잘 흔들어 섞어서 슬러리상의 시약을 얻었다.

[0328] 상기에서 얻어진 슬러리상의 시약을 4℃에서 12시간 정치(靜置)했다. 그 후, DMF/메탄올 혼합 용매(체적비 1

/1) 50ml를 첨가, 혼합, 원심 분리를 행하여 상징(上澄)을 버렸다. 또한, 상기 DMF/메탄올 혼합 용액에 의한 세정을 행한 후, 메탄올을 사용하여 세정, 원심 분리를 행하여, 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 진공 건조로 건조시킨 후, 50mL의 DMSO에 용해시켜, 얻어진 투명한 용액을 700mL의 수중에 적하하여 폴리로탁산을 석출시켰다. 석출한 폴리로탁산을 원심 분리로 회수하고, 진공 건조시켰다. 또한 DMSO에 용해, 수중에서 석출, 회수, 건조를 행하여, 정제 폴리로탁산을 얻었다. 이때의 α-CD의 포접량은 0.25이다.

[0329] 여기에서, 포접량은, DMSO-d_6에 폴리로탁산을 용해하고, ^{1}H-NMR 측정 장치(니혼덴시제 JNM-LA500)에 의해 측정하고, 이하의 방법에 의해 산출했다.

[0330] 여기에서, X, Y 및 X/(Y-X)는, 이하의 의미를 나타낸다.

[0331] X: 4~6ppm의 시클로덱스트린의 수산기 유래 프로톤의 적분치.

[0332] Y: 3~4ppm의 시클로덱스트린 및 PEG의 메틸렌쇄 유래 프로톤의 적분치.

[0333] X/(Y-X): PEG에 대한 시클로덱스트린의 프로톤비

[0334] 우선, 이론적으로 최대 포접량 1일 때의 X/(Y-X)를 미리 산출하고, 이 값과 실제의 화합물의 분석치로부터 산출된 X/(Y-X)를 비교함으로써 포접량을 산출했다.

[0335] (1-3) 폴리로탁산에의 측쇄의 도입;

[0336] 상기에서 정제된 폴리로탁산 500mg을 1mol/L의 NaOH 수용액 50mL에 용해하고, 프로필렌옥사이드 3.83g(66mmol)을 첨가하고, 아르곤 분위기 하, 실온에서 12시간 교반했다. 그 다음에, 1mol/L의 HCl 수용액을 사용하고, 상기의 폴리로탁산 용액을, pH가 7~8이 되도록 중화하고, 투석 튜브로 투석한 후, 동결 건조하여, 히드록시프로필화 폴리로탁산을 얻었다. 얻어진 히드록시프로필화 폴리로탁산은, ^{1}H-NMR 및 GPC로 동정(同定)하고, 원하는 구조를 갖는 히드록시프로필화 폴리로탁산인 것을 확인했다.

[0337] 또한, 히드록시프로필기에 의한 환상 분자의 OH기에의 수식도는 0.5이며, GPC 측정에 의해 중량 평균 분자량(Mw): 180,000이었다.

[0338] 얻어진 히드록시프로필화 폴리로탁산 5g을, ε-카프로락톤 22.5g에 80℃에서 용해시킨 혼합액을 조제했다. 이 혼합액을, 건조 질소를 블로우시키면서 110℃에서 1시간 교반한 후, 2-에틸헥산산주석(Ⅱ)의 50wt% 자일렌 용액 0.16g을 가하고, 130℃에서 6시간 교반했다. 그 후, 자일렌을 첨가하여, 불휘발 농도가 약 35질량%의 측쇄를 도입한 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산 자일렌 용액을 얻었다.

[0339] (1-4) OH기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산(a1(이하, 단순히 (a1)이라고 하는 경우도 있음) 폴리로탁산 화합물에 해당)의 조제;

[0340] 상기에서 조제된 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산 자일렌 용액을 헥산 중에 적하하고, 회수하고, 건조함으로써, 측쇄의 말단으로서 OH기를 갖는 측쇄 수식 폴리로탁산(a1)을 얻었다.

[0341] 이 폴리로탁산(a1)의 물성은 이하와 같았다.

[0342] 측쇄의 수식도: 0.5(%로 표시하면 50%가 됨).

[0343] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 500.

[0344] 폴리로탁산 중량 평균 분자량(Mw)(GPC): 700,000.

[0345] <실시예 1> (2-1) 아크릴레이트기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(A1(이하, 단순히 (A1)이라고 하는 경우도 있음))의 조제

[0346] 상기 제조예 (1-4)에서 조제된 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a1)을 사용했다. 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a1) 10.0g을 메틸에틸케톤 50ml에 용해하고, 디부틸히드록시톨루엔(중합 금지제) 5mg을 첨가한 후, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트 1.94g을 적하했다. 촉매로서 디라우르산디부틸주석을 10mg 첨가하고, 70℃에서 4시간 교반하여, 폴리카프로락톤 말단에 아크릴레이트기를 도입한 폴리로탁산의 메틸에틸케톤 용액을 얻었다. 이 용액을 헥산 중에 적하하고, 석출한 고체를 회수하고, 건조함으로써, 라디칼 중합성기로서 아크릴레이트기가 측쇄에 도입된 폴리로탁산 모노머(A1)를 얻었다.

[0347] 이 아크릴레이트기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(A1)의 물성은 이하와 같았다.

[0348] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 600.

[0349] 폴리로탁산 모노머 중량 평균 분자량(Mw)(GPC): 880,000.

[0350] 아크릴레이트기 변성율: 85몰%.

[0351] 잔존하는 OH기의 비율: 15몰%.

[0352] 표 1에 얻어진 (A1) 폴리로탁산 모노머의 특성을 정리했다. 참고로, 상기 (a1) 폴리로탁산 화합물의 특성을 나타냈다.

[0353] 또한, ^{1}H-NMR 측정 장치(니혼덴시제 JNM-LA500)에 의해, 당해 (A1)의 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, 하기의 특징적인 피크가 관측되었다. δ2.3ppm 부근에 폴리카프로락톤 구조의 카르보닐탄소에 인접하는 메틸렌기 유래의 피크, δ3.5ppm 부근에 우레탄기의 질소 원자에 인접하는 메틸렌기 유래의 피크, 폴리카프로락톤 구조의 산소 원자에 인접하는 메틸렌기 유래의 피크, δ4.0ppm 부근에 폴리카프로락톤 구조의 산소 원자에 인접하는 메틸렌기 유래의 피크, δ4.2ppm 부근에 아크릴로일기에 결합하는 메틸렌기 유래의 피크, δ5.8~6.5ppm 부근에 아크릴로일기 유래의 3개의 피크.

[0354] <실시예 2> (2-2) 아크릴레이트기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(A2(이하, 단순히 (A2)라고 하는 경우도 있음))의 조제

[0355] 축 분자 형성용의 폴리머로서, 분자량 11,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 측쇄의 도입에 사용하는 ε-카프로락톤의 양을 15.0g으로 대신한 것 이외는 제조예 (1-1)~(1-4)와 마찬가지의 방법으로 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)을 준비했다. 얻어진 폴리로탁산(a2)의 물성은 이하와 같았다.

[0356] α-CD의 포접량: 0.25.

[0357] 측쇄의 수식도: 0.5.

[0358] 측쇄의 분자량: 평균으로 약 400.

[0359] 폴리로탁산 중량 평균 분자량(Mw)(GPC): 180,000.

[0360] 얻어진 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2) 10.0g 사용하고, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 0.83g 사용한 것 이외는 실시예 1의 (2-1)과 마찬가지로 조제함으로써, 중합성 관능기로서 아크릴레이트기가 측쇄에 도입된 폴리로탁산(A2)을 얻었다.

[0361] 이 아크릴레이트기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(A2)의 물성은 이하와 같았다.

[0362] 폴리로탁산 모노머 중량 평균 분자량(Mw)(GPC): 190,000.

[0363] 아크릴레이트기 변성율: 35몰%.

[0364] 잔존하는 OH기의 비율: 65몰%.

[0365] 표 1에 얻어진 (A2) 폴리로탁산 모노머의 특성을 정리했다. 비교예 1로서, 상기 (a2) 폴리로탁산 화합물의 특성을 나타냈다.

[0366] 또한, ^{1}H-NMR 측정 장치(니혼덴시제 JNM-LA500)에 의해, 상기 (A2)의 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, 실시예 1의 (A1) 폴리로탁산 모노머와 마찬가지로, δ2.3ppm 부근, δ3.5ppm 부근, δ4.0ppm 부근, δ4.2ppm 부근 및 δ5.8~6.5ppm 부근에 특징적인 피크가 관측되었다.

[0367] <실시예 3> (2-3) 메타크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(A3(이하, 단순히 (A3)이라고 하는 경우도 있음))의 조제

[0368] 실시예 2에서 조제한 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)을 10.0g 사용하고, 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 1.85g 사용한 것 이외는 실시예 1의 (2-1)과 마찬가지로 조제함으로써, 중합성 관능기로서 메타크릴레이트기가 측쇄에 도입된 폴리로탁산 모노머(A3)를 얻었다.

[0369] 이 메타크릴레이트기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(A3)의 물성은 이하와 같았다.

[0370] 폴리로탁산 모노머 중량 평균 분자량(Mw)(GPC): 200,000.

[0371] 메타크릴레이트기 변성율: 81몰%.

[0372] 잔존하는 OH기의 비율: 19몰%.

[0373] 표 1에 얻어진 (A3) 폴리로탁산 모노머의 특성을 정리했다.

[0374] 또한, ^{1}H-NMR 측정 장치(니혼덴시제 JNM-LA500)에 의해, 상기 (A3)의 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, 실시예 1의 (A1) 폴리로탁산 모노머와 마찬가지로, δ2.3ppm 부근, δ3.5ppm 부근, δ4.0ppm 부근, δ4.2ppm 부근 및 δ5.8~6.5ppm 부근에 특징적인 피크가 관측되었다.

[0375] <실시예 4> (2-4) 아크릴기와 부틸기가 도입된 측쇄 수식 폴리로탁산(A4(이하, 단순히 (A4)라고 하는 경우도 있음))의 조제

[0376] 실시예 2에서 조제한 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)을 10.0g 사용하고, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 0.83g과 n-부틸이소시아네이트 0.75g을 사용한 것 이외는 실시예 1의 (2-1)과 마찬가지로 조제함으로써, 중합성 관능기로서 아크릴기가 측쇄에 도입되며, 또한 중합성 관능기를 포함하지 않은 기로서 부틸기가 측쇄에 도입된 폴리로탁산 모노머(A4)를 얻었다.

[0377] 이 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(A4)의 물성은 이하와 같았다.

[0378] 폴리로탁산 모노머 중량 평균 분자량(Mw)(GPC): 200,000.

[0379] 아크릴레이트기 변성율: 35몰%.

[0380] 부틸기 변성율: 45몰%.

[0381] OH기의 잔존 비율: 20몰%.

[0382] 표 1에 얻어진 (A4) 폴리로탁산 모노머의 특성을 정리했다.

[0383] 또한, ^{1}H-NMR 측정 장치(니혼덴시제 JNM-LA500)에 의해, 상기 (A4)의 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, 실시예 1의 (A1) 폴리로탁산 모노머와 마찬가지로, δ2.3ppm 부근, δ3.5ppm 부근, δ4.0ppm 부근, δ4.2ppm 부근 및 δ5.8~6.5ppm 부근의 특징적인 피크 외에, δ3.0ppm 부근에 n-부틸이소시아네이트기가 반응하여 형성된 우레탄기의 질소 원자에 인접하는 메틸렌기 유래의 피크가 관측되었다.

[0384] <비교예 1>

[0385] 실시예 2에서 조제한 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)을, 비교예 1의 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)으로 했다.

[0386] 당해 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)은, 라디칼 중합성기를 갖는 화합물에 의해 변성되어 있지 않기 때문에, 본 명세서에 있어서의 폴리로탁산 화합물에 상당한다.

[0387] 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)의 특성은, 표 1에 정리했다.

[0388] <비교예 2>

[0389] 실시예 2에서 조제한 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)을 10.0g 사용하고, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 2.60g 사용한 것 이외는 실시예 1의 (2-1)과 마찬가지로 조제함으로써, 중합성 관능기로서 아크릴기가 측쇄에 도입된 폴리로탁산 모노머(a3)를 얻었다.

[0390] 이 아크릴기 도입 측쇄 수식 폴리로탁산 모노머(a3)의 물성은 이하와 같았다.

[0391] 폴리로탁산 모노머(a3)의 특성은, 표 1에 정리했다.

[0392] [표 1]

	(A) 폴리로탁산 모노머	축의 분자량	환상 분자	환상 분자의 포접수	환상 분자의 수식도	측쇄의 분자량	중량 평균 분자량	중합성기	비중합성기	변성율 (몰%)
참고	a1	35,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	500	700,000	없음	없음	0%
실시예 1	A1	35,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	600	880,000	아크릴레이트	없음	85%
실시예 2	A2	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	400	190,000	아크릴레이트	없음	35%
실시예 3	A3	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	500	200,000	메타크릴레이트	없음	81%
실시예 4	A4	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	500	200,000	아크릴레이트	부틸	35%(아크릴) 45%(부틸)
비교예 1	a2	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	400	180,000	없음	없음	0%
비교예 2	a3	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	500	200,000	아크릴레이트	없음	100%

[0393]

[0394] <실시예 5> 포토크로믹 경화성 조성물(Z1(이하, 단순히 (Z1)이라고 하는 경우도 있음))의 조제, 및 포토크로믹 경화체의 제작 · 평가

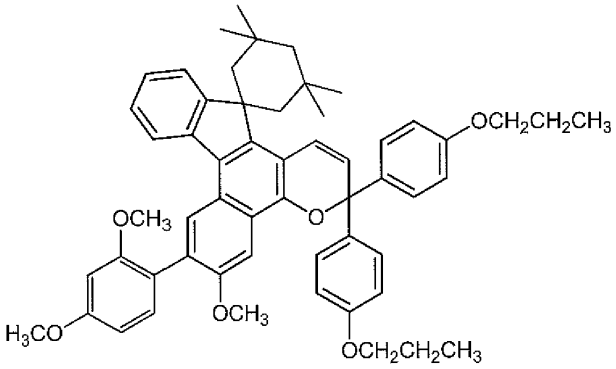
[0395] (포토크로믹 경화성 조성물(Z1)의 조제)

[0396] 하기 처방에 의해, 각 성분을 충분히 혼합하고, 포토크로믹 경화성 조성물(Z1)을 조제했다.

[0397] 처방;

[0398] (A) 성분; 폴리로탁산 모노머: (A1; 실시예 1에서 제조) 5질량부.

[0399] (B) 성분; 포토크로믹 화합물: 하기 식으로 표시되는 화합물 2질량부.



[0400]

[0401] (C) 중합성 단량체

[0402] (C1-1) 성분;

[0403] 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(평균 분자량 736) 45질량부.

[0404] (C1-1) 성분;

[0405] 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(평균 분자량 536) 7질량부.

[0406] (C2-1) 성분

[0407] 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 40질량부.

[0408] (C3) 성분

[0409] γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란 2질량부.

[0410] 글리시딜메타크릴레이트 1질량부.

[0411] 그 밖의 배합제(첨가제):

[0412] 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트(분자량 508)(안정제) 3질량부.

[0413] 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트](치바 · 스페셜티 · 케미컬사제, Irganox245)(안정제) 3질량부.

[0414] 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀옥사이드(상품명: Irgacure819, BASF사제)(중합개시제) 0.3질량부.

[0415] 도레이 · 다우코닝 가부시키가이샤제 상품명; L7001(레벨링제) 0.1질량부.

[0416] (포토크로믹 적층체(포토크로믹 경화체)의 제작과 평가)

[0417] 상기 포토크로믹 경화성 조성물(Z1)을 사용하고, 적층법에 의해 포토크로믹 적층체를 얻었다. 중합 방법을 이하에 나타낸다.

[0418] 우선, 광학 기재로서 중심 두께가 2㎜이고 굴절율이 1.60인 티오우레탄계 플라스틱 렌즈를 준비했다. 또한, 이 티오우레탄계 플라스틱 렌즈는, 사전에 10% 수산화나트륨 수용액을 사용하여, 50℃에서 5분간의 알칼리 에칭을 행하고, 그 후 충분히 증류수로 세정을 실시했다.

[0419] 스핀 코터(1H-DX2, MIKASA제)를 사용하여, 상기의 플라스틱 렌즈의 표면에, 습기 경화형 프라이머(제품명; TR-SC-P, (주)도쿠야마제)를 회전수 70rpm으로 15초, 계속해서 1000rpm으로 10초 코팅했다. 그 후, 상기에서 얻어진 포토크로믹 조성물 약 2g을, 회전수 60rpm으로 40초, 계속해서 600rpm으로 10~20초 걸쳐, 포토크로믹 코팅층의 막두께가 40㎛가 되도록 스핀 코팅했다.

[0420] 이와 같이 코팅제가 표면에 도포되어 있는 렌즈를, 질소 가스 분위기 중에서 출력 200mW/㎠의 메탈할라이드 램프를 이용하여, 90초간 광을 조사하여, 도막을 경화시켰다. 그 후 추가로 110℃에서 1시간 가열하여, 포토크로믹층을 갖는 포토크로믹 적층체를 제작했다.

[0421] 얻어진 포토크로믹 적층체는, 최대 흡수 파장 582㎚, 발색 농도 0.88, 퇴색 속도 42초의 포토크로믹 특성을 갖고 있었다. 또한, 이들의 포토크로믹성의 평가는 이하와 같이 하여 행했다.

[0422] 얻어진 포토크로믹 적층체를 시료로 하고, 이것에 (주)하마마츠호토니크스제의 제논 램프 L-2480(300W)SHL-100을, 에어로머스 필터(코닝사제)를 개재하여 20±1℃, 중합체(포토크로믹 코팅층) 표면에서의 빔 강도 365㎚ ＝2.4㎽/㎠, 245㎚＝24㎼/㎠로 120초간 조사하여 발색시키고, 포토크로믹 적층체의 포토크로믹 특성을 측정했다. 각 포토크로믹 특성, 및 비커스 경도 등의 막물성을 이하의 방법으로 평가하고, 표 2에 나타냈다.

[0423] ·최대 흡수 파장(λmax):

[0424] (주)오오츠카덴시고교제의 분광 광도계(순간 멀티 채널 포토디텍터 MCPD1000)에 의해 구한 발색 후의 최대 흡수 파장이다. 당해 최대 흡수 파장은 발색시의 색조에 관계한다.

[0425] ·발색 농도{ε(120)-ε(0)}:

[0426] 상기 최대 흡수 파장에 있어서의, 120초간 광조사한 후의 흡광도{ε(120)}와 광조사 전의 흡광도{ε(0)}와의 차. 이 값이 높을수록 포토크로믹성이 우수하다고 할 수 있다.

[0427] ·퇴색 속도 [t1/2(sec.)] :

[0428] 120초간 광조사 후, 광의 조사를 멈췄을 때에, 시료의 상기 최대 흡수 파장에 있어서의 흡광도가 {ε(120)-ε(0)}의 1/2까지 저하하기 위해 요하는 시간. 이 시간이 짧을수록 포토크로믹성이 우수하다고 할 수 있다.

[0429] ·비커스 경도

[0430] 비커스 경도는, 자동 계측 (판독) 장치 부착 경도계(PMT-X7A, 가부시키가이샤 마츠자와제)를 사용하여 측정했다. 구체적으로는, 샘플 표면에 10gf, 30초로 비커스 압자(壓子)를 압입(押入)하고, 압흔으로부터 비커스 경도를 얻었다. 비커스 경도는, 렌즈 가공의 공정에서 흠집이 생기는지의 여부의 지표가 된다. 기준으로서 비커스 경도가 4.5를 초과하면 흠집은 생기기 어렵고, 4.5 이하에서는 흠집이 생기기 쉽다.

[0431] ·백탁

[0432] 성형한 포토크로믹 적층체를, 직교 니콜 하에서, 백탁의 평가를 육안으로 행했다.

[0433] 1: 제품으로서 문제없는 레벨로, 백탁이 없거나, 혹은 거의 보이지 않음.

[0434] 2: 제품으로서 문제없는 레벨이지만 약간 백탁이 있는 것.

[0435] 3: 제품으로서 문제없는 레벨이지만 2보다는 백탁이 강한 것.

[0436] 4: 백탁이 있고, 제품으로서 사용할 수 없는 것.

[0437] ·크랙율

[0438] 포토크로믹 적층체(포토크로믹 경화체)를 형성할 때에 포토크로믹층에 크랙이 발생한 것의 비율을 산출했다. 제작 매수 20매 중에 크랙이 발생한 매수를 크랙의 발생 비율(%)로서 평가했다. 표 2에 결과를 정리했다.

[0439] <실시예 6>

[0440] 포토크로믹 경화성 조성물(Z2(이하, 단순히 (Z2)라고 하는 경우도 있음))의 조제

[0441] 실시예 2에서 얻은 폴리로탁산 모노머(A2)를 사용한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여 포토크로믹 경화성 조성물(Z2)을 조제했다.

[0442] (포토크로믹 적층체의 제작과 평가)

[0443] 포토크로믹 경화성 조성물(Z2)을 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 적층법에 의해 포토크로믹 적층체를 얻어, 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0444] <실시예 7>

[0445] 포토크로믹 경화성 조성물(Z3(이하, 단순히 (Z3)이라고 하는 경우도 있음))의 조제

[0446] 실시예 3에서 얻은 폴리로탁산 모노머(A3)를 사용한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여 포토크로믹 경화성 조성물(Z3)을 조제했다.

[0447] (포토크로믹 적층체의 제작과 평가)

[0448] 포토크로믹 경화성 조성물(Z3)을 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로 하여 적층법에 의해 포토크로믹 적층체를 얻어, 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0449] <실시예 8>

[0450] 포토크로믹 경화성 조성물(Z4(이하, 단순히 (Z4)라고 하는 경우도 있음))의 조제

[0451] 실시예 4에서 얻은 폴리로탁산 모노머(A4)를 사용한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여 포토크로믹 경화성 조성물(Z4)을 조제했다.

[0452] (포토크로믹 적층체의 제작과 평가)

[0453] 포토크로믹 경화성 조성물(Z4)을 사용한 것 이외는, 실시예 5와 마찬가지로, 적층법에 의해 포토크로믹 적층체를 얻어, 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0454] <비교예 3>

[0455] 실시예 2에서 조제한 폴리카프로락톤 수식 폴리로탁산(a2)(비교예 1)을 그대로 사용한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여 포토크로믹 경화성 조성물(z1)을 조제하고, 실시예 5와 마찬가지로 적층법에 의해 포토크로믹 적층체를 얻어, 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0456] <비교예 4>

[0457] 비교예 2에서 조제한 상기 폴리로탁산 모노머(a3)를 사용한 것 이외는 실시예 5와 마찬가지로 하여 포토크로믹 경화성 조성물(z2)을 조제하고, 실시예 5와 마찬가지로 적층법에 의해 포토크로믹 적층체를 얻어, 평가를 행했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

[0458] [표 2]

	(A) 폴리로탁산 모노머	포토크로믹 경화성 조성물	발색 농도	퇴색 속도	비커스 경도	백탁 평가	크랙 율
실시예 5	A1	Z1	0.88	47sec	5.5	3	10%
실시예 6	A2	Z2	0.90	45sec	5.2	2	5%
실시예 7	A3	Z3	0.86	49sec	5.6	1	5%
실시예 8	A4	Z4	0.91	43sec	5.4	1	0%
비교예 3	a2	z1	0.92	42sec	4.8	4	10%
비교예 4	a3	z2	0.87	47sec	5.5	1	25%

[0459]

[0460] 이상의 실시예, 비교예로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 포토크로믹 경화성 조성물을 중합하여 얻어지는 포토크로믹 적층체는, 포토크로믹 특성이 매우 우수하며, 경도가 높고 백탁이 적고, 추가로 크랙 발생율도 낮다는 특징을 갖고 있다.

[0461] 실시예 5~8은, 우수한 포토크로믹 특성을 갖고 있으며, 비교예 3과 비교하면 백탁이 적고, 비교예 4와 비교하면 크랙 발생율이 낮다.

[0462] <실시예 9>~<실시예 14>

[0463] (A) 폴리로탁산 모노머의 제조

[0464] 실시예 9에 있어서는, 축 분자 형성용의 폴리머로서 분자량 20,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 아크릴레이트기의 변성 비율(몰%)이 77%, 아크릴레이트기로 변성한 측쇄 분자량 약 500, 중량 평균 분자량 610,000이 되도록, ε-카프로락톤, 및 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행하여, (A) 폴리로탁산 모노머(이하, (A5)라고 하는 경우도 있음)를 제조했다.

[0465] 실시예 10에 있어서는, 축 분자 형성용의 폴리머로서 분자량 20,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 아크릴레이트기의 변성 비율(몰%)이 90%, 아크릴레이트기로 변성한 측쇄 분자량 약 500, 중량 평균 분자량 630,000이 되도록, ε-카프로락톤, 및 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행하여, (A) 폴리로탁산 모노머(이하, (A6)이라고 하는 경우도 있음)를 제조했다.

[0466] 실시예 11에 있어서는, 축 분자 형성용의 폴리머로서 분자량 11,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 아크릴레이트기의 변성 비율(몰%)이 85%, 아크릴레이트기로 변성한 측쇄 분자량 약 300, 중량 평균 분자량 180,000이 되도록, ε-카프로락톤, 및 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행하여, (A) 폴리로탁산 모노머(이하, (A7)이라고 하는 경우도 있음)를 제조했다.

[0467] 실시예 12에 있어서는, 축 분자 형성용의 폴리머로서 분자량 11,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 메타아크릴레이트기의 변성 비율(몰%)이 85%, 메타아크릴레이트기로 변성한 측쇄 분자량 약 300, 중량 평균 분자량 180,000이 되도록, ε-카프로락톤, 및 2-메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행하여, (A) 폴리로탁산 모노머(이하, (A8)이라고 하는 경우도 있음)를 제조했다.

[0468] 실시예 13에 있어서는, 축 분자 형성용의 폴리머로서 분자량 11,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 아크릴레이트기의 변성 비율(몰%)이 87%, 아크릴레이트기로 변성한 측쇄 분자량 약 400, 중량 평균 분자량 190,000이 되도록, ε-카프로락톤, 및 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행하여, (A) 폴리로탁산 모노머(이하, (A9)라고 하는 경우도 있음)를 제조했다.

[0469] 실시예 14에 있어서는, 축 분자 형성용의 폴리머로서 분자량 11,000의 직쇄상 폴리에틸렌글리콜을 사용하고, 아크릴레이트기의 변성 비율(몰%)이 86%, 아크릴레이트기로 변성한 측쇄 분자량 약 600, 중량 평균 분자량 220,000이 되도록, ε-카프로락톤, 및 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 사용한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지의 조작을 행하여, (A) 폴리로탁산 모노머(이하, (A10)이라고 하는 경우도 있음)를 제조했다.

[0470] 표 3에 실시예 9~14에서 제조한 (A) 폴리로탁산 모노머의 특성을 정리했다.

[0471] [표 3]

	(A) 폴리로탁산 모노머	축의 분자량	환상 분자	환상 분자의 포접수	환상분자의 수식도	측쇄의 분자량	중량 평균 분자량	중합성기	비중합성기	변성율 (몰%)
실시예 9	A5	20,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	500	610,000	아크릴레이트	없음	77%
실시예 10	A6	20,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	500	630,000	아크릴레이트	없음	90%
실시예 11	A7	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	300	180,000	아크릴레이트	없음	85%
실시예 12	A8	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	300	180,000	메타크릴레이트	없음	85%
실시예 13	A9	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	400	190,000	아크릴레이트	없음	87%
실시예 14	A10	11,000	α-시클로덱스트린	0.25	0.5	600	220,000	아크릴레이트	없음	86%

[0472]

[0473] <실시예 15>~<실시예 27>

[0474] 포토크로믹 경화성 조성물(Z5)~(Z17)의 조제, 및 포토크로믹 경화체의 제작·평가

[0475] 이하의 각 성분을 표 4에 나타내는 배합 비율로 혼합하여 포토크로믹 경화성 조성물(Z5)~(Z17)을 준비했다.

[0476] 또한, 실시예 15~27에서 얻어진 포토크로믹 경화성 조성물을, 각각, 포토크로믹 경화성 조성물(Z5)~(Z17)로 한다.

[0477] 얻어진 포토크로믹 경화성 조성물(Z5)~(Z17)을 실시예 5와 마찬가지의 조작을 행하여 포토크로믹 경화체를 제작하고, 실시예 5와 마찬가지의 방법으로 당해 포토크로믹 경화체의 평가를 표 5에 나타냈다. 또한, 표 4에는, 실시예 5~8의 포토크로믹 경화성 조성물(Z1)~(Z4)의 배합 비율도 나타냈다.

[0478] 포토크로믹 경화성 조성물의 조제에 사용한 성분은 이하와 같다.

[0479] (A) 폴리로탁산 모노머

[0480] 실시예 1~4에서 제작한 폴리로탁산 모노머를 각각 A1~A4로 하고, 실시예 9~14에서 제작한 폴리로탁산 모노머를 각각 A5~A10으로 했다.

[0481] (B) 포토크로믹 화합물

[0482] 실시예 5에서 사용한 포토크로믹 화합물을 사용했다.

[0483] (C) 중합성 단량체; 이하와 같은 약호로 나타낸다.

[0484] (C1) 성분(2관능 (메타)아크릴레이트 모노머)

[0485] (C1-1) 성분

[0486] 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(평균 분자량 536); PEDM-1

[0487] 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(평균 분자량 736); PEDM-2

[0488] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(평균 분자량 708); PEDA-1

[0489] (C1-3) 성분

[0490] 폴리카보네이트디올과 아크릴산과의 반응물(평균 분자량 520); PCA

[0491] (C1-4) 성분

[0492] 다이세루유씨비사제 EB4858(분자량 454); EB4858

[0493] (C2) 성분((메타)아크릴레이트기를 분자 내에 3개 이상 갖는 다관능 (메타)아크릴레이트 모노머)

[0494] (C2-1) 성분

[0495] 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트; TMPT

[0496] 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트; TMMT

[0497] (C3) 성분(단관능 (메타)아크릴레이트 모노머)

[0498] γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란; MOPMS

[0499] 글리시딜메타크릴레이트; GM

[0500] 메톡시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트(평균 분자량 468); MPEM

[0501] [표 4]

	경화성 조성물	(A) 폴리로탁산 모노머 (질량부)	(B) 포토크로믹 화합물 (질량부)	(C) 성분		
				(C1) 성분 (질량부)	(C2) 성분 (질량부)	(C3) 성분 (질량부)
실시예 5	Z1	A1 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 6	Z2	A2 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 7	Z3	A3 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 8	Z4	A4 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 15	Z5	A5 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 16	Z6	A6 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 17	Z7	A7 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 18	Z8	A8 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 19	Z9	A9 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 20	Z10	A10 5질량부	2질량부	PEDM-2;45질량부 PEDM-1;7질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 21	Z11	A9 3질량부	2질량부	PEDM-2;64질량부	TMPT;30 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 22	Z12	A9 3질량부	2질량부	PEDM-2;47질량부 PEDA-1;27질량부	TMPT;20 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 23	Z13	A9 3질량부	2질량부	PEDM-2;47질량부 EB4858;17 질량부	TMPT;30 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 24	Z14	A9 3질량부	2질량부	PEDM-2;44질량부	TMPT;50 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 25	Z15	A9 3질량부	2질량부	PEDA-1;49질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부 MPEM;5질량부
실시예 26	Z16	A9 3질량부	2질량부	PEDM-2;42질량부 PCA;12 질량부	TMPT;40 질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부
실시예 27	Z17	A9 3질량부	2질량부	PEDA-1;54질량부	TMMT;40질량부	MOPMS;2질량부 GM;1질량부

[0502]

[0503] [표 5]

	(A) 폴리 로탁산 모노머	포토 크로믹 경화성 조성물	발색 농도	퇴색 속도	비커스 경도	백탁 평가	크랙 율
실시예 15	A5	Z5	0.87	48	5.4	1	5%
실시예 16	A6	Z6	0.87	48	5.4	1	5%
실시예 17	A7	Z7	0.88	47	5.3	1	0%
실시예 18	A8	Z8	0.86	50	5.6	1	5%
실시예 19	A9	Z9	0.87	47	5.4	1	5%
실시예 20	A10	Z10	0.87	48	5.5	1	5%
실시예 21	A9	Z11	0.93	41	4.3	1	0%
실시예 22	A9	Z12	0.94	39	3.8	1	5%
실시예 23	A9	Z13	0.85	50	6.2	1	0%
실시예 24	A9	Z14	0.82	58	7.9	1	15%
실시예 25	A9	Z15	0.90	44	4.9	1	10%
실시예 26	A9	Z16	0.88	48	6.1	1	0%
실시예 27	A9	Z17	0.89	44	4.4	1	0%

[0504]

부호의 설명

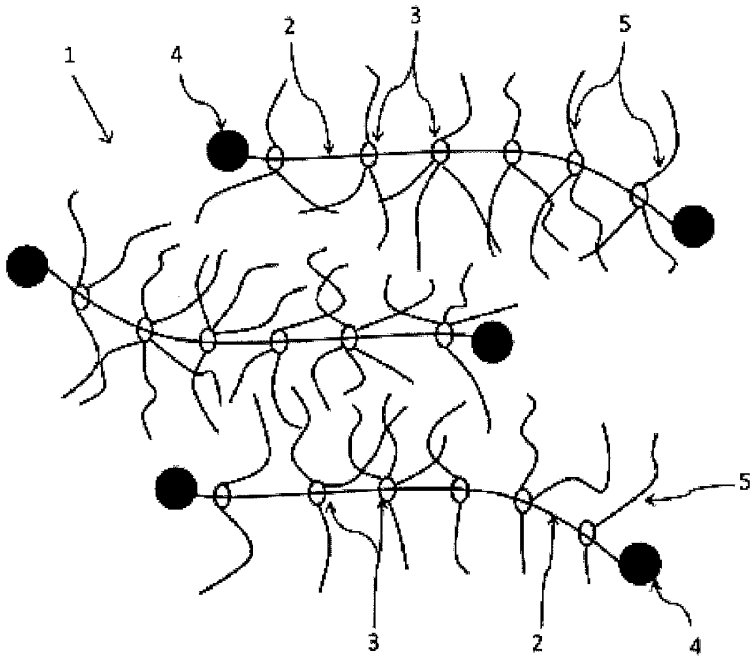
[0505] 1: 폴리로탁산

2: 축 분자

3: 환상 분자

4: 벌키 말단기

5: 측쇄

도면

도면1