

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年11月21日(21.11.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/221249 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/32 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
B24B 37/24 (2012.01) *C09K 9/02* (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) *H01L 21/304* (2006.01)
C08G 18/64 (2006.01)

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2019/019585

(22) 国際出願日 : 2019年5月16日(16.05.2019)

(25) 国際出願の言語 : 日本語

(26) 国際公開の言語 : 日本語

(30) 優先権データ :
特願 2018-095771 2018年5月17日(17.05.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社トクヤマ (**TOKUYAMA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 清水 康智 (**SHIMIZU, Yasutomo**); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号

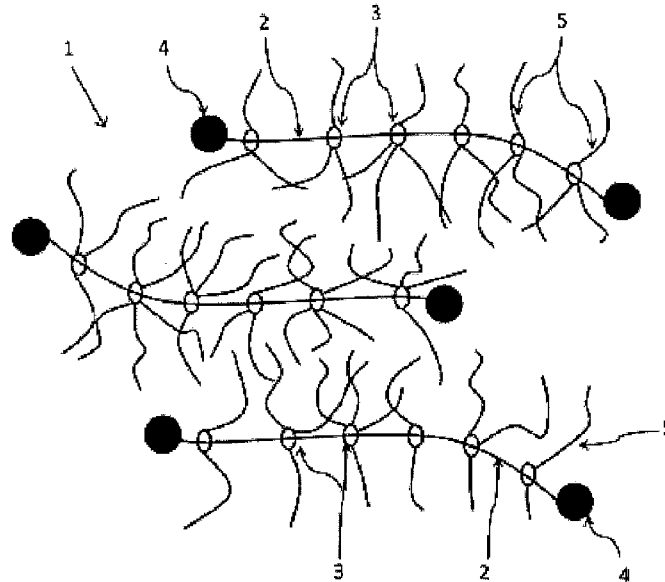
株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 川崎 剛美 (**KAWASAKI, Takayoshi**); 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 戸知 光喜 (**TOCHI, Mitsuki**); 〒2790026 千葉県浦安市弁天4-19-4 Chiba (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外 (**TAGUCHI, Masahiro et al.**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル8階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

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

(54) **Title:** LOW MOISTURE CONTENT POLYROTAXANE MONOMER AND CURABLE COMPOSITION COMPRISING SAID MONOMER

(54) 発明の名称 : 低水分量ポリロタキサンモノマー、および該モノマーを含む硬化性組成物



(57) **Abstract:** The present invention is a polyrotaxane monomer (A) with a composite molecular structure comprising ring-shaped molecules and a shaft molecule that passes through the ring of the ring-shaped molecules and has bulky groups on both ends so that the rings do not detach, the polyrotaxane monomer being characterized in having a polymerizable functional group in the molecule and having a moisture content of 5000 ppm or less. With the present invention, it is possible to provide a polyrotaxane monomer with which a high productivity, high quality material can be produced in high yields while maintaining the superior mechanical characteristics of polyrotaxane monomers.



WO 2019/221249 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 本発明は、環状分子と、該環状分子の環内を貫通し、該環が脱離しない様に、両末端に嵩高い基を有する軸分子と、からなる複合分子構造を有するポリロタキサンモノマーであって、分子内に重合性官能基を有し、かつ、水分量が5000ppm以下であることを特徴とする(A)ポリロタキサンモノマーである。本発明によれば、ポリロタキサンモノマーの優れた機械特性を維持しつつ、生産性が高く、高品質な材料を高い歩留まりで製造できる、ポリロタキサンモノマーを提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

低水分量ポリロタキサンモノマー、および該モノマーを含む硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、新規なポリロタキサンモノマー、該モノマーを含む新規な硬化性組成物、および該硬化性組成物より得られる新規な硬化体に関する。

背景技術

[0002] ポリロタキサンは、環状分子を有し、その環状分子を串刺し状に貫通する直鎖状分子（軸分子）と、この軸分子の両末端に配置され、前記環状分子と軸分子との分離（脱離）を防止する嵩高い基（封鎖基）とからなる特異的な複合分子構造を有している。このポリロタキサンにおいては、前記環状分子が軸分子上を相対的に移動できるため、種々の特性、特に優れた機械特性を有しており、種々の応用展開が期待されている。そして、これら特性を様々な材料に付与するために、該ポリロタキサン構造に、さらに重合性官能基を導入し、各種ポリマー材料に導入する試みが多数なされている。

[0003] 具体的な開発例として、例えば、特許文献1に示されるように、コンタクトレンズ等の光学材料や、特許文献2～4に記載されているように、熱硬化型ポリウレタンに展開することで、ローラー、ベルト、シーリング、電子材料や光学製品等が挙げられる。

[0004] 光学材料としては、以下の用途において、該ポリロタキサンモノマーが使用されている。具体的には、フォトクロミック眼鏡レンズの分野である。フォトクロミック眼鏡レンズとは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常的眼鏡として機能するものであり、近年その需要は増大している。最近では、フォトクロミック眼鏡用途のフォトクロミック組成物に、ポリロタキサンモノマーを含んでなるフォトクロミック組成物が開示されている（特許文献5～8参照）。特許文献

5～8では、フォトクロミック組成物にポリロタキサンモノマーを含有させることにより、ポリロタキサンモノマーの架橋による機械強度の向上と、ポリロタキサン（モノマー）周りの自由空間の存在による優れたフォトクロミック性（発色濃度及び退色速度）とを両立させている。特許文献5～8では、このような光学材料を成形する為の手法もいくつか開示されている。

[0005] また、ポリロタキサンモノマーは、研磨用部材である、研磨用パッド材への適用が検討されている。具体的には、CMP（Chemical Mechanical Polishing）法におけるパッド材（以下、研磨用パッドとする場合もある）として使用されるものである。CMP法は、優れた表面平坦性を付与する研磨方法であり、特に、液晶ディスプレイ（LCD）、ハードディスク用ガラス基盤、シリコンウェハ、半導体デバイスの製造プロセスで採用されている。

[0006] 前記CMP法では、通常、研磨加工時に砥粒をアルカリ溶液、又は酸溶液に分散させたスラリー（研磨液）を供給して研磨する方式が一般的に採用されている。すなわち、被研磨物は、スラリー中の砥粒により機械的作用と、アルカリ溶液、又は酸溶液により化学的作用とにより平坦化される。通常、該スラリーを被研磨物の表面に供給し、研磨パッド材を滑らしつつ該表面に接触させることにより、該研磨物の表面を平坦化する。

[0007] このような研磨パッドの材質としては、ウレタン硬化性組成物から得られる研磨材が知られている（特許文献9参照）。さらに、より耐摩耗性が向上できるものとして、ポリイソシアネート化合物としてp-フェニレンジイソシアネートを使用した研磨材が知られている（特許文献10参照）。このような研磨パッド材にポリロタキサンモノマーを導入すれば、より高性能なパッドが製造できることが予測できる。現に、特許文献2～4では、ポリロタキサンモノマーを用いたウレタン樹脂が、その優れた機械特性を発現できることから、研磨パッドへ使用できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第2005/095493号
特許文献2：国際公開第2015/159875号
特許文献3：特開2017-48305号公報
特許文献4：特開2017-75301号公報
特許文献5：国際公開第2015/068798号
特許文献6：国際公開第2017/038957号
特許文献7：国際公開第2016/143910号
特許文献8：国際公開第2018/030257号
特許文献9：特開2007-77207号公報
特許文献10：特開2015-178558号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 以上の通り、ポリロタキサンモノマーは、それを使用した重合硬化物（ポリマー）に優れた機能を付与することができるため、多方面での検討がなされている。しかしながら、本発明者等の検討によれば、従来技術においては以下の点で改善の余地があることが分かった。

[0010] 例えば、特許文献2～4の実施例に記載されているようなウレタン樹脂にポリロタキサンモノマーを導入した場合には、以下の点で改善の余地があった。具体的には、該ウレタン樹脂が使用される研磨パッド材へ適用する場合には、一般的には発泡ウレタンが用いられるが、ポリロタキサンモノマーを用いて得られる研磨パッド樹脂の発泡径が不均一になり易く、大きな気泡の混入や厚さによる発泡ムラ等が起きることがあった。この発泡径が不均一になる問題は、発泡ウレタンを使用する他の用途であっても同様な問題が生じると考えられる。

[0011] さらに、光学材料に従来のポリロタキサンモノマーを使用した場合には、以下の点で改善の余地があることが分かった。特許文献5～8では、成形性について、ほぼ問題ないレベルであると記載されているが、より高精度な評価を実施したところ、以下の点で改善の余地があることが分かった。例えば

、ウレタン系レンズでは、得られるレンズによって気泡が混入されることがあり、成形性が不十分である場合があった。また、ポリロタキサンモノマーを含有する（メタ）アクリレート系の重合組成物からなるレンズにおいても、各レンズの物性にバラツキが生じる場合あった。

[0012] 以上のような現象は、ポリロタキサンモノマーの配合量が比較的多い硬化性組成物、又は長期間、保存した硬化性組成物において、得られる発泡ウレタン、又はレンズ等の硬化体の品質、および物性にバラツキが生じる傾向にあった。

[0013] したがって、本発明の目的は、ポリロタキサンモノマーの優れた機械特性を維持しつつ、生産性が高く、高品質な材料を高い歩留まりで製造できる、ポリロタキサンモノマーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。そして、ポリロタキサンモノマーを含む硬化性組成物の素性を調べた。通常であれば、ポリロタキサンモノマーは、硬化性組成物中に主成分となり得ない場合がある。前記用途、例えば、従来の発泡ウレタン、およびレンズ用途においては、その配合量は50質量%以下である。そのため、該硬化性組成物におけるポリロタキサンモノマーの不純物はあまり考慮されていなかった。そこに本発明者等は着目し、該ポリロタキサンモノマーに含まれる不純物について調査した。その結果、ポリロタキサンモノマーに含まれる水分量が、得られる硬化体の物性のバラツキに影響を与えることを見出した。そして、特定の水分量以下のポリロタキサンモノマーとすることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち、第一の本発明は、

環状分子と、該環状分子の環内を貫通し、該環が脱離しない様に、両末端に嵩高い基を有する軸分子と、からなる複合分子構造を有するポリロタキサンモノマーであって、分子内に重合性官能基を有し、かつ、水分量が5000ppm以下であるポリロタキサンモノマーである。なお、本発明のポリロ

タキサンモノマーを（A）ポリロタキサンモノマーと記載する場合もある。

[0016] 言い換えれば、

環状分子と、該環状分子の環内を貫通し、該環が脱離しない様に、両末端に嵩高い基を有する軸分子と、からなる複合分子構造を有し、かつ分子内に重合性基を有するポリロタキサンモノマー、および5000ppm以下の水を含む、ポリロタキサンモノマー組成物である。

[0017] 第二の本発明は、前記（A）ポリロタキサンモノマー、および

前記（A）ポリロタキサンモノマー以外の（B）重合性モノマーを含む硬化性組成物である。

[0018] 第三の本発明は、さらに、第二の本発明、および

（D）フォトクロミック化合物を含むフォトクロミック硬化性組成物である。

[0019] 第四の本発明は、第二の本発明を硬化して得られる研磨用パッドである。

[0020] 第五の本発明は、第三の本発明を硬化して得られるフォトクロミック硬化体である。

発明の効果

[0021] 本発明のポリロタキサンモノマーは、他の重合性モノマーと混合して得られる硬化性組成物として使用する場合に、特に優れた効果を発揮する。すなわち、該硬化性組成物から得られる硬化体、例えば、研磨用パッドとなる発泡ウレタンやレンズ（特に、フォトクロミック化合物を含むレンズ）の物性のバラツキを抑制できる。その結果、該硬化体からなる製品（発泡ウレタン、レンズ）の歩留まりを向上することができる。

[0022] そして、該ポリロタキサンモノマーを含む硬化性組成物から得られるフォトクロミック硬化体は、優れたフォトクロミック特性を発現しつつ、生産性も向上したものとなる。また、該ポリロタキサンモノマーを含む硬化性組成物から得られる研磨用パッドは、優れた研磨特性、耐摩耗性を発現しつつ、生産性にも優れた、バラツキの少ないパッドとなる。さらには、該硬化性組成物の保存安定性をも向上できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明に用いるポリロタキサンの分子構造を示す概略図。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の(A)ポリロタキサンモノマーは、環状分子と、該環状分子の環内を貫通し、該環が脱離しない様に、両末端に嵩高い基を有する軸分子とからなる複合分子構造を有し、且つ、分子内に重合性官能基を有するポリロタキサンモノマーであって、不純物である水分量が5000ppm以下であることを特徴とするポリロタキサンモノマーである。言い換えれば、重合性基を有するポリロタキサンモノマー、および水を5000ppm以下含む、ポリロタキサンモノマー組成物である。

[0025] 本発明の(A)ポリロタキサンモノマー(以下、単に(A)成分とする場合もある。)を下記で説明する。

[0026] (A)ポリロタキサンモノマー

ポリロタキサンモノマーは公知の化合物であり、図1に示されているように、全体として"1"で示されているポリロタキサン分子は、鎖状の軸分子"2"と環状分子"3"とから形成されている複合分子構造を有している。即ち、鎖状の軸分子"2"を環状分子"3"が包接しており、環状分子"3"が有する環の内部を軸分子"2"が貫通している。従って、環状分子"3"は、軸分子"2"上を自由にスライドし得るのであるが、軸分子"2"の両端には、嵩高い末端基"4"が形成されており、環状分子"3"の軸分子"2"からの脱落が防止されている。

[0027] 前記ポリロタキサンモノマーは、該環状分子"3"が軸分子"2"上をスライド可能である。その為、フォトクロミック硬化体に使用すれば、フォトクロミック化合物周辺に自由空間を形成し易くなる。さらに、前記スライド可能な効果は、硬化体の耐摩耗性を向上させ、低いヒステリシスロスを発現する等、優れた機械特性を発現できるものと考えられる。その為、研磨用のパッド剤に使用すれば、優れた研磨特性、および、耐摩耗性を発現できる。理由は明らかではないが、このような特異な運動特性を有するポリロタキサ

ンモノマーであるからこそ、水分量を特定の割合にしなければならないと考えられる。

[0028] 本発明で使用する（A）ポリロタキサンモノマーにおいて、軸分子としては、種々のものが知られており、例えば、軸分子の鎖状構造部分としては、環状分子が有する環を貫通し得る限りにおいて直鎖状或いは分岐鎖であってよく、一般にポリマーにより形成される。

[0029] <軸分子；（A）ポリロタキサンモノマー>

このような軸分子を形成するポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど）、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアミン、ポリエチレンイミン、カゼイン、ゼラチン、でんぷん、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、スチレン系樹脂（ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂など）、アクリル系樹脂（ポリ（メタ）アクリレート酸、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合樹脂など）、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルブチラール、ポリイソブチレン、ポリテトラヒドロフラン、ポリアニリン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリアミド（ナイロンなど）、ポリイミド、ポリジエン（ポリイソプレン、ポリブタジエンなど）、ポリシロキサン（ポリジメチルシロキサンなど）、ポリスルホン、ポリイミン、ポリ無水酢酸、ポリ尿素、ポリスルフィド、ポリフォスファゼン、ポリケトンポリフェニレン、ポリハロオレフィン等を挙げることができる。これらのポリマーは、適宜共重合されていてもよく、また変性されたものであってもよい。

[0030] 本発明で使用する（A）ポリロタキサンモノマーにおいて、軸分子を形成するポリマーとして好適なものは、ポリエチレングリコール、ポリイソプレ

ン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコールまたはポリビニルメチルエーテルであり、ポリエチレングリコールが最も好適である。

[0031] 上述した軸分子の分子量は、大きすぎると、他の成分、例えば、その他の重合性単量体等と混合した際に、粘度が増大し、扱いが困難となるばかりか、相溶性が悪くなる傾向がある。このような観点から、軸分子の重量平均分子量 M_w は、1000~100000であり、特に1500~50000、特に好ましくは2000~30000の範囲にあることが好適である。なお、この重量平均分子量 M_w は、下記の実施例で記載したGPC測定方法で測定した値である。

[0032] <嵩高い基；(A) ポリロタキサンモノマー>

上記軸分子は、環状分子の環内を貫通し、該環が離脱しない様に、両末端に嵩高い基を有する。軸分子の両末端（軸分子の両端）に形成される嵩高い基としては、軸分子からの環状分子の脱離を防ぐ基であれば、特に制限されないが、嵩高さの観点から、アダマンチル基、トリチル基、フルオレセニル基、ジニトロフェニル基、及びピレニル基体を挙げることができ、特に導入のし易さなどの点で、アダマンチル基を挙げるができる。

[0033] <環状分子；(A) ポリロタキサンモノマー>

また、環状分子は、上記のような軸分子を包接し得る大きさの環を有するものであればよく、このような環としては、シクロデキストリン環、クラウンエーテル環、ベンゾクラウン環、ジベンゾクラウン環及びジシクロヘキサノクラウン環を挙げる事ができ、特にシクロデキストリン環が好ましい。

[0034] シクロデキストリン環には、 α 体（環内径0.45~0.6nm）、 β 体（環内径0.6~0.8nm）、 γ 体（環内径0.8~0.95nm）がある。また、これらの混合物を使用することもできる。本発明では、特に α -シクロデキストリン環、及び β -シクロデキストリン環が好ましく、 α -シクロデキストリン環が最も好ましい。

- [0035] 上記のような環を有する環状分子は、1つの軸分子に一つ以上の環状分子が包接している。一般に、軸分子1個当たり、少なくとも1つ以上の環状分子で包接されており、包接し得る環状分子の最大包接数を1としたとき、環状分子の包接数は最大でも0.6以下である。より好ましくは、0.003~0.5の範囲にあることが好ましい。
- [0036] 環状分子の包接数が多すぎると、一つの軸分子に対して環状分子が密に存在するため、その可動性が低下し、機械特性が低下するばかりか、分子量の増大により、ポリロタキサンモノマー以外の(B)重合性モノマーと混合した際に、重合性組成物のハンドリング性が低下し、硬化体の成形不良を発現させやすくなる傾向にある。
- [0037] 尚、一つの軸分子に対する環状分子の最大包接数は、軸分子の長さ及び環状分子の環の厚みから算出することができる。例えば、軸分子の鎖状部分がポリエチレングリコールで形成され、環状分子が α -シクロデキストリン環である場合を例にとると、次のようにして最大包接数が算出される。即ち、ポリエチレングリコールの繰り返し単位 $[-CH_2-CH_2O-]$ の2つ分が α -シクロデキストリン環1つの厚みに近似する。従って、このポリエチレングリコールの分子量から繰り返し単位数を算出し、この繰り返し単位数の $1/2$ が環状分子の最大包接数として求められる。この最大包接数を1.0とし、環状分子の包接数が前述した範囲に調整されることとなる。
- [0038] <環状分子が有する側鎖；(A)ポリロタキサンモノマー>
- また、本発明で使用する(A)ポリロタキサンモノマーにおいては、上述した環状分子が有する環は、少なくとも一部に側鎖が導入されていてもよい。この側鎖は、図1において”5”で示されている。
- [0039] 上記の側鎖としては、特に制限されるものではないが、炭素数が3~20の範囲にある有機鎖の繰り返しにより形成されていることが好適である。このような側鎖の数平均分子量は、例えば10000以下であり、好ましくは5000以下である。より詳細には、このような側鎖の数平均分子量は、50~10000、好ましくは100~8000、より好ましくは200~5

000の範囲にあるのがよく、最も好ましくは、300~1500の範囲にある。この側鎖の数平均分子量は、側鎖の導入時に使用する量により調整ができ、計算により求めることができるが、¹H-NMRの測定からも求めることができる。

[0040] 即ち、側鎖が小さすぎると、ポリロタキサンモノマー周りに空間を形成し難く、例えばフォトクロミック硬化性組成物から得られる硬化体のフォトクロミックの可逆反応を阻害する傾向にある。また、該硬化体を研磨用パッド剤に用いると、平坦精度が低下する傾向にある。さらに、側鎖が小さすぎると、その他の重合性モノマーとの相溶性も低下する傾向にある。その反対に、側鎖が長すぎると、硬化体の硬度の低下や、耐摩耗性が低下する傾向にある。

[0041] さらに、上記のような側鎖は、環状分子が有する反応性官能基を利用し、この反応性官能基を修飾することによって導入される（すなわち、側鎖は、該反応性官能基と反応して導入される）。

反応性官能基としては、例えば、水酸基、アミノ基などが挙げられ、中でも水酸基が好ましい。例えば、 α -シクロデキストリン環は、反応性官能基として18個のOH基（水酸基）を有しており、このOH基を介して（このOH基を反応させて）側鎖が導入される。即ち、1つの α -シクロデキストリン環に対しては最大で18個の側鎖を導入できることとなる。本発明においては、前述した側鎖の機能を十分に発揮させるためには、全環状分子が有する全反応性官能基の6%~60%が、側鎖で修飾されていることが好ましい（全環状分子が有する全反応性官能基の6%~60%に側鎖が導入されていることが好ましい。）。なお、このような、環が有する全反応性官能基のうち、側鎖で修飾されている官能基の割合（%）を修飾度ともいう。

[0042] なお、下記に詳述するが、環状分子の反応性官能基は、側鎖が有するOH基よりも反応性が低いため、修飾度は低くても相溶性の低下、ブリードアウトの問題は生じ難い。そのため、修飾度は、上記範囲であれば、より優れた効果を発揮する。因みに、上記 α -シクロデキストリン環の18個のOH基

の内の9個に側鎖が結合している場合、その修飾度（導入度）は50%となる。

[0043] 本発明において、上記のような側鎖（有機鎖）は、その大きさが前述した範囲内にある限り、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよい。側鎖の導入については、国際公開第2015/159875号に開示されている手法や化合物を適宜導入することが可能であり、開環重合；ラジカル重合；カチオン重合；アニオン重合；原子移動ラジカル重合、RAFT重合、NMP重合などのリビングラジカル重合などが利用できる。上記手法により、適宜選択された化合物を前記環が有する官能基に反応させることによって適宜の大きさの側鎖を導入することができる。

[0044] 例えば、開環重合により、ラクトン化合物や環状エーテル等の環状化合物に由来する側鎖を導入することができる。ラクトン化合物や環状エーテル等の環状化合物を開環重合して導入した側鎖は、該側鎖の末端に活性水素を持つ基としてOH基が導入されることとなる。

[0045] 該環状化合物の中でも、入手が容易であり、反応性が高く、さらには大きさ（分子量）の調整が容易であるという観点から、環状エーテルやラクトン化合物を用いることが好ましい。好適な環状化合物の具体例は、以下のとおりである。

[0046] 環状エーテル；

エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、オキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど。

[0047] ラクトン化合物；

4員環ラクトン、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -メチルプロピオラクトン、L-セリン- β -ラクトンなど。

[0048] 5員環ラクトン、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、

γ -ヘプタノラクトン、 γ -オクタノラクトン、 γ -デカノラクトン、 γ -ドデカノラクトン、 α -ヘキシル- γ -ブチロラクトン、 α -ヘプチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン、 γ -メチル- γ -デカノラクトン、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、 α , α -ジメチル- γ -ブチロラクトン、D-エリスロノラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -ノナノラクトン、DL-パントラクトン、 γ -フェニル- γ -ブチロラクトン、 γ -ウンデカノラクトン、 γ -バレロラクトン、2, 2-ペンタメチレン-1, 3-ジオキソラン-4-オン、 α -ブロモ- γ -ブチロラクトン、 γ -クロトノラクトン、 α -メチレン- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンなど。

[0049] 6員環ラクトン、例えば、 δ -バレロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン、 δ -ノナノラクトン、 δ -デカノラクトン、 δ -ウンデカノラクトン、 δ -ドデカノラクトン、 δ -トリデカノラクトン、 δ -テトラデカノラクトン、DL-メバロノラクトン、4-ヒドロキシ-1-シクロヘキサンカルボン酸 δ -ラクトン、モノメチル- δ -バレロラクトン、モノエチル- δ -バレロラクトン、モノヘキシル- δ -バレロラクトン、1, 4-ジオキサン-2-オン、1, 5-ジオキセパン-2-オンなど。

[0050] 7員環ラクトン、例えば、ノンアルキル- ϵ -カプロラクトン、ジアルキル- ϵ -カプロラクトン、モノメチル- ϵ -カプロラクトン、モノエチル- ϵ -カプロラクトン、モノヘキシル- ϵ -カプロラクトン、ジメチル- ϵ -カプロラクトン、ジ-n-プロピル- ϵ -カプロラクトン、ジ-n-ヘキシル- ϵ -カプロラクトン、トリメチル- ϵ -カプロラクトン、トリエチル- ϵ -カプロラクトン、トリ-n- ϵ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、5-ノニル-オキセパン-2-オン、4, 4, 6-トリメチル-オキセパン-2-オン、4, 6, 6-トリメチル-オキセパン-2-オン、5-ヒドロキシメチル-オキセパン-2-オンなど。

[0051] 8員環ラクトン、例えば、 ζ -エナントラクトンなど。

[0052] その他のラクトン、例えば、ラクトン、ラクチド、ジラクチド、テトラメチルグリコシド、1,5-ジオキセパン-2-オン、 ϵ -ブチルカプロラクトンなど。

[0053] 上記の環状化合物は、単独で使用することができ、また複数種を併用することもできる。

[0054] 本発明において、好適に使用される側鎖導入化合物はラクトン化合物であり、 ϵ -カプロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン等のラクトン化合物が特に好適であり、もっとも好ましいものは ϵ -カプロラクトンである。

[0055] また、開環重合により環状化合物を反応させて側鎖を導入する場合、環に結合している反応性官能基（例えば水酸基）は反応性に乏しく、特に立体障害などにより大きな分子を直接反応させることが困難な場合がある。このような場合には、例えば、カプロラクトンなどを反応させるために、プロピレンオキシドなどの低分子化合物を反応性官能基と反応させてのヒドロキシプロピル化を行い、反応性に富んだ官能基（水酸基）を導入した後、前述した環状化合物を用いての開環重合により、側鎖を導入するという手段を採用することができる。この場合、ヒドロキシプロピル化した部分も側鎖と見なすことができる。

この他、開環重合により、環状アセタール、環状アミン、環状カーボネート、環状イミノエーテル、環状チオカーボネート等の環状化合物に由来する側鎖を導入することにより、活性水素基を有する側鎖を導入することができる。これらの中でも、好適な環状化合物の具体例は、国際公開第2015/068798号に記載されているものである。

[0056] また、ラジカル重合を利用して環状分子に側鎖を導入する方法は、以下の通りである。ポリロタキサンモノマーの環状分子が有している環は、ラジカル開始点となる活性部位を有していない。このため、ラジカル重合性化合物を反応させるに先立って、環が有している反応性官能基（OH基等）にラジ

カル開始点を形成するための化合物を反応させて、ラジカル開始点となる活性部位を形成しておく必要がある。

[0057] 上記のようなラジカル開始点を形成するための化合物としては、有機ハロゲン化合物が代表的であり、例えば、2-ブロモイソブチリルブロミド、2-ブロモブチル酸、2-ブロモプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸、2-ブロモイソ酪酸、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、2-クロロエチルイソシアネートなどを挙げることができる。即ち、かかる有機ハロゲン化合物は、環状分子の環が有している反応性官能基との縮合反応により、該環に結合し、該環にハロゲン原子を含む基（有機ハロゲン化合物残基）を導入する。この有機ハロゲン化合物残基には、ラジカル重合に際して、ハロゲン原子の移動等によりラジカルが生成し、これがラジカル重合開始点となって、ラジカル重合が進行することとなる。

[0058] また、上記のようなラジカル重合開始点となる活性部位を有する基（有機ハロゲン化合物残基）は、例えば環が有している水酸基に、アミン、カルボン酸、イソシアネート、イミダゾール、酸無水物などの官能基を有する化合物を反応させ、水酸基以外の他の官能基を導入し、このような他の官能基に前述した有機ハロゲン化合物を反応させて導入することもできる。

[0059] また、ラジカル重合により側鎖を導入するために用いるラジカル重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基、例えば、（メタ）アクリレート基、ビニル基、スチリル基等の官能基を少なくとも1種有する化合物（以下、エチレン性不飽和モノマーと呼ぶ）が好適に使用される。また、エチレン性不飽和モノマーとしては、末端エチレン性不飽和結合を有するオリゴマーもしくはポリマー（以下、マクロモノマーと呼ぶ）も使用することができる。このようなエチレン性不飽和モノマーとしては、好適なエチレン性不飽和モノマーの具体例は、国際公開第2015/068798号に記載されているものが使用できる。

[0060] <重合性官能基（側鎖が有する重合性官能基）；（A）ポリロタキサノモノマー>

さらに、上述した方法で側鎖を導入した後に、側鎖の官能基を他の官能基に変性させ使用しても良い。本発明においては、側鎖の官能基と他の化合物とを反応させて、該化合物に由来する構造を導入する反応を「変性」とする。変性に用いる化合物は、特に、側鎖の官能基と反応可能な化合物であれば使用できる。該化合物を選定することで、側鎖に様々な重合性官能基を導入したり、重合性基を有さない基に変性することも可能である。

[0061] 側鎖の変性を例示すれば、上述した開環重合により、末端OH基の側鎖を導入した後に、側鎖のOH基と反応しうる官能基と該ラジカル重合性基の両方の基を有する化合物を用いれば、ラジカル重合性基を導入することが可能である。なお、当然のことながら、該末端OH基であっても、重合性官能基となる。

[0062] 該OH基と反応しうる官能基としては、例えば、イソシアネート基（-NCO基）、カルボキシル基（-COOH）、および酸塩化物の基（例えば、-COCl基）等が挙げられる。イソシアネート基を有する化合物を反応させることで、ウレタン結合を介してラジカル重合性基が導入される。または、カルボキシル基、および酸塩化物の基等を有する化合物を反応させることで、エステル結合を介してラジカル重合性基が導入される。

[0063] ラジカル重合性基を有する化合物を具体的に例示すると、イソシアネート基と（メタ）アクリレート基を有する化合物としては、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート、1, 1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0064] また、酸塩化物（-COCl基）と（メタ）アクリレート基を有する化合物は、カルボキシル基と（メタ）アクリレート基を有する化合物を塩化チオニルなどの塩素化剤と反応させることで合成することができる。カルボキシル基と（メタ）アクリレート基を有する化合物としては、2-メタクリロイルオキシエチルサクシネートや β -カルボキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

[0065] また、側鎖の官能基を活性水素基やラジカル重合性基のような重合性基を

有さないものに変性する場合を例示すれば、上述した開環重合により、末端OH基の側鎖を導入した後に、側鎖のOH基と反応しうる官能基と上述したラジカル重合性基の代わりに、炭素数2～20のアルキル基、炭素数2～30のアルキレンオキシ基、炭素数6～20のアリール基等を有することが好ましい。上述の化合物の具体例を以下に示す。

[0066] イソシアネート基を有する化合物として、原料の入手のしやすさとOH基との反応性が高いという観点から、炭素数2～20（イソシアネート基の炭素原子は除く）のイソシアネート化合物が好ましく、炭素数3～10のイソシアネート化合物が特に好適である。具体的には、好適なイソシアネート化合物を例示すると、n-プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、n-ペンチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

[0067] カルボン酸塩化物として、原料の入手のしやすさとOH基との反応性が高いという観点から、炭素数2～20（カルボニル基の炭素原子を除く）のカルボン酸塩化物が好ましく、炭素数2～10のカルボン酸塩化物が特に好適である。具体的には、好適な酸塩化物を例示すると、アセチルクロリド、プロピオニルクロリド、ブチリルクロリド、ピバロイルクロリド、ヘキサノイルクロリド、ベンゾイルクロリド等が挙げられる。

[0068] ラジカル重合性化合物を使用して環状分子に側鎖を導入した場合、該ラジカル重合性化合物が他の官能基を有している場合には、そのまま側鎖にもその官能基を持つ基を有することになる。ラジカル重合性基しか側鎖にない場合においても、該ラジカル重合性化合物により、側鎖を形成した後、該側鎖の一部をラジカル重合性基以外の官能基を持つ基で変性させてやれば、側鎖にラジカル重合性基以外の官能基を導入することも出来る。

[0069] 上述した説明から理解されるように、環状化合物の環に導入される側鎖は、様々な官能基を有していることもある。

[0070] さらに、側鎖導入のために用いる化合物が有している官能基の種類によっては、この側鎖の一部が、他の軸分子が有している環状分子の環の官能基に

結合し、架橋構造を形成することもある。

[0071] <好適な重合性官能基、およびその数>

本発明のポリロタキサンモノマーは、分子内に重合性官能基を有する。重合性官能基は、ポリロタキサンモノマーのいずれかの部分に導入されればよいが、後述する（B）重合性モノマーとの反応性などの観点から、側鎖に導入されることが好ましい。重合性官能基としては、例えば、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基、（メタ）アクリレート基、イソ（チオ）シアネート基などが挙げられる。

重合性官能基としては、特に限定されないが、本発明において最も好ましいのは水酸基（OH基）、及び、（メタ）アクリレート基から選択される少なくとも一つの基である。すなわち、ポリロタキサンモノマーは、重合性官能基として、OH基のみを有する場合、（メタ）アクリレート基のみを有する場合、OH基及び（メタ）アクリレート基の両方を有する場合などが好ましい態様として挙げられる。OH基（水酸基）の場合には、環状分子の反応性官能基を反応させた際に導入される側鎖の末端が水酸基の場合には、そのまま重合性官能基とすればよい。（メタ）アクリレート基の場合には、前記方法に従い、側鎖の末端に導入することができる。

[0072] 前記（A）ポリロタキサンモノマーにおいて、重合性官能基の数は、特に制限されるものではない。中でも、マトリックスとなる樹脂中にポリロタキサン部分が導入されることによって優れた効果が発揮されるため、分子内に少なくとも2つの重合性官能基を含むことが好ましい。

[0073] 該重合性官能基は、場合によっては、上述した環状分子が有するもの、または、前述した側鎖を利用して導入されるものである。この中でも、反応性を考慮すると、側鎖の末端が重合性官能基となり、それが2つ以上存在することが好ましい。なお、重合性官能基の数の上限は、特に制限されるものではないが、側鎖の末端に導入された重合性官能基のモル数が、ポリロタキサンモノマーの重量平均分子量に対し、 10 mmol/g となる数である。なお、重量平均分子量は、下記に詳述するゲルパーミアエーションクロマトグラ

フィー（GPC）で測定した値を使用する。

[0074] <水分量；（A）ポリロタキサンモノマー>

本発明の（A）ポリロタキサンモノマーの水分量は、5000 ppm以下でなければならない。（A）ポリロタキサンモノマーの水分量がこの範囲にあることで、優れた機械特性を維持しつつ、生産性が高く、高品質な材料を安定的に製造可能なポリロタキサンを提供できる。なお、この水分量は、下記の実施例で示した方法で測定した値であり、質量 ppm である。

[0075] この理由は、明らかではないが以下のように推定している。前記の通り、（A）ポリロタキサンモノマーは、側鎖を有する環状分子が軸分子の範囲でスライドして自由に運動できる。その結果、下記に詳述する（B）重合性モノマーと混合して得られる硬化性組成物を硬化して得られる硬化体は、このような特異な運動性を有する部分を有するがために、水分が均一に存在するのではなく、局所的に存在するようになるのではないかと考えられる。その結果、得られた硬化体は、その物性にバラツキが生じ易くなるのではないかと考えられる。

[0076] 以上のことから、（A）ポリロタキサンモノマーが含む水分量は少ない方が好ましいが、好ましくは3000 ppm以下であり、さらに好ましくは1500 ppm以下である。なお、水分量の下限值は、特に限定されるものではないが、（A）ポリロタキサンモノマーの生産性を考慮すると、100 ppm である。

[0077] すなわち、本発明は、分子内に重合性基を有するポリロタキサンモノマー、および水を含む組成物であり、該組成物が5000 ppm以下の水を含むものである。

[0078] <好適な（A）ポリロタキサンモノマー>

本発明において、好適に使用される（A）ポリロタキサンモノマーは、両端にアダマンチル基で結合しているポリエチレングリコールを軸分子とし、

α -シクロデキストリン環を有する環状分子とし、さらに、ポリカプロラ

クトンにより該環に側鎖（末端がOH基）が導入されており、

その末端に、重合性官能基として、OH基、或いは（メタ）アクリレート基が導入されているものであり、最も好ましいのは、末端にOH基を有しているものが最も好適に使用される。

[0079] そして、軸分子の数平均分子量が2000～50000であり、

α -シクロデキストリン環の水酸基の6%以上60%以下に、ポリカプロラクトンにより側鎖が導入されており、その側鎖の数平均分子量が300～600であることが好ましい。また、側鎖の末端の重合性官能基の数が、分子内に2個以上5mmol/g以下となる数存在することが好ましい。そして、水分量が100～1500ppmとなることが好ましい。

[0080] (A) ポリロタキサンモノマーの製造方法

本発明において、前記(A)ポリロタキサンモノマーの製造方法は、以下の方法を採用することができる。具体的には、公知の方法でポリロタキサンモノマーを製造した後、水と共沸可能な芳香族系溶媒と混合し、共沸脱水して、乾燥することにより、水分量を5000ppm以下にすることが好ましい。特に、ポリロタキサンモノマーが重合性官能基として水酸基を多く含む場合は、水を含有しやすいため、上記のような製造方法を採用することが好ましい。

[0081] 該芳香族系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いることができ、操作性を考慮するとトルエンを使用することが好ましい。水を含むポリロタキサンモノマーと芳香族系溶媒とは、該水の量に応じて使用する芳香族系溶媒の使用量は異なるが、通常であれば、水を含むポリロタキサンモノマー100質量部に対して、芳香族系溶媒を50～1000質量部混合することが好ましい。そして、常圧、又は減圧下において、芳香族系溶媒を留去するとともに、水を低減すればよい。

次に、(A)ポリロタキサンモノマー以外の(B)重合性モノマーについて説明する（以下、単に「(B)重合性モノマー」又は「(B)成分」とする場合もある。）。

[0082] (A) ポリロタキサンモノマー以外の (B) 重合性モノマー；

本発明の硬化性組成物は、上記した (A) ポリロタキサンモノマー、及び該 (A) ポリロタキサンモノマー以外の (B) 重合性モノマーを含有することが好ましい。

本発明において、(B) 重合性モノマーは、(A) ポリロタキサンモノマーと反応しうる重合性化合物を少なくとも1種類有していればよく、何ら制限なく使用することが出来る。上述したように、(A) ポリロタキサンモノマーには様々な重合性官能基を導入できる。それに応じて (B) 重合性モノマーを選択すればよい。例えば、国際公開第2015/068798号に記載されている (B) 重合性モノマーがあげられる。

[0083] 本発明においては、例えば、(A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基がOH基、SH基、アミノ基、及び、エポキシ基等の重合性官能基を有している場合、(B) 重合性モノマーとしては、例えば、(B1) イソ(チオ)シアネート基を有するイソ(チオ)シアネート化合物(以下、単に「(B1) イソ(チオ)シアネート化合物」又は「(B1) 成分」とする場合もある)が挙げられる。

[0084] また、(A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基がOH基、アミノ基、NCO基の場合には、(B2) エポキシ基を有するエポキシ基含有モノマー(以下、単に「(B2) エポキシ基含有モノマー」又は「(B2) 成分」とする場合もある)も選択できる。

[0085] 一方、(A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基が、イソ(チオ)シアネート基である場合、(B3) 水酸基、およびチオール基から選ばれる基を少なくとも1つ有する(チ)オール化合物(以下、単に「(B3) (チ)オール化合物」又は「(B3) 成分」とする場合もある)、並びに(B4) アミノ基を有するアミノ基含有モノマー(単に「(B4) アミノ基含有モノマー」又は「(B4) 成分」)から選択できる。なお、本発明において、イソ(チオ)シアネート基とは、イソシアネート基(NCO基)、又はイソチオシアネート基(NCS基)を指す。したがって、イソ(チオ)

シアネート基が複数存在する場合には、イソシアネート基とイソチオシアネート基との合計数が複数となってもよい。

[0086] また、(A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基がラジカル重合性基の場合、(B) 重合性モノマーは、ラジカル重合性基を有するモノマーが好ましく、特に(メタ)アクリレート基を有する(メタ)アクリレート化合物から選択することが好ましい。

[0087] 本発明において、前記(B)重合性モノマーの水分量は、3000ppm以下であることが好ましい。複数種類の(B)重合性モノマーを使用する場合には、その(B)重合性モノマーの合計量に対して3000ppm(質量ppm)以下の水分量となることが好ましい。前記(B)重合性モノマーの水分量が2000ppm以下となることがより好ましく、1000ppm以下となることがさらに好ましい。(B)重合性モノマーの水分量の下限値は、特に制限されるものではないが、10ppmである。前記(B)重合性モノマーは、公知のモノマーであり、水分量を低減するためには、公知の方法を採用して低減すればよい。

[0088] (B1) イソ(チオ)シアネート化合物

(B1) イソ(チオ)シアネート化合物は、イソシアネート基、又はイソチオシアネート基を少なくとも1種類有するモノマーである。もちろん、イソシアネート基とイソチオシアネート基の二つの基を有しているモノマーも選択される。中でも、イソ(チオ)シアネート基を分子内に、2~6個有する化合物が好ましく、2~4個有する化合物がより好ましく、2個有する化合物がさらに好ましい。

[0089] また、前記(B1)イソ(チオ)シアネート化合物は、下記に記載する2官能ポリイソ(チオ)シアネート化合物と2官能のポリ(チ)オール化合物との反応により調製される(B12)ウレタンプレポリマー(以下、単に「(B12)ウレタンプレポリマー」又は「(B12)成分」とする場合もある)であってもよい。イソ(チオ)シアネート化合物に該当する(B12)ウレタンプレポリマーは、未反応のイソ(チオ)シアネート基を含む一般に

使用されているものが、何ら制限なく、本発明においても使用できる。

[0090] 前記 (B 1) イソ (チオ) シアネート化合物としては、例えば、大きく分類すれば、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、芳香族イソシアネート、イソチオシアネート化合物、(B 1 2) ウレタンプレポリマーに分類することができる。また、前記 (B 1) イソ (チオ) シアネート化合物は、1種類の化合物を使用することもできるし、複数種類の化合物を使用することもできる。複数種類の化合物を使用する場合には、基準となる質量は、複数種類の化合物の合計量である。これらイソ (チオ) シアネート化合物を具体的に例示すると以下のモノマーが挙げられる。

[0091] 脂肪族イソシアネート ; (B 1) 成分

エチレンジイソシアネート、トリメレンジイソシアネート、テトラメレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、オクタメレンジイソシアネート、ノナメレンジイソシアネート、2, 2'-ジメチルペンタレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、デカメレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、1, 6, 11-トリメチルウンデカメレンジイソシアネート、1, 3, 6-トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン、ビス (イソシアネートエチル) カーボネート、ビス (イソシアネートエチル) エーテル、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- ω , ω' -ジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、2, 4, 4, -トリメチルヘキサメレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートモノマー、(下記に詳述する (B 1 2) ウレタンプレポリマーを構成する (B 1 3) 2官能ポリイソ (チオ) シアネート基含有モノマーに該当する)、

エチルイソシアネート、 n -プロピルイソシアネート、 i -プロピルイソ

シアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート等の単官能イソシアネートモノマー。

[0092] 脂環族イソシアネート；(B1)成分

イソホロンジイソシアネート、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイル)ビスメチレンジイソシアネート、(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイル)ビスメチレンジイソシアネート、 2β , 5α -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、 2β , 5β -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、 2β , 6α -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、 2β , 6β -ビス(イソシアネート)ノルボルナン、2,6-ジ(イソシアネートメチル)フラン、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4-イソプロピリデンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネート-n-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマー酸ジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2,6-ビス(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]-ヘプタン、3,8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、3,9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、4,8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、4,9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロデカン、1,5-ジイソシアネートデカリン、2,7-ジイソシアネートデカリン、1,4-ジイソシアネートデカリン、2,6-ジイソシアネートデカリン、ビシクロ[4.3.0]ノナン-3,7-ジイソシアネート、ビシクロ[4.3.0]ノナン-4,8-ジイソシアネート、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,5-ジイソシアネートとビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,6-ジイソシアネート、ビシクロ[2,2,2]オクタン-2,5-ジイソシアネート、ビシクロ[2,2,2]オクタン-2,6-ジイソシアネート、トリシクロ

[5. 2. 1. 0^{2.6}] デカン-3, 8-ジイソシアネート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2.6}] デカン-4, 9-ジイソシアネート等の2官能イソシアネートモノマー（下記に詳述する (B 1 2) ウレタンプレポリマーを構成する (B 1 3) 2官能ポリイソ (チオ) シアネート基含有モノマーに該当する）

、
 2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビスシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビスシクロ [2, 1, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビスシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビスシクロ [2, 2, 1]-ヘプタン、1, 3, 5-トリス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン等の多官能イソシアネートモノマー、

シクロヘキシルイソシアネート等の単官能イソシアネートモノマー。

[0093] 芳香族イソシアネート； (B 1) 成分

キシリレンジイソシアネート (o-, m-, p-)、テトラクロロ-m-キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、4-クロル-m-キシリレンジイソシアネート、4, 5-ジクロル-m-キシリレンジイソシアネート、2, 3, 5, 6-テトラブロム-p-

キシリレンジイソシアネート、4-メチル-m-キシリレンジイソシアネート、4-エチル-m-キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、1,4-ビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアネートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアネートエチル)フタレート、2,6-ジ(イソシアネートメチル)フラン、フェニレンジイソシアネート(o-, m-, p-)、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートメチルベンゼン、1,5-ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ピベンジル-4,4'-ジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)エチレン、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、フェニルイソシアネートメチルイソシアネート、フェニルイソシアネートエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジフェニルエー

テルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートモノマー（下記に詳述する（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B 1 3）2官能ポリイソ（チオ）シアネート基含有モノマーに該当する）、

メシチリレントリイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 4', 6-トリイソシアネート、4-メチルジフェニルメタン-2, 3, 4', 5, 6-ペンタイソシアネート等の多官能イソシアネートモノマー。

[0094] フェニルイソシアネート、3-*i*-プロペニルクミルイソシアネート、4-メトキシフェニルイソシアネート、*m*-トリルイソシアネート、*p*-トリルイソシアネート、1-ナフチルイソシアネート、ジメチルベンジルイソシアネート等の単官能イソシアネートモノマー。

[0095] イソチオシアネート化合物；（B 1）成分

p-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1, 4-ジイソチオシアネート、及びエチリジンジイソチオシアネート等の2官能イソ（チオ）シアネート基含有モノマー（下記に詳述する（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B 1 3）2官能ポリイソ（チオ）シアネート基含有モノマーに該当する）。

[0096] （B 1 2）ウレタンプレポリマー；末端にイソ（チオ）シアネート基を有するウレタンプレポリマー；（B 1）成分

本発明においては、前記（B 1 3）2官能ポリイソ（チオ）シアネート基含有モノマーと後述する（B 3 2）2官能ポリ（チ）オールとを反応して得られる（B 1 2）ウレタンプレポリマーを、（B 1）イソ（チオ）シアネート化合物として使用することもできる。

[0097] (B 1 2) ウレタンプレポリマーとする場合には、特に制限されるものではないが、(B 1 3) 2官能ポリイソ(チオ)シアネート基含有モノマーとしては、特に、次に例示するモノマーを使用することが好ましい。具体的には、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート(ortho-, meta-, para-)、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート(ortho-, meta-, para-)、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを使用することが好ましい。これらに(B 3 2) 2官能ポリ(チ)オールを反応させて、両末端にイソ(チオ)シアネート基を有する(B 1 2)成分とすることが好ましい。特に制限されるものではないが、(B 1 2)成分の重量平均分子量は600~10000とすることが好ましい。

[0098] (B 2) エポキシ基含有モノマー；(B 2)成分

エポキシ基含有モノマーは、重合性基として、分子内にエポキシ基を有するものであり、特に、(A)ポリロタキサンモノマーの重合性官能基として、水酸基、NH₂基、NCO基が導入されている場合に好適である。

[0099] このようなエポキシ化合物は、大きく分けて、脂肪族エポキシ化合物、脂環族エポキシモノマー及び芳香族エポキシモノマーに分類され、その好適な具体例としては、国際公開第2015/068798号に記載されているものを用いることが出来る。

[0100] (B 3) (チ)オール化合物

(チ)オール化合物は、OH基、及びSH基からなる群から選択される基を1分子中に1個以上有しているモノマーである。もちろん、OH基とSH基の二つの基を有しているモノマーも選択される。

[0101] 前記(チ)オール化合物を、大きく分類すれば、脂肪族アルコール、脂環族アルコール、芳香族アルコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール、チオール、OH/SH型重合性基含有モノマー

に分類される。具体例としては、以下のものが挙げられる。

[0102] 脂肪族アルコール；（B3）成分

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 5-ジヒドロキシペンタン、1, 6-ジヒドロキシヘキサン、1, 7-ジヒドロキシヘプタン、1, 8-ジヒドロキシオクタン、1, 9-ジヒドロキシノナン、1, 10-ジヒドロキシデカン、1, 11-ジヒドロキシウンデカン、1, 12-ジヒドロキシドデカン、ネオペンチルグリコール、モノオレイン酸グリセリル、モノエライジン、ポリエチレングリコール、3-メチル-1, 5-ジヒドロキシペンタン、ジヒドロキシネオペンチル、2-エチル-1, 2-ジヒドロキシヘキサン、2-メチル-1, 3-ジヒドロキシプロパン等の2官能ポリオールモノマー（前記ウレタンプレポリマー（B12）を構成する2官能ポリ（チ）オール（B32）に該当する）、

グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールプロパントリポリオキシエチレンエーテル（例えば、日本乳化剤株式会社のTMP-30、TMP-60、TMP-90等）、ブタントリオール、1, 2-メチルグルコサイド、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、トリペンタエリトリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マンニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリセロール、トリエチレングリコール等の多官能ポリオールモノマー。

[0103] 脂環族アルコール；（B3）成分

水添ビスフェノールA、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2, 6}〕デカンジメタノール、ビシクロ〔4, 3, 0〕-ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ〔5

、 3, 1, 13, 9] ドデカンジオール、ビシクロ [4, 3, 0] ノナンジメタノール、トリシクロ [5, 3, 1, 1^{3, 9}] ドデカンジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ [5, 3, 1, 1^{3, 9}] ドデカノール、スピロ [3, 4] オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、及びo-ジヒドロキシキシリレン等の2官能ポリオールモノマー（前記（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B 3 2）2官能ポリ（チ）オールに該当する）、

トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、シクロヘキサントリオール、スクロース、マルチトール、ラクチトール等の多官能ポリオールモノマー。

[0104] 芳香族アルコール；（B 3）成分

ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、テトラブロムビスフェノールA、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-ナフチルメタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3-メチルブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、3, 3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-4-メチルペンタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、4, 4-ビス（4-ヒドロキ

シフェニル) ヘプタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) トリデカン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、2, 2-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-エチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-n-プロピル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アリル-4'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (2, 3, 5, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) シアノメタン、1-シアノ-3, 3-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘプタン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) -4-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ノルボルナン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) アダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、エチレングリコールビス (4-ヒドロキシフェニル) エーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド

、3, 3'-ジシクロヘキシル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ケトン、7, 7'-ジヒドロキシ-3, 3', 4, 4'-テトラヒドロ-4, 4, 4', 4'-テトラメチル-2, 2'-スピロビ(2H-1-ベンゾピラン)、トランス-2, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 6-ヘキサンジオン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、m-ジヒドロキシキシリレン、p-ジヒドロキシキシリレン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-ヒドロキシプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシブチル)ベンゼン、1, 4-ビス(5-ヒドロキシペンチル)ベンゼン、1, 4-ビス(6-ヒドロキシヘキシル)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(2"-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル]プロパン、及びヒドロキノン、レゾールシン等の2官能ポリオールモノマー(前記(B 1 2)ウレタンプレポリマーを構成する(B 3 2)2官能ポリ(チ)オールに該当する)、

トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン等の多官能ポリオールモノマー。

[0105] ポリエステルポリオール；(B 3)成分

ポリオールと多塩基酸との縮合反応により得られる化合物が挙げられる。中でも、数平均分子量が400~2000であることが好ましく、500~1500より好ましく、600~1200が最も好ましい。分子の両末端に

のみ（分子内に2つの）水酸基を有するものは、前記（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B 3 2）2官能ポリ（チ）オールに該当する。

[0106] ポリエーテルポリオール；（B 3）成分

アルキレンオキシドの開環重合、または、分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物とアルキレンオキサイドとの反応により得られる化合物およびその変性体が挙げられる。中でも、数平均分子量が400～2000であることが好ましく、500～1500より好ましく、600～1200が最も好ましい。分子の両末端にのみ（分子内に2つの）水酸基を有するものは、前記（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B 3 2）2官能ポリ（チ）オールに該当する。

[0107] ポリカプロラクトンポリオール；（B 3）成分

ϵ -カプロラクトンの開環重合により得られる化合物が挙げられる。中でも、数平均分子量が400～2000であることが好ましく、500～1500より好ましく、600～1200が最も好ましい。分子の両末端にのみ（分子内に2つの）水酸基を有するものは、前記（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B 3 2）2官能ポリ（チ）オールに該当する。

[0108] ポリカーボネートポリオール；（B 3）成分

低分子ポリオールの1種類以上をホスゲン化して得られる化合物あるいはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等を用いてエステル交換して得られる化合物が挙げられる。中でも、数平均分子量が400～2000であることが好ましく、500～1500より好ましく、600～1200が最も好ましい。分子の両末端にのみ（分子内に2つの）水酸基を有するものは、前記（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B 3 2）2官能ポリ（チ）オールに該当する。

[0109] ポリアクリルポリオール；（B 3）成分

（メタ）アクリレート酸エステルやビニルモノマーを重合させて得られるポリオール化合物が挙げられる。分子の両末端にのみ（分子内に2つの）水酸基を有するものは、前記（B 1 2）ウレタンプレポリマーを構成する（B

32) 2官能ポリ(チ)オールに該当する。

[0110] チオール；(B3)成分

チオールの好適な具体例としては、国際公開第WO2015/068798号パンフレットに記載されているものを用いることが出来る。その中でも、特に好適なものを例示すれば以下のものが挙げられる。

[0111] テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 6-ヘキサンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ビス(メルカプトプロピルチオメチル)ベンゼン(前記(B12)ウレタンプレポリマーを構成する(B32)2官能ポリ(チ)オールに該当する)。

[0112] トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]-3-メルカプトプロパン、2, 2-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ブタンジチオール、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、1, 1, 1, 1-テトラキス(メルカプトメチル)メタン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス(メルカプトメチルチオ)エタン、4, 6-ビス(メルカプトメチルチオ)-1, 3-ジチアン、トリス-{(3-メルカプトプロピオニルオキシ)エチル}-イソシアヌレート等のチオールモノマー。

[0113] OH/SH型重合性基含有モノマー；(B3)成分

2-メルカプトエタノール、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピ

オネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)(前記(B12)ウレタンプレポリマーを構成する(B32)2官能ポリ(チ)オールに該当する)。

[0114] 3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカプトアセテート)、2, 4-ジメルカプトフェノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチル-トリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン、ヒドロキシエチルチオメチル-トリス(メルカプトエチルチオ)メタン等のポリ(チ)オールモノマー。

[0115] (B4) アミノ基含有モノマー; (B4) 成分

(B4) アミノ基含有モノマーは、一分子中に1級、または2級のアミノ基を1つ以上有しているモノマーであり、その中でも大きく分けて、脂肪族アミン、脂環族アミン、芳香族アミンに分類され、その具体例としては、以下のモノマーを挙げることができる。

[0116] 脂肪族アミン; (B4) 成分

エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカンメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、プトレシン、ジエチレントリアミン等のポリアミン。

[0117] モノエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、*n*-ブチルアミン等の単官能アミン。

[0118] 脂環族アミン; (B4) 成分

イソホロンジアミン、シクロヘキシルジアミン等のポリアミン。

[0119] シクロヘキシルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン等の単官能アミン。

[0120] 芳香族アミン；(B4)成分

4, 4'-メチレンビス(オ-クロロアニリン)(MOCA)、2, 6-ジクロロ-p-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンビス(2, 3-ジクロロアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-エチル-6-メチルアニリン)、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 4-トルエンジアミン、3, 5-ビス(メチルチオ)-2, 6-トルエンジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン、3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミン、トリメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、ポリテトラメチレングリコール-ジ-p-アミノベンゾエート、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-ジイソプロピル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルジフェニルメタン、1, 2-ビス(2-アミノフェニルチオ)エタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-ジエチル-5, 5'-ジメチルジフェニルメタン、N, N'-ジ-sec-ブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、m-キシリレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3, 3'-メチレンビス(メチル-6-アミノベンゾエート)、2, 4-ジアミノ-4-クロロ安息香酸-2-メチルプロピル、2, 4-ジアミノ-4-クロロ安息香酸-イソプロピル、2, 4-ジアミノ-4-クロロフェニル酢酸-イソプロピル、テレフタル酸-ジ-(2-アミノフェニル)チオエチル、ジフェニルメタンジアミン、トリレンジアミン、ピペラジン、1, 3, 5-ベンゼントリアミン、メラミン等のポリアミン。

ベンジルアミン、ジベンジルアミン等の単官能アミン。

[0121] (B 1) 成分、(B 2) 成分、(B 3) 成分、および(B 4) 成分を含む硬化性組成物

本発明において、(B 1) 成分、(B 2) 成分、(B 3) 成分、および(B 4) 成分を含む硬化性組成物の場合、すなわち、(A) ポリロタキサンモノマーにおける重合性官能基がラジカル重合性基ではなく、重縮合、又は重付加反応により重合硬化して硬化体を製造する場合には、以下の配合割合とすることが好ましい。

[0122] 具体的には、(B 1) 成分、(B 2) 成分、(B 3) 成分、および(B 4) 成分の合計量(以下、単に「(B) 成分の合計量」とする場合もある)と、(A) 成分との合計100質量部に対し、(A) 成分を3~50質量部、(B) 成分の合計量を50~97質量部の範囲で含有することが好ましい。この割合で(A) ポリロタキサンモノマーを含むことにより、得られる硬化体が、研磨用パッドの場合には優れた研磨特性や機械特性を発現させることが可能となる。また、フォトクロミック化合物を含むフォトクロミック硬化体の場合には、優れたフォトクロミック特性や機械特性を発現させることが可能となる。以上のような効果を発揮するためには、(A) 成分を5~45質量部、(B) 成分の合計量を55~95質量部の範囲とすることがより好ましい。

[0123] さらに、(B) 成分の合計量を100質量%としたとき、(B 1) 成分0~95質量%、(B 2) 成分0~100質量%、(B 3) 成分0~80質量%、および(B 4) 成分0~30質量%とすることが、優れた機械特性を発現するため好ましい。この効果をより発揮するためには、(B 1) 成分20~95質量%、(B 2) 成分0~20質量%、(B 3) 成分0~70質量%、および(B 4) 成分0~25質量%とすることがさらに好ましく、(B 1) 成分25~85質量%、(B 2) 成分0~5質量%、(B 3) 成分15~70質量%、および(B 4) 成分0~20質量%とすることが特に好ましい。

[0124] 本発明のポリロタキサンモノマーを使用する用途に応じて、以下のような

配合割合とすることもできる。具体的には、研磨用パッド（例えば、CMP 研磨用パッドなど）に使用する場合には、（B 1）成分 40～85 質量%、（B 2）成分 0～5 質量%、（B 3）成分 0～35 質量%、および（B 4）成分 0～20 質量%とすることが好ましい。また、フォトリソミック硬化体（例えば、眼鏡レンズのような光学物品用途）に使用する場合には、（B 1）成分 25～65 質量%、（B 2）成分 0～5 質量%、（B 3）成分 35～70 質量%、および（B 4）成分 0～15 質量%とすることが好ましい。

[0125] （B 5）ラジカル重合性モノマー

本発明の硬化性組成物は、（B 5）ラジカル重合性モノマーを含んでもよい。

（B 5）ラジカル重合性モノマー（以下、単に（B 5）成分とする場合もある。）とは、ラジカル重合性基を有するものであれば、特に制限されるものではない。ラジカル重合性モノマーを、大きく分類すると（メタ）アクリレート基を有する（メタ）アクリレート化合物、ビニル基を有するビニル化合物、アリル基を有するアリル化合物に分類できる。

[0126] 前記（B 5）ラジカル重合性モノマーの好適な具体例としては、国際公開第 WO 2015/068798 号に記載されているものを用いることが出来る。さらに、その中でも、本発明でさらに好適に用いることが出来るラジカル重合性化合物を例示すれば、下記に示す化合物が特に好適に用いることが出来る。

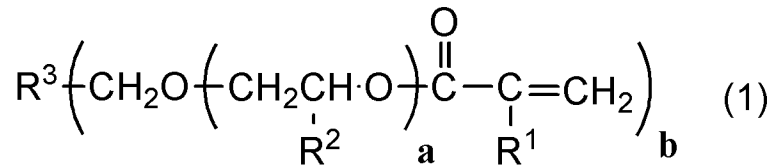
[0127] （B 5 1）；（メタ）アクリレート化合物

（B 5 1）（メタ）アクリレート化合物（以下、単に「（B 5 1）成分」とする場合もある。）は、例えば、下記式（1）～（4）に示される化合物が挙げられる。

[0128] （B 5 1 1）式（1）で表されるモノマー；（（B 5 1）成分）

[0129]

[化1]

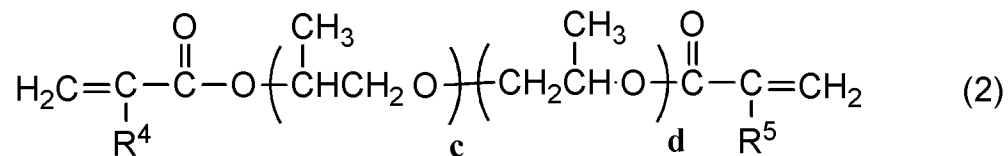


[0130] 式中、 R^1 は、水素原子またはメチル基であり、 R^2 は、水素原子または炭素数1～2のアルキル基であり、 R^3 は、炭素数1～10である3～6価の有機基であり、 a は、平均値で0～3の数であり、 b は3～6の数である。 R^2 で示される炭素数1～2のアルキル基としてはメチル基が好ましい。 R^3 で示される有機基としては、ポリオールから誘導される基、3～6価の炭化水素基、3～6価のウレタン結合を含む有機基が挙げられる。

[0131] 上記式(1)における好適な化合物を例示すると、
トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート等が挙げられる。

[0132] (B512)成分；式(2)で表される化合物 (B51)成分

[0133] [化2]



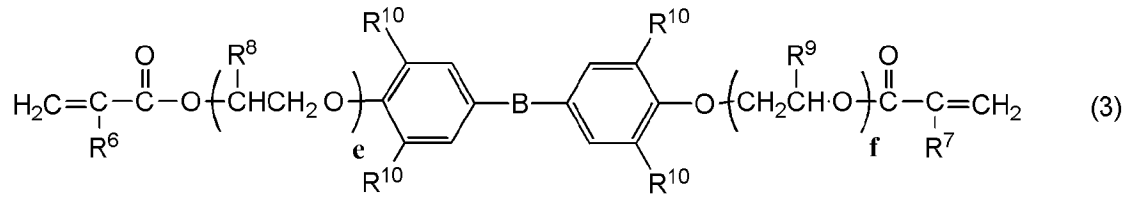
[0134] 式中、 R^4 及び R^5 は、それぞれ、水素原子、又はメチル基であり、 c および d は、それぞれ、0以上の整数である。

[0135] ただし、 R^4 と R^5 が共にメチル基の場合には、 $c + d$ は平均値で2以上7未満であり、 R^4 がメチル基及び R^5 が水素原子の場合には、 $c + d$ は平均値で2以上5未満であり、 R^4 と R^5 が共に水素原子の場合には、 $c + d$ は平均値で2以上3未満である。

[0136] 上記式(2)における最も好適な化合物を例示すると、
トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート等が挙げられる。

[0137] (B513)成分；式(3)で表される化合物 (B51)成分

[0138] [化3]



[0139] 式中、 R^6 および R^7 は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、 R^8 および R^9 は、それぞれ、水素原子またはメチル基であり、 R^{10} は、水素原子またはハロゲン原子であり、 B は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-(\text{SO}_2)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の何れかであり、 e および f はそれぞれ1以上の整数であり、 $e+f$ は平均値で2以上30以下である。

[0140] なお、上記式(3)で示される重合性モノマーは、通常、分子量の異なる分子の混合物の形で得られる。そのため、 e および f は平均値で示した。

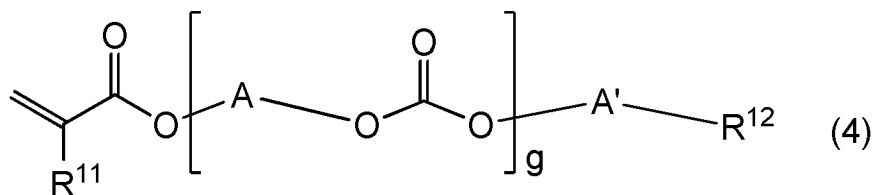
[0141] 上記式(3)における好適なモノマーを例示すると、

ビスフェノールAジメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシ(ポリエトキシ)フェニル)プロパン($e+f=2.6$)、2,2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($e+f=10$)、2,2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($e+f=17$)、2,2-ビス[4-メタクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($e+f=30$)、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-メタクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAジアクリレート、2,2-ビス[4-アクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($e+f=10$)、2,2-ビス[4-アクリロキシ(ポリエトキシ)フェニル]プロパン($e+f=20$)等が挙げられる。

[0142] (B514)成分； 式(4)で示される化合物 (B51)成分

[0143]

[化4]



[0144] 式中、 g は平均値で1～20の数であり、 A 及び A' は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数2～15の直鎖状または分岐状のアルキレン基であり、 A が複数存在する場合には、複数の A は同一の基であっても、異なる基であってもよく、 R^{11} は、水素原子、またはメチル基であり、 R^{12} は、(メタ)アクリロイルオキシ基またはヒドロキシル基である。

[0145] 上記式(4)で示される化合物は、ポリカーボネートジオールと(メタ)アクリレート酸とを反応させることにより製造することができる。

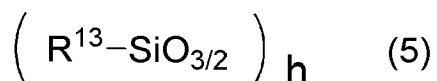
[0146] 上記式(4)で最も好ましい形態は、ペンタメチレングリコールとヘキサメチレングリコールの混合物である数平均分子量500のポリカーボネートジオールとアクリル酸を反応させたものであり、 R^{12} は、アクリロイルオキシ基であるモノマーが挙げられる。

[0147] (B515)成分；シルセルキオキサンモノマー；(B51)成分

シルセルキオキサンモノマーは、ケージ状、ハシゴ状、ランダムといった種々の分子構造を取るものであり、(メタ)アクリレート基等のラジカル重合性基を有しているモノが好ましい。

[0148] このようなシルセルキオキサン化合物の例としては、下記式(5)で示されるものが挙げられる。

[0149] [化5]



[0150] 式中、 h は、重合度であり、3～100の整数であり、複数個ある R^{13} は、互いに同一もしくは異なってもよく、ラジカル重合性基、ラジカル重合性基を含む有機基、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、少なくとも1つの R^{13} は、ラジカル重合性基、又

はラジカル重合性基を含む有機基である。

[0151] ここで、 R^{13} で示されるラジカル重合性基、又はラジカル重合性基を含む有機基としては、(メタ)アクリレート基；(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、(3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)ジメチルシロキシ基等の(メタ)アクリレート基を有する有機基等が挙げられる。

[0152] (B516)成分；その他の(メタ)アクリレート化合物 (B51)成分

上記式(1)～(4)で表される化合物以外におけるモノマーを例示すると、

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(特に平均分子量293)、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(特に平均分子量468)、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(特に平均分子量218)、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(特に平均分子量454)、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエチレングリコールジメタクリレート、ペンタプロピレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ペンタプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールとポリエチレングリコールの混合物よりなるジメタアクリレート(ポリエチレンが2個、ポリプロピレンが2個の繰り返し単位を有する)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(特に平均分子量330)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(特に平均分子量536)、ポリテトラメチレングリコールジメタクリレート(特に平均分子量736)、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート(特に平均分子量536)、ポリエチレングリコールジアクリ

レート（特に平均分子量258）、ポリエチレングリコールジアクリレート（特に平均分子量308）、ポリエチレングリコールジアクリレート（特に平均分子量508）、ポリエチレングリコールジアクリレート（特に平均分子量708）、ポリエチレングリコールメタクリレートアクリレート（特に平均分子量536）、（ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール）ジアクリレート共重合体（特に平均分子量330）、エトキシ化シクロヘキサジメタノールアクリレート（特に平均分子量434）、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、4官能ポリエステルオリゴマー（分子量2500～3500、ダイセルユーシービー社、EB80等）、4官能ポリエステルオリゴマー（分子量6000～8000、ダイセルユーシービー社、EB450等）、6官能ポリエステルオリゴマー（分子量45000～55000、ダイセルユーシービー社、EB1830等）、4官能ポリエステルオリゴマー（特に分子量10000の第一工業製薬社、GX8488B等）、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート、ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィド、ビス（メタクリロイルオキシエチル）スルフィド、ビス（アクリロイルオキシエチル）スルフィド、1,2-ビス（メタクリロイルオキシエチルチオ）エタン、1,2-ビス（アクリロイルオキシエチル）エタン、ビス（2-メタクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィド、ビス（2-アクリロイルオキシエチルチオエチル）スルフィド、1,2-ビス（メタクリロイルオキシエチルチオエチルチオ）エタン、1,2-ビス（アクリロイルオキシエチルチオエチルチオ）エタン、1,2-ビス（メタクリロイルオキシイソプロピルチオイソプロピル）スルフィド、1,2-ビス（アクリロイルオキシイソプロピルチオイソプロピル）スルフィド、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、

ラウリルアクリレート、

(メタ)アクリレート酸のエステル、例えば、(メタ)アクリレート酸メチル、(メタ)アクリレート酸ベンジル、(メタ)アクリレート酸フェニル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

チオアクリル酸もしくはチオメタクリル酸のエステル、例えばメチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート、

多官能性ウレタン(メタ)アクリレート、例えば、新中村化学工業(株)製のU-4HA(分子量596、官能基数4)、U-6HA(分子量1019、官能基数6)、U-6LPA(分子量818、官能基数6)、U-15HA(分子量2300、官能基数15)、新中村化学工業(株)製のU-2PPA(分子量482)、UA-122P(分子量1100)、U-122P(分子量1100)、及びダイセルユーシービー社製のEB4858(分子量454)、新中村化学工業(株)製のU-108A、U-200PA、UA-511、U-412A、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-2235PE、UA-160TM、UA-6100、UA-6200、U-108、UA-4000、UA-512および日本化薬(株)製UX-2201、UX3204、UX4101、6101、7101、8101が挙げられる。

[0153] (B52)成分；ビニル化合物

ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレンおよび α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。また、前記シルセスキオキサンモノマーにおいて、R¹³がビニル基；ビニルプロピル基、ビニルジメチルシロキシ基等のビニル基を有する有機基となる化合物が挙げられる。

[0154] (B53)成分；アリル化合物

アリル化合物としては、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル(特に平均分子量550)、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル(特に平均分子量350)、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル(特に平均分子量1500)等が挙げられる。前記シルセスキオキサン

モノマーにおいて、 R^{13} がアリル基；アリルプロピル基、アリルプロピルジメチルシロキシ基等のアリル基を有する有機基となる化合物が挙げられる。

[0155] (B 5 4) その他のラジカル重合性モノマー

本発明においては、分子中に異なるタイプの複数種の重合性基を有する複合型重合性化合物も使用することができる。具体的な化合物を例示すれば、以下のものが挙げられる。なお、ここでは、分子内に1つでもラジカル重合性基を有するものであれば、この分類に該当するものとした。

[0156] ラジカル重合／エポキシ型重合基含有モノマー；(B 5 4) 成分

グリシジルメタクリレート、グリシジルオキシメチルメタクリレート、2-グリシジルオキシエチルメタクリレート、3-グリシジルオキシプロピルメタクリレート、4-グリシジルオキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールグリシジルメタクリレート、ポリプロピレングリコールグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテルメタクリレート、ポリエチレングリコールグリシジルアクリレート、ポリエチレングリコールグリシジルアクリレート。

[0157] ラジカル重合／OH型重合基含有モノマー；(B 5 4) 成分

2-ヒドロキシメタクリレート、2-ヒドロキシアクリレート、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等。

[0158] ラジカル重合／イソシアネート基含有モノマー；(B 5 4) 成分

2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート等が挙げられる。

[0159] ラジカル重合／シリル基含有モノマー；(B 5 4) 成分

γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0160] また、上述した重合性化モノマー以外にも、何ら制限なく、その他の重合性モノマーを使用できる。例えば、エピスルフィドモノマーやチエタニルモノマー、モノ(チ)オールモノマーを使用することもできる。エピスルフィドモノマーやチエタニルモノマー、モノ(チ)オールモノマーの好適な具体例

としては、国際公開第WO2015/068798号に記載されているものを用いることが出来る。

[0161] (B5)成分を含む硬化性組成物

本発明において、(B5)成分を含む硬化性組成物の場合、すなわち、(A)ポリロタキサンモノマーにおける重合性官能基がラジカル重合性基である場合には、以下の配合割合とすることが好ましい。

[0162] 具体的には、(B5)成分と、(A)成分との合計100質量部に対し、(A)成分を2~50質量部、(B5)成分の合計量を50~98質量部の範囲で含有することが好ましい。この割合で(A)ポリロタキサンモノマーを含むことにより、フォトクロミック化合物を含むフォトクロミック硬化体の場合には、優れたフォトクロミック特性や機械特性を発現可能となる。以上のような効果を発揮するためには、(A)成分を3~40質量部、(B)成分の合計量を60~97質量部の範囲とすることがより好ましい。

[0163] さらには、(B5)成分の合計量を100質量%としたとき、(B51)成分77~99質量%、(B52)成分0~15質量%、(B53)成分0~5質量%、および(B54)成分1~3質量%とすることが、硬化体の成形性のため好ましい。この効果をより発揮するためには、(B51)成分85~99質量%、(B52)成分0~10質量%、(B53)成分0~3質量%、および(B54)成分1~2質量%とすることがさらに好ましい。

[0164] さらには、上記範囲を満足する場合において、(B51)成分の合計量を100質量%とした時、(B511)成分5~50質量%、(B512)成分0~60質量%、(B513)成分0~70質量%、(B514)成分0~20質量%、(B515)成分0~20質量%、および(B516)成分10~70質量%とすることが、優れたフォトクロミック特性のため好ましい。この効果をより発揮するためには、(B511)成分7~40質量%、(B512)成分0~50質量%、(B513)成分0~60質量%、(B514)成分0~15質量%、(B515)成分0~10質量%、および(B516)成分15~60質量%とすることがさらに好ましい。

[0165] 好適な硬化性組成物について

本発明の硬化性組成物は、上記した (A) ポリロタキサンモノマーと、(B) 重合性モノマーを含むことが好ましい。(B) 重合性モノマーの種類は、ポリロタキサンモノマーが有する重合性官能基の種類に応じて適宜選択することが好ましい。

例えば、ポリロタキサンモノマーが水酸基を含む場合は、(B) 重合性モノマーは、(B 1) イソ (チオ) シアネート化合物を含むことが好ましい。

ポリロタキサンモノマーが水酸基を含む場合は、(B) 重合性モノマーは、(B 1) イソ (チオ) シアネート化合物に加え、(B 2) エポキシ基含有モノマー、(B 3) (チ) オール化合物、及び (B 4) アミノ基含有モノマーから選ばれる少なくとも一つのモノマーを含むことがより好ましい。

ポリロタキサンモノマーが水酸基を含む場合は、(B) 重合性モノマーは、(B 1) イソ (チオ) シアネート化合物に加え、(B 3) (チ) オール化合物、及び (B 4) アミノ基含有モノマーから選ばれる少なくとも一つのモノマーを含むことがさらに好ましい。

[0166] これに対して、(A) ポリロタキサンモノマーが (メタ) アクリレート基などのラジカル重合性基を含む場合、(B) 重合性モノマーは、(B 5) ラジカル重合性モノマーを含有することが好ましい。例えば、(A) ポリロタキサンモノマーの重合性官能基が、(メタ) アクリレート基を含む場合、(B) 重合性モノマーは、(メタ) アクリレート化合物であることが好ましい。

[0167] 上記 (A) ポリロタキサンモノマー、およびポリロタキサン以外の (B) 重合性モノマーは、用いる用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、フォトクロミック硬化性組成物を調合する場合には、(A) ポリロタキサンモノマーの重合性官能基は、OH基、SH基、または、ラジカル重合性基から選択されるのが好ましく、(B) 重合性モノマーは、(B 1) イソ (チオ) シアネート化合物、(B 5) ラジカル重合性モノマー等から選択されるのが好ましい。また、(A) ポリロタキサンモノマーの重合性官能基がOH基、S

H基の場合には、(B1) イソ(チア)シアネート化合物の他にも、(B3) (チ)オール化合物を併用することが好ましい。こうすることで、優れた機械物性やフォトクロミック特性を発現できる。上記の中でも本発明で特に高い効果が得られるのは、(B) 重合性モノマーに(B1) イソ(チオ)シアネート化合物を用いた時である。

[0168] 研磨用パッド材に用いられる場合には、(A) ポリロタキサンモノマーの重合性官能基はOH基から選択されるのが好ましく、(B) 重合性モノマーは(B1) イソ(チオ)シアネート化合物から選択されるのが好ましい。特に、研磨用パッド材に用いる際には、(B1) イソ(チオ)シアネート化合物の中でも、(B12) ウレタンプレポリマーを含んでなることが好ましい。こうすることで、研磨用パッド材の機械特性を向上でき、特に良好な耐摩耗性特性を発現できる。

[0169] また、これら使用する(B) 重合性モノマーの水分量は、3000ppm以下であることが好ましい。そうすることで、より一層本発明の効果を引き出すことができる。(B) 重合性モノマーの水分量の下限値は、特に制限されるものではないが、50ppmであることが好ましく、10ppmであることが好ましい。

[0170] (硬化性組成物に配合されるその他の配合成分)

本発明の硬化性組成物においては、上述した(A) ポリロタキサンモノマーや、(B) 重合性モノマーに導入された重合性官能基の種類に応じて、その重合硬化を速やかに促進させるために各種の(C) 重合硬化促進剤を使用することもできる。

[0171] (C) 重合硬化促進剤

例えば、(A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基がOH基、アミノ基、エポキシ基、及び、SH基等の重合性基の場合であり、(B) 成分が、(B1) イソ(チオ)シアネート化合物から選択される場合には、(C1) ウレタン或いはウレア用反応触媒や(C2) 縮合剤が重合硬化促進剤として使用される。

[0172] (A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基がOH基、アミノ基、及び、NCO基等の重合性官能基であり、(B)成分が、(B2)エポキシ基含有モノマー、エピスルフィドモノマー、及び、チエタニルモノマーから選択される場合には、(C3)エポキシ硬化剤やエポキシ基を開環重合させるための(C4)カチオン重合触媒が重合硬化促進剤として使用される。

[0173] (A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基がNCO基又はNCS基の場合であり、(B)成分が、(B3)(チ)オール化合物、及び、(B4)アミノ基含有モノマーから選択される場合には、(C1)ウレタン或いはウレア用反応触媒や(C2)縮合剤が重合硬化促進剤として使用される。

[0174] (A) ポリロタキサンモノマーが有している重合性官能基がラジカル重合性基の場合であり、(B)成分が(B5)ラジカル重合性モノマーから選択される場合には、(C5)ラジカル重合開始剤が重合硬化促進剤として使用される。

[0175] 本発明で好適に使用できる上記(C1)～(C5)の重合促進剤としては、具体例としては、国際公開第WO2015/068798号に記載されているものを用いることが出来る。

[0176] これら各種の(C)重合硬化促進剤は、それぞれ、1種単独でも、2種以上を併用することもできるが、その使用量は、所謂触媒量でよく、例えば、(A)ポリロタキサンと(B)重合性モノマーの合計100質量部当り、0.001～10質量部、特に0.01～5質量部の範囲の少量でよい。

[0177] (D) フォトクロミック化合物

上記した硬化性組成物に、さらに(D)フォトクロミック化合物を配合してもよい。すなわち、上記した硬化性組成物、および(D)フォトクロミック化合物を含むフォトクロミック硬化性組成物としてもよい。

言い換えると、本発明の硬化性組成物を硬化させた硬化体は、その用途に応じて、硬化体中に(D)フォトクロミック化合物を含有させてもよい。こ

のような用途としては、フォトクロミック硬化性組成物を硬化して得られるフォトクロミック硬化体が知られている。該フォトクロミック硬化体は、フォトクロミック眼鏡などに好適に使用することができる。上述したフォトクロミック化合物には、公知のフォトクロミック化合物を使用できるが、フォトクロミック組成物として使用する場合には、発色濃度、初期着色性、耐久性、退色速度などのフォトクロミック性の観点から、インデノ〔2, 1-f〕ナフト〔1, 2-b〕ピラン骨格を有するクロメン化合物を用いることがより好ましく、特に分子量が540以上のクロメン化合物が、発色濃度及び退色速度に特に優れるため好適に使用される。

[0178] これら各種の(D)フォトクロミック化合物は、それぞれ、1種単独でも、2種以上を併用することもできる。その使用量は、用途に応じて適宜決定すればよく、例えば、(A)ポリロタキサンと(B)重合性モノマーの合計100質量部当り、0.001~20質量部、特に0.01~10質量部の範囲であることが好ましい。

[0179] 本発明の硬化性組成物は、その他にも、本発明の効果を損なわない範囲で、公知の各種配合剤を用いることができる。例えば、砥粒、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、着色防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、界面活性剤、難燃剤、可塑剤、充填剤、帯電防止剤、整泡剤、消泡剤、溶剤、レベリング剤、その他の添加剤を加えてもよい。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これら添加剤は、硬化性組成物に含有させ、該硬化性組成物を重合することにより、硬化体に含有させることができる。上述した砥粒については、具体的には、酸化セリウム、酸化珪素、アルミナ、炭化珪素、ジルコニア、酸化鉄、二酸化マンガン、酸化チタン及びダイヤモンドから選択される材料からなる粒子、又はこれら材料からなる二種以上の粒子等が挙げられる。

[0180] 重合方法は、公知の方法を採用できる。重縮合、又は重付加反応の場合には、国際公開第2015/068798号、国際公開第2016/143910、特開2017-48305に記載の条件を採用できる。ラジカル重合

の場合には、国際公開第2014/136804号、国際公開第2015/068798号の記載の条件を採用できる。

[0181] <硬化体>

本発明における硬化体は、マトリックス樹脂に、ポリロタキサン、あるいは必要に応じて配合されるフォトクロミック化合物などが分散した構造であり、該マトリックス樹脂は、(B)重合性モノマーの種類によって、(チオ)ウレタン樹脂、(メタ)アクリル樹脂など種々の種類が選択できる。

例えば、(A)ポリロタキサンモノマーが水酸基を含み、(B)重合性モノマーが、(B1)イソ(チオ)シアネート化合物を含む場合は、硬化性組成物を硬化した硬化体は、(チオ)ウレタン樹脂中にポリロタキサンが分散した構造となる。このような場合において、硬化性組成物に配合される(A)ポリロタキサンモノマーの水分量が5000ppm以下であると、優れた外観の硬化体を得られやすく、生産性が向上する。また、(D)フォトクロミック化合物を用いる場合、すなわち、(チオ)ウレタン樹脂中にポリロタキサン及びフォトクロミック化合物が分散している場合は、硬化性組成物に配合される(A)ポリロタキサンモノマーの水分量が5000ppm以下であることで、優れた外観となり、かつ発色濃度が高くなりやすい。この理由は定かではないが、(A)ポリロタキサンモノマーの水分量が低いことで、フォトクロミック化合物がポリロタキサン周辺に存在し易くなり、その結果、発色し易くなるものと推定される。

また、硬化性組成物を硬化して得られる研磨用パッドの場合、該組成物に含有される(A)ポリロタキサンモノマーの水分量が5000ppm以下であると、優れた外観となり、かつ優れた研磨パッド特性を示す。

[0182] これに対して、(A)ポリロタキサンモノマーが(メタ)アクリレート基などのラジカル重合性基を含む場合、(B)重合性モノマーは、(B5)ラジカル重合性モノマーを含有することが好ましい。(B)重合性モノマーとして、ラジカル重合性モノマーを用いた場合に、(A)ポリロタキサンモノマーの水分量を5000ppm以下としておくことで、硬化性組成物の保存

安定性が向上し、例えば、硬化性組成物中にフォトクロミック化合物を含ませて、長期間保存した場合においても、フォトクロミック硬化体のフォトクロミック特性は良好に維持される。

硬化性組成物が（D）フォトクロミック化合物を含む場合には、そのまま重合硬化することによって、フォトクロミック硬化体を製造できる。

[0183] また、本発明の硬化性組成物を硬化させた硬化体は、その用途に応じて、硬化体中に細孔を設けてもよい。このような用途としては、研磨用パッドが知られている。研磨用パッド等に細孔を設ける手法としては、公知で知られている発泡方法等を何ら制限なく用いることが可能である。それらの方法を例示すれば、低沸点炭化水素等の揮発性の発泡剤や、微小中空体（マイクロバルーン）などの中空粒子を分散硬化させる方法、熱膨張性の微粒子を混合したのち加熱し微粒子を発泡させる方法、または混合中に空気や窒素等の不活性ガスを吹き込むメカニカルフロス発泡法が例示できる。発泡させた場合、ウレタン樹脂などのマトリックス樹脂の密度は、 $0.4 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。本発明の硬化性体に、ウレタン結合を形成させることが可能な硬化性組成物を用いる場合には、水などを添加する発泡剤発泡法も適用できる。本発明で、ウレタン結合を形成させることが可能な硬化性組成物を用いた際も、ポリロタキサンモノマーの水分量を 5000 ppm 以下とすることで、所望の発泡率を得ることが可能となる。

[0184] <中空粒子を含む硬化体>

本発明の硬化性組成物の硬化体を研磨用パッド等に用いる際は、硬化体は上記記載の微小中空体（マイクロバルーン）などの中空粒子を含むことが好ましい。すなわち、中空粒子を含む硬化性組成物を重合硬化して、中空粒子を含む硬化体を製造することが好ましい。ここで該硬化体におけるマトリックス樹脂は、ウレタン樹脂であることが好ましく、硬化体を得るための硬化性組成物としては、ウレタン樹脂を形成しうる硬化性組成物を用いることが好ましい。

中空粒子は、公知のものを何ら制限なく使用することが出来る。中空粒子

は、外殻部と、該外殻部に囲まれた中空部とから構成されることが好ましい。外殻部は、通常は樹脂から形成され、その具体例を示せば、塩化ビニリデン樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、アクリル系モノマーと塩化ビニリデンとの共重合体、アクリルニトリルと塩化ビニリデンとの共重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ウレタン系樹脂等が挙げられる。中でも、中空粒子の外殻部は、ウレタン系樹脂からなることが好ましく、具体的には、ウレタン系樹脂からなる外殻部と、該外殻部に囲まれた中空部とから構成される中空粒子であることが好ましい。該ウレタン系樹脂とは、ウレタン結合、および／又はウレア結合を有する樹脂である。この中空粒子を使用した場合には、効率よく、容易に、均一な発泡体を製造でき、スクラッチ等の欠陥が出にくくなり、さらにヒステリシスロスも低減される。

[0185] さらに、該中空粒子は、親水性基を有していてもよい。例えば、本発明の硬化性組成物からなる硬化体、例えばマトリックス樹脂がウレタン樹脂である硬化体を研磨用パッドとして用いる場合、該中空粒子が親水性基を有していれば、研磨スラリーとの相溶性を向上させることが可能となり、研磨特性を向上させることが可能となる。該親水性基としては、水酸基、チオール基、または、イオン性基(カルボキシルイオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン、ホスホン酸イオン、及び第4級アンモニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種のイオンを形成し得る基)等が挙げられる。

[0186] 該中空粒子の平均粒子径は、特に制限されるものではないが、以下の範囲であることが好ましい。具体的には、 $1\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

また、中空粒子の密度も、特に制限されるものではないが、以下の範囲であることが好ましい。具体的には、 $0.01\ \text{g}/\text{cm}^3\sim 0.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ であることが好ましく、 $0.02\ \text{g}/\text{cm}^3\sim 0.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましい。なお、前記密度は、膨張した際の中空粒子の密度である。未膨張タイプの粒子であり、硬化性組成物と混合し、硬化させる際の熱によって膨張する中空粒子であれば、膨張した際の密度が、上記の密度であることが

好ましい。

[0187] 該中空粒子の配合量は、目的とする用途に応じて適宜決定すればよい。すなわち、必須成分ではないため、含まれないともよい。中空粒子を含む場合、各モノマー成分の合計量に対して、中空粒子は以下の配合量となることが好ましい。なお、各モノマー成分の合計量とは、(A)成分、および(B)成分の合計量を指す。中空粒子の配合量は、各モノマー成分の合計量100質量部に対して、0.001質量部以上20質量部以下とすることが好ましい。さらには、中空粒子を配合することにより、より一層、優れた効果を発揮するため、以下の配合量とすることが特に好ましい。具体的には、各モノマー成分の合計量100質量部に対して、0.02質量部以上20質量部以下とすることが好ましく、0.03質量部以上10質量部以下とすることが好ましい。

[0188] <研磨用パッド等に利用する際の特性・配合剤>

本発明を研磨用パッド等に用いる際は、本発明の硬化体は、任意の適当な硬さを有することができる。硬さは、ショアー(Shore)法に従って測定することができ、例えば、JIS規格(硬さ試験)K6253に従って測定することができる。本発明の硬化体を研磨用パッド等で用いる際は、20A~90Dのショアー硬さを有することが好ましい。さらに、30A~70Dであることが好ましく、40A~50Dであることがさらに好ましい(「A」はショアー「A」スケールを、「D」はショアー「D」スケールでの硬さを示している)。すなわち、本発明の硬化体を研磨用パッドとして用いる際は、好ましくはショアーA硬度で20以上、より好ましくはショアーA硬度で30以上、さらに好ましくはショアーA硬度で40以上であり、そして、好ましくはショアーD硬度で90以下、より好ましくはショアーD硬度で70以下、さらに好ましくはショアーD硬度で50以下である。硬さは、必要に応じて配合組成、及び配合量を変えることにより、任意の硬さを有すればよい。

[0189] また、本発明の硬化性組成物の硬化体を研磨用パッド等に用いる際は、あ

る範囲に硬化体の圧縮率があることが被研磨物の平坦性を発現させる上で好ましい。圧縮率は、例えば、J I S L 1 0 9 6 に準拠した方法により測定することが可能である。本発明の硬化体を研磨用パッド等で用いる際の圧縮率は、0.5%~50%であることが好ましい。上記範囲内であることで、優れた被研磨物の平坦性を発現させることが可能となる。

[0190] 本発明の硬化性組成物の硬化体を研磨用パッド等に用いる際は、硬化体のヒステリシスロスは、60%以下となることが好ましく、50%以下となることがより好ましく、40%以下となることがさらに好ましい。ヒステリシスロスは、例えば、J I S K 6 2 5 1 に準拠した方法で測定できる。具体的には、ダンベル状に準備した試験片を、100%伸長した後、元に戻すことで、ヒステリシスロス（伸長し、元に戻した際の伸びと応力の面積／伸長した際の伸びと応力の面積×100）を測定できる。ヒステリシスロスが低くなることにより、研磨用パッドとして使用し場合に、砥粒の運動エネルギーを均一に被研磨物の研磨に利用できると推察されるため、優れた平坦性、高い研磨レートを発現することが可能となる。さらに、ヒステリシスロスが低くなることで、柔らかいパッドにおいても、優れた研磨レートを発現できるものと考えられる。

[0191] また、本発明を研磨用パッド等に用いる際は、複数の層から形成される研磨層を備えていてもよい。例えば、本発明の硬化体が2層からなる場合、前記研磨層は、研磨を行う際に被研磨物と接触する研磨面を有する第1層と、前記第1層の研磨面に相対する面で前記第1層と接する第2層を用いてもよい。この場合、第2層が第1層と違う硬度や弾性率を持つことで、第1層の物性を調整することも可能となる。例えば、第1層の硬度と第2層の硬度を変えることにより、被研磨物の研磨性を調整させることが可能となる。

[0192] また、本発明の硬化体は、上記にも記載したが、構成要素として、内部に砥粒を含有させて、いわゆる固定砥粒硬化体としてもよい。砥粒としては、例えば、酸化セリウム、酸化珪素、アルミナ、炭化珪素、ジルコニア、酸化鉄、二酸化マンガン、酸化チタン及びダイヤモンドから選択される材料から

なる粒子、又はこれら材料からなる二種以上の粒子等が挙げられる。さらに、これらの砥粒は、表面を修飾したものも使用できる。例えば、本発明の硬化体を研磨パッド等に用いる際は、表面に親水性基を修飾した砥粒を用いることで、研磨中スラリーや水との相溶性が向上し、研磨特性を向上させることが可能となる。該親水性基としては、水酸基、チオール基、または、イオン性基（カルボキシルイオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン、ホスホン酸イオン、及び第4級アンモニウムカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種のイオンを形成し得る基）等が挙げられる。また、これら砥粒の保有方法は、特に限定されないが、例えば上記硬化性組成物に分散させた後に、該硬化性組成物を硬化させることで、ウレタン樹脂内部に保有することができる。

[0193] 本発明を研磨用パッド等に用いる際は、特に制限されるものではないが、その表面に溝構造を形成することもできる。該溝構造は、被研磨部材を研磨する際に、スラリーを保持・更新する形状であれば特に限定されるものではなく、例えば、X（ストライプ）溝、XY格子溝、同心円状溝、貫通孔、貫通していない穴、多角柱、円柱、螺旋状溝、偏心円状溝、放射状溝、およびこれらの溝を組み合わせたものが挙げられる。

上記溝構造の作製方法は特に限定されるものではないが、例えば、所定サイズのバイトのような治具を用い機械切削する方法、所定の表面形状を有した金型に樹脂を流しこみ、硬化させることにより作製する方法、所定の表面形状を有したプレス板で樹脂をプレスし作製する方法、フォトリソグラフィを用いて作製する方法、印刷手法を用いて作製する方法、炭酸ガスレーザーなどを用いたレーザー光による作製方法などが挙げられる。

本発明の硬化体は、例えば不織布に本発明のウレタン樹脂を形成しうる硬化性組成物を含浸させ、その後硬化して得られる不織布ウレタン樹脂研磨パッドとして用いることもできる。また、本発明のウレタン樹脂をマトリックス樹脂とする硬化体は、上述した研磨パッドの他にも、緩衝材、制振材料、吸音材料等に用いることも可能である。さらに、本発明で使用する硬化性組

成物を、不織布に塗布あるいは含浸後、硬化させることで、前述した不織布研磨パッドや、緩衝材、制振材料、吸音材料用途に適用することも可能である。

実施例

[0194] 次に、実施例及び比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。先ず、本発明で使用した測定装置、および各成分の製造方法等について説明する。

[0195] (分子量測定；ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC測定）)

GPCの測定は、装置として液体クロマトグラフ装置（日本ウォーターズ社製）を用いた。カラムは分析するサンプルの分子量に応じて、昭和電工株式会社製Shodex GPC KF-802（排除限界分子量：5000）、KF802.5（排除限界分子量：20000）、KF-803（排除限界分子量：70000）、KF-804（排除限界分子量：400000）、KF-805（排除限界分子量：2000000）を適宜使用した。また、展開液としてジメチルホルムアミド（DMF）を用い、流速1ml/min、温度40℃の条件にて測定した。標準試料にポリスチレンを用い、比較換算により重量平均分子量を求めた。なお、検出器には示差屈折率計を用いた。

[0196] (水分量の測定)

水分量は、カールフィッシャー法により測定した。該測定に使用した装置、測定の条件は、以下のとおりである。

装置：自動水分測定装置KF-31（三菱ケミカルアナリテック社製）。

方式：カールフィッシャー容量滴定方式。

滴定試薬：アクアミクロン滴定剤SS-Z（三菱ケミカル社製）。

溶媒：アクアミクロン脱水溶剤KTX（三菱ケミカル社製）。

[0197] ポリロタキサンモノマーの製造方法

<実施例1>

(1-1) PEG-COOHの調製；

軸分子形成用のポリマーとして、分子量10000の直鎖状ポリエチレングリコール(PEG)を用意した。

下記処方；

PEG 10g、

TEMPO (2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル) 100mg

臭化ナトリウム 1g

を準備し、各成分を水100mLに溶解させた。この溶液に、市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度5%)5mLを添加し、室温で10分間攪拌した。その後、エタノールを最大5mLまでの範囲で添加して反応を終了させた。そして、50mLの塩化メチレンを用いた抽出を行った後、塩化メチレンを留去し、250mLのエタノールに溶解させてから、-4℃の温度で12時間かけて再沈させ、PEG-COOHを回収し、乾燥した。

[0198] (1-2) ポリロタキサンの調製；

上記で調製されたPEG-COOH 3gおよび α -シクロデキストリン(α -CD) 12gを、それぞれ、70℃の温水50mLに溶解させ、得られた各溶液を混合し、よく振り混ぜた。次いで、この混合溶液を、4℃の温度で12時間再沈させ、析出した包接錯体を凍結乾燥して回収した。その後、室温でジメチルホルムアミド(DMF)50mLに、アダマンタンアミン0.13gを溶解した後、上記の包接錯体を添加して速やかによく振り混ぜた。続いてBOP試薬(ベンゾトリアゾール-1-イル-オキシトリス(ジメチルアミノ)ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート)0.38gをDMFに溶解した溶液をさらに添加して、よく振り混ぜた。さらにジイソプロピルエチルアミン0.14mLをDMFに溶解させた溶液を添加してよく振り混ぜてスラリー状の試薬を得た。

[0199] 上記で得られたスラリー状の試薬を4℃で12時間静置した。その後、DMF/メタノール混合溶媒(体積比1/1)50mLを添加、混合、遠心分

離を行なって上澄みを捨てた。さらに、上記DMF／メタノール混合溶液による洗浄を行った後、メタノールを用いて洗浄、遠心分離を行い、沈殿物を得た。得られた沈殿物を真空乾燥で乾燥させた後、50 mLのDMSO（ジメチルスルオキシド）に溶解させ、得られた透明な溶液を700 mLの水中に滴下してポリロタキサンを析出させた。析出したポリロタキサンを遠心分離で回収し、真空乾燥させた。さらにDMSOに溶解、水中で析出、回収、乾燥を行い、精製ポリロタキサンを得た。このときの α -CDの包接数は0.25である。

[0200] ここで、包接数は、DMSO-d₆にポリロタキサンを溶解し、¹H-NMR測定装置（日本電子製JNM-LA500）により測定し、以下の方法により算出した。

ここで、X、Y及びX／（Y－X）は、以下の意味を示す。

X：4～6 ppmのシクロデキストリンの水酸基由来プロトンの積分値。

Y：3～4 ppmのシクロデキストリン及びPEGのメチレン鎖由来プロトンの積分値。

[0201] X／（Y－X）：PEGに対するシクロデキストリンのプロトン比

まず、理論的に最大包接数1の時のX／（Y－X）を予め算出し、この値と実際の化合物の分析値から算出されたX／（Y－X）を比較することにより包接数を算出した。

[0202] （1－3）ポリロタキサンへの側鎖の導入；

上記で精製されたポリロタキサン500 mgを1 mol/LのNaOH水溶液50 mLに溶解し、プロピレンオキシド3.83 g（66 mmol）を添加し、アルゴン雰囲気下、室温で12時間攪拌した。次いで、1 mol/LのHCl水溶液を用い、上記のポリロタキサン溶液を、pHが7～8となるように中和し、透析チューブにて透析した後、凍結乾燥し、ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンを得た。得られたヒドロキシプロピル化ポリロタキサンは、¹H-NMRおよびGPCで同定し、所望の構造を有するヒドロキシプロピル化ポリロタキサンであることを確認した。

[0203] なお、ヒドロキシプロピル基による環状分子のOH基への修飾度は0.5であり、GPC測定により重量平均分子量Mw：50000であった。

[0204] 得られたヒドロキシプロピル化ポリロタキサン5gを、 ϵ -カプロラクトン15gに80°Cで溶解させた混合液を調製した。この混合液を、乾燥窒素をブローさせながら110°Cで1時間攪拌した後、2-エチルヘキサン酸錫(11)の50wt%キシレン溶液0.16gを加え、130°Cで6時間攪拌した。その後、キシレンを添加し、不揮発濃度が約35質量%の側鎖を導入したポリカプロラクトン修飾ポリロタキサンキシレン溶液を得た。

[0205] (1-4) OH基導入側鎖修飾ポリロタキサン(RX)の調製；

上記で調製されたポリカプロラクトン修飾ポリロタキサンキシレン溶液をヘキサン中に滴下し、回収し、乾燥させることによりポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン(RX)を取得した。なお、(RX)は、下記の比較例1に相当するポリロタキサンモノマーである。

[0206] (1-5) 水分量低減工程(RX-1)；

その後、取得したポリロタキサンモノマー(RX)10gを、トルエン30gに溶解させ、共沸脱水を行った後、さらに、回収したサンプルを真空乾燥させることで、水分量の調整を行った。そして、側鎖の末端としてOH基を有する側鎖修飾ポリロタキサン(RX-1)を得た。

この(A)ポリロタキサンモノマー；RX-1の物性は以下の通りであった。

ポリロタキサン重量平均分子量Mw(GPC)：200000。

側鎖の修飾度：0.5(%で表示すると50%となる)。

側鎖の分子量：平均で約350。

水分量：500ppm

環状分子の包接数：0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端に水酸基を有する(A)ポリロタキサンモノマーである。結果を表1にまとめた。

[0207] <実施例2>

実施例1の(1-5)水分量低減工程において、使用したトルエンの量を10gに変更した以外は実施例1と同様の方法で取得した。このポリロタキサン(A);RX-2の物性は以下の通りであった。

ポリロタキサン重量平均分子量Mw(GPC):200000。

側鎖の修飾度:0.5(%で表示すると50%となる)。

側鎖の分子量:平均で約350。

水分量:3000ppm

環状分子の包接数:0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端に水酸基を有する(A)ポリロタキサンモノマーである。結果を表1にまとめた。

[0208] <実施例3>

実施例1の(1-5)水分量低減工程において、使用したトルエンの量を5gにした以外は実施例1と同様の方法で取得した。このポリロタキサン(A);RX-3の物性は以下の通りであった。

ポリロタキサン重量平均分子量Mw(GPC):200000。

側鎖の修飾度:0.5(%で表示すると50%となる)。

側鎖の分子量:平均で約350。

水分量:5000ppm

環状分子の包接数:0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端に水酸基を有する(A)ポリロタキサンモノマーである。結果を表1にまとめた。

[0209] <実施例4>

実施例1の直鎖のポリエチレングリコールの分子量を35000、ε-カプロラク톤を30gとした以外は、実施例1と同様の方法で取得した。このポリロタキサン(A);RX-4の物性は以下の通りであった。

ポリロタキサン重量平均分子量Mw(GPC):700000。

側鎖の修飾度:0.5(%で表示すると50%となる)。

側鎖の分子量:平均で約500。

水分量：800 ppm

環状分子の包接数：0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端に水酸基を有する（A）ポリロタキサンモノマーである。結果を表1にまとめた。

[0210] <実施例5>

アクリレート基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマーの調製

上記実施例4で調製されたポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（RX-4）を用いた。ポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（RX-4）10.0gをメチルエチルケトン50mlに溶解し、ジブチルヒドロキシルエン（重合禁止剤）5mgを添加した後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート1.94gを滴下した。触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを10mg添加し、70℃で4時間攪拌し、ポリカプロラクトン末端にアクリレート基を導入したポリロタキサンのメチルエチルケトン溶液を得た。この溶液をヘキサン中に滴下し、析出した固体を回収した。回収したサンプルを平たく広げ、50℃で減圧乾燥を24時間実施し乾燥することで、ラジカル重合性基としてアクリレート基が側鎖に導入されたポリロタキサンモノマー（RX-5）を得た。

[0211] この（A）ポリロタキサンモノマー；RX-5の物性は以下のとおりであった。

側鎖の分子量：平均で約600。

ポリロタキサンモノマー重量平均分子量 M_w （GPC）：880000。

アクリレート基 変性率（側鎖の末端のOH基にアクリレート基が導入された割合）：85モル%。

残存する側鎖の末端のOH基の割合：15モル%。

水分量：400 ppm

環状分子の包接数：0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端にアクリレート基と水酸基を有する（A）ポリロタキサンモノマーである。

[0212] また、 $^1\text{H-NMR}$ 測定装置（日本電子製JNM-LA500）により、該（A）ポリロタキサンモノマー（RX-5）のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、下記の特徴的なピークが観測された。 $\delta 2.3\text{ ppm}$ 付近にポリカプロラクトン構造のカルボニル炭素に隣接するメチレン基由来のピーク、 $\delta 3.5\text{ ppm}$ 付近にウレタン基の窒素原子に隣接するメチレン基由来のピーク、ポリカプロラクトン構造の酸素原子に隣接するメチレン基由来のピーク、 $\delta 4.0\text{ ppm}$ 付近にポリカプロラクトン構造の酸素原子に隣接するメチレン基由来のピーク、 $\delta 4.2\text{ ppm}$ 付近にアクリロイル基に結合するメチレン基由来のピーク、 $\delta 5.8\sim 6.5\text{ ppm}$ 付近にアクリロイル基由来の3つのピーク。結果を表1にまとめた。

[0213] <比較例1>

実施例1において、（1-5）水分量低減工程を行わなかったポリロタキサンモノマー（RX）である。このポリロタキサンモノマー；RXの物性は以下の通りであった。

ポリロタキサン重量平均分子量 M_w （GPC）：200000。

側鎖の修飾度：0.5（％で表示すると50％となる）。

側鎖の分子量：平均で約350。

水分量：10000 ppm

環状分子の包接数：0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端に水酸基を有するポリロタキサンモノマーである。結果を表1にまとめた。

[0214] <比較例2>

実施例4において、水分量低減工程を行わなかったポリロタキサンモノマーである。それ以外は、実施例4と同様の方法で製造した。このポリロタキサンモノマー（RX-6）の物性は以下の通りであった。

ポリロタキサン重量平均分子量 M_w （GPC）：700000。

側鎖の修飾度：0.5（％で表示すると50％となる）。

側鎖の分子量：平均で約500。

水分量：12000 ppm

環状分子の包接数：0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端に水酸基を有するポリロタキサンモノマーである。結果を表1にまとめた。

[0215] <比較例3>

実施例5において、RX-4の代わりに、上記比較例2で調製されたポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（RX-6）を用いた。それ以外は、実施例5と同様の方法で、ラジカル重合性基としてアクリレート基が側鎖に導入されたポリロタキサンモノマー（RX-7）を製造した。

このポリロタキサンモノマー（RX-7）の物性は以下の通りであった。

側鎖の分子量：平均で約600。

ポリロタキサンモノマー重量平均分子量Mw（GPC）：880000。

アクリレート基 変性率（側鎖の末端のOH基にアクリレート基が導入された割合）：85モル%。

残存する側鎖の末端のOH基の割合：15モル%。

水分量：9900 ppm

環状分子の包接数：0.25

軸分子の両末端にアダマンチル基を有し、側鎖の末端にアクリレート基と水酸基を有するポリロタキサンモノマーである。結果を表1にまとめた。

[0216] [表1]

表1

No.	A成分	水分量 (ppm)	側鎖 分子量 (Mn)	分子量 (Mw)	重合性基モル比	
					側鎖末端 OH基	側鎖末端 アクリル基
実施例1	RX-1	500	350	200000	100%	0%
実施例2	RX-2	3000	350	200000	100%	0%
実施例3	RX-3	5000	350	200000	100%	0%
実施例4	RX-4	800	500	700000	100%	0%
実施例5	RX-5	400	600	880000	15%	85%
比較例1	RX	10000	350	200000	100%	0%
比較例2	RX-6	12000	500	700000	100%	0%
比較例3	RX-7	9900	600	880000	15%	85%

[0217] (B) 重合性モノマー；

(B1) イソ（チオ）シアネート化合物

I P D I : イソホロンジイソシアネート。

X D I : m-キシレンジイソシアネート。

[0218] (B12) ウレタンプレポリマー

P r e - 1 : イソ（チオ）シアネート当量が905の末端イソシアネートウレタンプレポリマー。

P r e - 1 の製造方法

窒素導入管、温度計、攪拌機を備えたフラスコに窒素雰囲気下中、2, 4-トリレンジイソシアネート50gとポリオキシテトラメチレングリコール（数平均分子量；1000）90gとジエチレングリコール12gを、80℃で6時間反応させ、イソ（チオ）シアネート当量が905の末端イソシアネートウレタンプレポリマーを得た（P r e - 1を得た）。

[0219] (B3) (チ) オール化合物

P L 1 : 旭化成ケミカルズ株式会社製デュラノール（ポリカーボネートジオール、数平均分子量500）。

P L 2 : 旭化成ケミカルズ株式会社製デュラノール（ポリカーボネートジオール、数平均分子量800）。

T M P : トリメチロールプロパン。

P E M P : ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）。

P E L E 2 3 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル（ $n \approx 23$ ）。

[0220] (B4) アミノ基含有モノマー

M O C A : 4, 4'-メチレンビス（o-クロロアニリン）。

I P D A : イソホロンジアミン。

[0221] (B5) ラジカル重合性モノマー

(B511) 成分

T M P T : トリメチロールプロパントリメタクリレート。

(B 5 1 2) 成分

3 P G : トリプロピレングリコールジメタクリレート。

(B 5 1 6) 成分

9 G : ポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレングリコール鎖の平均鎖長が9、平均分子量が536)。

1 4 G : ポリエチレングリコールジメタクリレート (エチレングリコール鎖の平均鎖長が14、平均分子量が736)。

E B 4 8 5 8 : ダイセルユーシービー社製2官能ウレタンメタクリレート (アクリル当量が227)。

(B 5 2) 成分

α M S : α -メチルスチレン。

M S D : α -メチルスチレンダイマー。

(B 5 4) 成分

G M A : グリシジルメタアクリレート。

M O P M S : γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン。

(C) 重合硬化促進剤

(C 1) ウレタン或いはウレア用反応触媒

D B T D : ジブチルチンジラウレート。

(C 5) ラジカル重合開始剤

<熱重合開始剤>

パーブチルND : t-ブチルパーオキシネオデカネート (商品名: パーブチルND、日本油脂 (株) 製)。

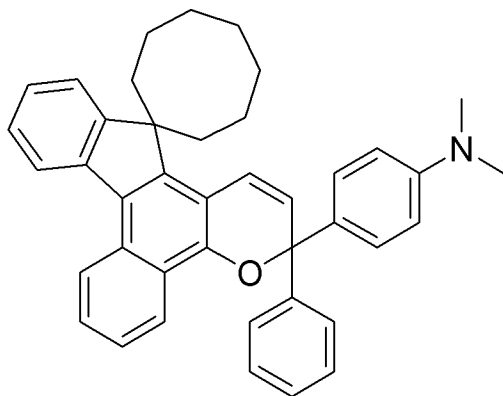
パーオクタO : 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート (商品名: パーオクタO、日本油脂 (株) 製)。

<光重合開始剤>

P I : フェニルビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -ホスフィンオキシド (商品名: I r g a c u r e 8 1 9、B A S F 社製)。

[0222] (D) フォトクロミック化合物

[化6]



PC1

[0223] (その他)

<離型剤>

DBP : ジー n - ブチル錫。

<溶媒>

DMF : ジメチルスルホキシド。

IPA : イソプロピルアルコール。

<安定剤>

HALS : ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチルー 4 - ピペリジル) セバケート (分子量 508) 。

<レベリング剤>

L1 : 東レ・ダウコーニング株式会社製 商品名 ; L7001 。

[0224] <中空粒子>

920-40 : 密度 0.03 g / cm³ のマイクロカプセル 920-40 (日本フィライト社製) 。 外殻部がアクリル系モノマーと塩化ビニリデンとの共重合体からなる中空粒子。

中空粒子 2 : 密度 0.13 g / cm³ のウレタン樹脂製マイクロカプセル。中空粒子 2 は外殻部がウレタン系樹脂からなるマイクロカプセルである。

<中空粒子 2 の製造方法 / ウレタン樹脂製のマイクロバルーンの製造方法>

固形分約 25% 、 分子量が約 15 万のポリアクリル酸溶液 (富士フィルム和光製薬社製) 200 g 、 および重合度 22,000 ~ 70,000 のポリア

クリル酸ナトリウム（富士フィルム和光製薬社製）50 gを、純水1900 gに加えて加熱溶解し、ポリアクリル酸／ポリアクリル酸ナトリウム水溶液を調製した。このポリアクリル酸／ポリアクリル酸ナトリウム水溶液1000 gに、トルエン120 g添加した後、ホモキサーで3000 rpmで10分間乳化した。その後、再度3000 rpmで攪拌しながら、水分散性イソシアネートのタケネートWD-730（三井化学社製）を10.5 g添加し、さらに10分間混合した。その後、得られた分散液を80℃で4時間重合した。得られた微粒子を濾別し、真空乾燥してマイクロバルーン（中空粒子2）を得た。得られたマイクロバルーンは、粒径50 μm、密度0.15 g/cm³のウレタン樹脂製のマイクロバルーン。

[0225] 実施例6

上述したポリロタキサンモノマーを用い、フォロクトミック硬化性組成物を下記処方により調合した。各成分は、混合して均一液（フォトクロミック硬化性組成物）とした。各配合量を表1に示す。

処方；

- (A) ポリロタキサンモノマー：RX-1 10質量部
- (B1) イソ（チオ）シアネート化合物：XDI 40質量部
- (B3) （チ）オール化合物：PEMP 50質量部
- (C1) ウレタン或いはウレア用反応触媒：DBTD 0.1質量部
- (D) フォトクロミック化合物：PC1 0.04質量部
- (その他) 内部離型剤：DBP：0.1質量部

上記のフォトクロミック硬化性組成物を用い、練り込み法にてフォトクロミック硬化体を得た。なお、(B) 重合性モノマー（XDIとPEMPとの合計量）の水分量は、1500 ppm以下であった。重合方法を以下に示す。即ち、前記均一液を十分に脱泡した後、離型処理を施したカーブがついたガラスモールドとエチレン酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型よりなるモールド型に注入した。ついで、凸面が下になるようにオープンにモノマーを注入したガラスモールドを静置させ、30℃から95

℃まで徐々に昇温しながら、15時間かけて硬化させた。重合終了後、フォトリソミック硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。この操作を行い、フォトリソミック硬化体を50枚準備した。各成分の配合割合を表2にまとめた。

[0226] 得られたフォトリソミック硬化体の外観評価は1、Lスケールロックウェル硬度(HL)は95であった。さらに得られたフォトリソミック硬化体のフォトリソミック特性は、最大吸収波長594nm、発色濃度0.62、退色速度75秒であった。尚、外観の評価(成形性)、Lスケールロックウェル硬度、最大吸収波長、発色濃度、退色速度の評価に関しては以下のようにして行った。評価結果を表3にまとめた。

[0227] [評価項目]

(1) 外観の評価：成型したフォトリソミック硬化体50枚中(80mmφ)、エッジ部位に気泡が見られる不良の枚数で評価した。

1：50枚中0枚。

2：50枚中1～2枚。

3：50枚中3～4枚。

4：50枚中5枚～10枚。

[0228] (2) Lスケールロックウェル硬度(HL)：上記硬化体を25℃の室内で1日保持した後、明石ロックウェル硬度計(形式：AR-10)を用いて、フォトリソミック硬化体のLスケールロックウェル硬度を測定した。表には平均値を示した。

[0229] (3) 最大吸収波長(λ_{max})：(株)大塚電子工業製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000)により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は発色時の色調に係する。表には平均値を示した。

[0230] (4) 発色濃度 $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$ ：前記最大吸収波長における、120秒間光照射した後の吸光度 $\{\varepsilon(120)\}$ と光照射前の吸光度 $\varepsilon(0)$ との差。この値が高いほどフォトリソミック性が優れているといえる

。また屋外で発色させたとき発色色調を目視により評価した。表には平均値を示した。

[0231] (5) 退色速度 [$t_{1/2}$ (sec.)] : 120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大吸収波長における吸光度が { $\epsilon(120) - \epsilon(0)$ } の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。表には平均値を示した。

[0232] <実施例7、実施例8、比較例4>

表2に示した組成のフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例6と同様な方法でフォトクロミック硬化体を作製し、評価を行なった。各成分の配合割合を表2にまとめた。評価結果を表3にした。なお、実施例7、8、比較例4において、(B)重合性モノマーの水分量は、1500ppm以下であった。

[0233] 実施例6～8と比較例4から明らかな通り、本発明のポリロタキサンモノマーを用い作製したフォトクロミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、優れたフォトクロミック特性を示しつつ、生産性が向上することが分かった。

[0234] [表2]

表2

	成型方法	(A)成分 (質量部)	(B1)成分 (質量部)	(B3)成分 (質量部)	(C)成分 (質量部)	(D)成分 (質量部)	その他 (質量部)
実施例6	練り込み法	RX-1(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)
実施例7	練り込み法	RX-2(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)
実施例8	練り込み法	RX-3(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)
比較例4	練り込み法	RX(10)	XDI(40)	PEMP(50)	DBTD(0.1)	PC1(0.04)	DBP(0.1)

[0235]

[表3]

表3

	外観	HL	最大吸収波長 (λ_{\max})	発色濃度	退色速度 (秒)
実施例6	1	95	594	0.62	75
実施例7	2	95	594	0.62	75
実施例8	3	96	594	0.61	76
比較例4	4	97	594	0.59	78

[0236] 実施例9

上述したポリロタキサンモノマーを用い、フォロクトミック硬化性組成物を下記処方により調合した。各成分は、混合して均一液（フォトクロミック硬化性組成物）とした。各配合量を表4に示す。

処方；

(A) ポリロタキサン：RX-4 5質量部

(B1) イソ（チオ）シアネート化合物：IPDI 49質量部

(B3) (チ)オール化合物：PL1 21質量部、TMP 17質量部、PELE23 8質量部

(C1) ウレタン或いはウレア用反応触媒：DBTD 0.1質量部

(D) フォトクロミック化合物：PC1 4質量部

上記のフォトクロミック硬化性組成物を用い、コーティング方法によりフォトクロミック積層体を得た。(B) 重合性モノマーの水分量は、1500ppm以下であった。

[0237] 光学基材として、中心厚が約2mm、球面度数-6.00Dで屈折率が1.60のチオウレタン系プラスチックレンズを用意した。なお、このチオウレタン系プラスチックレンズは、事前に10%水酸化ナトリウム水溶液を用いて、50℃で5分間のアルカリエッチングを行い、その後十分に蒸留水で洗浄を実施した。

[0238] スピンコーター（1H-DX2、MIKASA製）を用いて、2000rpmで回転させている上記プラスチックレンズの表面に、フォトクロミック硬化性組成物を滴下した。その後、120℃で3時間加熱することにより重

合硬化させ、プラスチックレンズと、該プラスチックレンズの表面に積層されたフォトクロミック硬化体とを備えるフォトクロミック積層体を得た。フォトクロミック硬化体（フォトクロミック層）の膜厚は、約30 μ mであった。この方法に従いフォトクロミック積層体を50枚作製した。

[0239] 得られたフォトクロミック積層体は、外観の評価が1、ビッカース硬度は13（平均値）であり、フォトクロミック特性（これらは平均値である）は、最大吸収波長595nm、発色濃度0.85、退色速度50秒であった。尚、外観の評価、ビッカース硬度の評価は、以下に示す方法により実施し、フォトクロミック特性は実施例6に示す方法で実施した。評価結果を表5に示した。

[0240] [評価項目]

（6）外観の評価：成型したフォトクロミック硬化体（80mm Φ ）50枚中、気泡が見られる不良の枚数で評価した。

1：50枚中0枚。

2：50枚中1～2枚。

3：50枚中3～4枚。

4：50枚中5枚～10枚。

[0241] （7）ビッカース硬度：得られたフォトクロミック硬化体（フォトクロミック層）のビッカース硬度は、マイクロビッカース硬度計PMT-X7A（株式会社マツザワ製）を用いて測定した。圧子には、四角錐型ダイヤモンド圧子を用い、荷重10gf、圧子の保持時間30秒の条件にて評価を実施した。測定結果は、計4回の測定を実施した後、測定誤差の大きい1回目の値を除いた計3回の平均値で示した。表には平均値を示した。

[0242] <比較例5>

表4に示した組成のフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例9と同様な方法でフォトクロミック積層体を作製し、評価を行なった。各成分の配合割合を表4にまとめた。評価結果を表5に示した。（B）重合性モノマーの水分量は1500ppm以下であった。

[0243] 実施例9と比較例5から明らかな通り、本発明のポリロタキサンモノマーを用い作製したフォトクロミック組成物を重合して得られる硬化体は、優れたフォトクロミック特性を示しつつ、生産性の向上を可能にする。

[0244] [表4]

表4

	成型方法	(A)成分 (質量部)	(B1)成分 (質量部)	(B3)成分 (質量部)	(C)成分 (質量部)	(D)成分 (質量部)
実施例9	積層法	RX-4(5)	IPDI(49)	PL1(21)/TMP(17)/P ELE23(8)	DBTD(0.1)	PC1(4)
比較例5	積層法	RX-6(5)	IPDI(49)	PL1(21)/TMP(17)/P ELE23(8)	DBTD(0.1)	PC1(4)

[0245] [表5]

表5

No.	外観 評価	ビッカース 硬度	最大吸収波長 (λ_{max})	発色濃度	退色速度 (秒)
実施例9	1	13	595	0.85	50
比較例5	4	13	595	0.84	48

[0246] <実施例10>

上述したポリロタキサンモノマーを用い、フォトクロミック硬化性組成物を下記処方により調合した。下記処方により、各成分を反応器に仕込み、窒素雰囲気下、120℃で5時間反応させた。

処方；

(B1) イソ(チオ)シアネート化合物：IPDI 24質量部

(B3) (チ)オール化合物：PL2 61質量部

(その他) 溶媒：DMF 300質量部

その後、25℃まで冷却し、鎖延長剤である

(B4) 成分：IPDA 4質量部

を滴下し、25℃で1時間反応させた。その後、さらに

(A) ポリロタキサンモノマー(A)：RX-1 11質量部

を添加し、100℃で反応させ、ポリウレタン-ウレア樹脂(U1)を得た。

。

[0247] 得られたポリウレタン-ウレア樹脂(U1)に下記処方を添加した。

処方；

(D) フォトクロミック化合物：PC1 0.3質量部

(その他) 溶媒：イソプロピルアルコール400質量部

(その他) 安定剤：HALS 0.5質量部

添加後、80℃で攪拌しながら、超音波により溶解し、フォトクロミック硬化性組成物を得た。このフォトクロミック硬化性組成物の組成を表6に示した。(B) 重合性モノマーの水分量は、1500ppm以下であった。

[0248] 得られたフォトクロミック硬化性組成物を用いてバインダー法によりフォトクロミック積層シートを製造した。即ち、表面が平滑なフッ素樹脂製のシート上に、上記のフォトクロミック硬化性組成物を塗布し、80℃で1時間乾燥させ、得られた厚み30μmのフォトクロミック硬化体からなるフォトクロミックシートを厚み400μmのポリカーボネートシート2枚の間に挟み、フォトクロミック積層シートを得た。得られたフォトクロミック積層シートは、シート成形性評価は1で、最大吸収波長590nm、発色濃度0.96、退色速度49秒であった。シート成形性の評価方法は下記に記載の手法で評価した。フォトクロミック特性は実施例5と同様の評価を実施した。結果を表7に示した。

[0249] [評価項目]

(8) シート成型性評価：取得したフォトクロミック積層シート(50mm×50mm)50枚中の気泡の有無を確認した。

1：50枚中0枚。

2：50枚中1～2枚。

3：50枚中3～4枚。

4：50枚中5枚～10枚。

[0250] <比較例6>

表6に示した組成のフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例10と同様な方法でフォトクロミック積層シートを作製し、評価を行なった。各成分の配合割合を表6にまとめた。結果を表7に示した。(B) 重合性

モノマーの水分量は1500ppm以下であった。

[0251] 実施例10と比較例6から明らかな通り、本発明のポリロタキサンモノマーを用い作製したフォトクロミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、優れたフォトクロミック特性を示しつつ、生産性の向上を可能にする。

[0252] [表6]

表6

No.	成型方法	(A)成分 (質量部)	(B1)成分 (質量部)	(B3)成分 (質量部)	(B4)成分 (質量部)	(D)成分 (質量部)	添加剤 (質量部)
実施例10	バインダー法	RX-1(11)	IPDI(24)	PL2(61)	IPDA(4)	PC1(0.3)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)
比較例6	バインダー法	RX(11)	IPDI(24)	PL2(61)	IPDA(4)	PC1(0.3)	DMF(300) HALS(0.5)/ IPA(400)

[0253] [表7]

表7

No.	シート成型性	最大吸収波長 (λ_{max})	発色濃度	退色速度 (秒)
実施例10	1	590	0.96	49
比較例6	4	590	0.95	47

[0254] <実施例11>

下記処方により、各成分を十分に混合し、フォトクロミック硬化性組成物を調製した。

処方；

(A) ポリロタキサンモノマー：RX-5 15質量部

(B511) ラジカル重合性モノマー：TMPT 13質量部

(B512) ラジカル重合性モノマー：3PG 45質量部

(B516) ラジカル重合性モノマー：EB4858 24質量部

(B52) ラジカル重合性モノマー： α MS 0.5重量部

：MSD 1.5重量部

(B54) ラジカル重合性モノマー：GMA 1重量部

(D) フォトクロミック化合物：PC1 0.04質量部

(その他) 安定剤：HALS 0.1質量部

上記の処方（フォトクロミック硬化性組成物の組成）は、表8に示した。

[0255] 得られた混合液（フォトクロミック硬化性組成物）は遮光下で、6カ月間30℃で保存安定試験を実施した。保存後の混合液に、下記処方で重合開始剤を添加した。各成分の配合割合を表8に示した。（B）重合性モノマーの水分量は1500ppm以下であった。

処方；

（C5）ラジカル重合開始剤：パーブチルND 1.5質量部
：パーオクタ 0.1質量部

得られた混合液（重合開始剤入りのフォトクロミック硬化性組成物）をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入し、カーブがついたガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型よりなるモールド型に注入した。ついで、凸面が下になるようにオープンにモノマーを注入したガラスモールドを静置させ、30℃～90℃まで18時間かけ徐々に昇温しながら加熱硬化した。重合終了後、フォトクロミック硬化体（レンズ）を鋳型のガラス型から取り外した。

[0256] また、前記方法で得られたフォトクロミック硬化体とは別に、別途、上記と同一のフォトクロミック硬化性組成物を調合後、保存せずに直ぐに重合開始剤を配合してフォトクロミック硬化体（レンズ）を製造し、比較対象物とした。

[0257] それぞれのレンズ（保存安定試験を実施して得られたレンズ、および保存安定試験を実施せずに得られたレンズ）を、実施例6と同様に、外観、Lスケールロックウェル硬度、フォトクロミック特性の評価をし、その結果を表9に示した。

[0258] 保存安定試験を実施したフォトクロミック硬化性組成物から得られたフォトクロミック硬化体の外観の評価は1、Lスケールロックウェル硬度（HL）は70であった。さらに得られたフォトクロミック硬化体のフォトクロミック特性は、最大吸収波長588nm、発色濃度0.95、退色速度50秒

であった。これらは保存安定試験を実施していないフォトクロミック組成物から得られたフォトクロミック硬化体の値と同じ値であった。

[0259] <比較例7>

表8に示した組成のフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例11と同様な方法でフォトクロミック硬化体を作製し、評価を行なった。各成分の配合割合を表8にまとめた。結果を表9に示した。(B)重合性モノマーの水分量は1500ppm以下であった。

[0260] 実施例11と比較例7から明らかな通り、本発明のポリロタキサンモノマーを用い作製したフォトクロミック組成物は、優れたフォトクロミック特性を示しつつ、優れた保存安定性を示す。

[0261] [表8]

表8

No.	成型方法	(A)成分 (質量部)	(B511)成分 (質量部)	(B512)成分 (質量部)	(B516)成分 (質量部)	(B52)成分 (質量部)	(B54)成分 (質量部)	(C)成分 (質量部)	(D)成分 (質量部)	添加剤 (質量部)
実施例11	練り込み法	RX-5 (15)	TMPT (13)	3PG (45)	EB4858 (24)	αMS(0.5)/ MSD(1.5)	GMA (1)	パーブチル ND(1.5) パーオクタ O(0.1)	PC1 (0.04)	HALS (0.1)
比較例7	練り込み法	RX-7 (15)	TMPT (13)	3PG (45)	EB4858 (24)	αMS(0.5)/ MSD(1.5)	GMA (1)	パーブチル ND(1.5) パーオクタ O(0.1)	PC1 (0.04)	HALS (0.1)

[0262] [表9]

表9

No.	外観		HL		最大吸収波長 (λ max)		発色濃度		退色速度 (秒)	
	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存
実施例11	1	1	70	70	588	588	0.95	0.95	50	50
比較例7	1	1	70	65	588	588	0.95	0.86	50	53

[0263] <実施例12> 下記処方により、各成分を十分に混合し、フォトクロミック硬化性組成物を調製した。

処方；

(A) ポリロタキサンモノマー：RX-5 10質量部

(B511) ラジカル重合性モノマー：TMPT 40質量部

(B516) ラジカル重合性モノマー：14G 40質量部

: 9G 7質量部

(B54) ラジカル重合性モノマー：GMA 1質量部

(C5) ラジカル重合開始剤：PI 0.3質量部

(D) フォトクロミック化合物：PC1 3質量部

(その他) 安定剤：HALS 3質量部

得られた混合液（フォトクロミック組成物）は遮光下で、6カ月間30℃で保存安定試験を実施した。保存後の混合液に、下記処方ではレベリング剤とラジカル重合性モノマーを添加し、均一攪拌と脱泡を実施し、フォトクロミック硬化性組成物を得た。各成分の配合割合を表10に示した。（B）重合性モノマーの水分量は1500ppm以下であった。

処方；

(その他) レベリング剤：L7001 0.1質量部

(B54) ラジカル重合性モノマー：MOPMS 2質量部

上記フォトクロミック硬化性組成物を用いて、以下の方法によりフォトクロミック積層体を得た。

[0264] 光学基材として、中心厚が約2mm、球面度数-6.00Dで屈折率が1.60のチオウレタン系プラスチックレンズを用意した。なお、このチオウレタン系プラスチックレンズは、事前に10%水酸化ナトリウム水溶液を用いて、50℃で5分間のアルカリエッチングを行い、その後十分に蒸留水で洗浄を実施した。

[0265] スピンコーター（1H-DX2、MIKASA製）を用いて、2000rpmで回転させている上記プラスチックレンズの表面に、フォトクロミック硬化性組成物を滴下した。このようにフォトクロミック硬化性組成物が表面に塗布されているレンズを、窒素ガス雰囲気中で出力200mW/cm²のメタルハライドランプを用いて、90秒間光を照射し、塗膜を硬化させた。その後さらに110℃で1時間加熱して、フォトクロミック層を有するフォト

クロミック積層体（レンズ）を得た。フォトクロミック層の膜厚は、約30 μmであった。

[0266] 得られたフォトクロミック積層体とは別に、別途、上記と同一のフォトクロミック組成物を調合後、保存せずに直ぐにレベリング剤を配合してフォトクロミック積層体（レンズ）を製造し、比較対象物とした。

[0267] それぞれのレンズ（保存安定試験を実施して得られたレンズ、および保存安定試験を実施せずに得られたレンズ）を実施例9と同様に、外観、ビッカース硬度、フォトクロミック特性を評価し、その結果を表11に示した。

保存安定試験を実施したフォトクロミックコーティング組成物から得られたフォトクロミック積層体の外観は1、ビッカース硬度は5.5であり、フォトクロミック特性は、最大吸収波長590nm、発色濃度0.97、退色速度50秒であった。これらの値は、保存安定試験を実施していないフォトクロミック硬化性組成物から得られたフォトクロミック積層体（レンズ）と同一の値であった。

[0268] <比較例8>

表10に示した組成のフォトクロミック硬化性組成物を用いた以外、実施例12と同様な方法でフォトクロミック硬化体を作製し、評価を行なった。各成分の配合割合を表10にまとめた。結果を表11に示した。（B）重合性モノマーの水分量は1500ppm以下であった。

[0269] 実施例12と比較例8から明らかな通り、本発明のポリロタキサンモノマーを用い作製したフォトクロミック硬化性組成物は、優れたフォトクロミック特性を示しつつ、優れた保存安定性を示す。

[0270] [表10]

表10

	成型方法	(A)成分 (質量部)	(B511)成分 (質量部)	(B516)成分 (質量部)	(B54)成分 (質量部)	(C)成分 (質量部)	(D)成分 (質量部)	添加剤 (質量部)
実施例12	表面法	RX-5 (10)	TMPT (40)	14G(40)/ 9G(7)	GMA(1)/ MOPMS(2)	PI (0.3)	PC1 (3)	HALS(3) /L1(0.1)
比較例8	表面法	RX-7 (10)	TMPT (40)	14G(40)/ 9G(7)	GMA(1)/ MOPMS(2)	PI (0.3)	PC1 (3)	HALS(3) /L1(0.1)

[0271] [表11]

表11

No.	外観		ビッカース硬度		最大吸収波長 (λ_{max})		発色濃度		退色速度 (秒)	
	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存	保存 なし	6カ月 保存
実施例12	1	1	5.5	5.5	590	590	0.97	0.97	50	50
比較例8	1	1	5.5	5	590	590	0.97	0.84	50	52

[0272] 実施例13

ポリロタキサンモノマーを用い、研磨パッド用組成物を下記処方により調合した。

[0273] (A) 成分のRX-1 (24質量部) と (B4) 成分のMOCA (5質量部) とを120°Cで混合して均一溶液にした後、十分に脱気し、100°Cまで冷却した(溶液1)。別途、70°Cに加熱した(B12)成分のPre-1 (71質量部) に、その他の成分の920-40 (0.8質量部) を加え、自転公転攪拌機で攪拌して均一な溶液を得た(溶液2)。前記で調合した溶液2に、溶液1を加え、均一混合し硬化性組成物を得て、前記硬化性組成物を金型へ注入し、100°Cで15時間硬化させた。重合終了後、鋳型からウレタン樹脂を取り外し、スライスを行い、厚さ2mm、または厚さ1mmのウレタン樹脂からなる研磨用パッドを得た。

各配合量を表12に示した。(B) 重合性モノマーの水分量は、1500ppm以下であった。

(A) ポリロタキサンモノマー：RX-1 24質量部。

(B12) ウレタンプレポリマー：Pre-1 71質量部。

(B4) アミンモノマー：MOCA 5質量部。

(その他) 中空粒子：920-40 0.8質量部

上記で得られたウレタン樹脂からなる研磨用パッドの発泡外観評価は1、研磨レートは3.0 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 、耐スクラッチ性は1、縁ダレは1、テーバー摩耗量は20mg、硬度はD硬度で21、密度は0.8g/cm³、ヒステリシスロスは25%であった。各評価方法を以下に示す。

[0274] 〔評価項目〕

(9) 発泡外観評価（発泡タイプのもの）

作製した研磨用パッド（10mm×10mm）50枚の表面外観（片面）の評価で300μmを超える気泡が見られる枚数

- 1：50枚中0枚
- 2：50枚中1～2枚
- 3：50枚中3～4枚
- 4：50枚中5枚～10枚。

[0275] (10) 研磨レート：研磨条件を下記に示す。ウエハは30枚を使用した

。研磨パッド：表面にスパイラル状の溝を形成した、大きさ380mmφ、厚さ1mmのパッド。

被研磨物：2インチサファイアウエハ。

スラリー：FUJIMI コンポール 80原液。

圧力：411g/cm²。

回転数：60rpm。

時間：1時間。

上記条件にて、研磨を実施した際の研磨レートを測定した。研磨レートは50枚ウエハの平均値である。

[0276] (11) 耐スクラッチ性：上記(10)で記載した条件で研磨した際の50枚のウエハのスクラッチの有無を確認した。評価は以下の基準で実施した

- 1：50枚のウエハ全てにスクラッチがないもの。
- 2：50枚のウエハ中、1～2枚スクラッチが確認できるもの。
- 3：50枚のウエハ中、3～4枚スクラッチが確認できるもの。
- 4：50枚のウエハ中、5～10枚スクラッチが確認できるもの。

[0277] (12) ウエハ縁ダレ：上記(10)で記載した条件で研磨した際のウエハの縁ダレをレーザー顕微鏡で評価した。

1：縁ダレが0～400 μ m以下のもの。

2：縁ダレが400 μ mを超え800 μ m以下のもの。

3：縁ダレが800 μ m以上を超えるもの。

平均値で評価した。

[0278] (13) テーバー摩耗量：得られたウレタン樹脂からなる研磨用パッドのテーバー摩耗量を、テーバー社製の5130型の装置で測定。荷重は1Kg、回転速度は60rpm、回転数は1000回転、摩耗輪はH-18でテーバー摩耗試験を実施した。平均値で評価した。

[0279] (14) JIS規格（硬さ試験）K6253に従って、高分子計器製のデュロメーターによりショアーA、及び、ショアーD硬度を測定した。硬度が比較的低いものはショアーA硬度、比較的高いものはショアーD硬度で測定した。平均値で評価した。

[0280] (15) 密度：東洋精機製の(DSG-1)にて密度を測定した。平均値で評価した。

[0281] (16) ヒステリシスロス：厚み2mmのダンベル8号形状に打ち抜いた樹脂を島津社製AG-SXのオートグラフにて10mm/minで20mm伸長させ、その後、応力がゼロになるまで戻した際のヒステリシスロスを測定した。平均値で評価した。

以上の評価結果を表13に示した。

[0282] 実施例14～16、比較例9

表12に示した組成の硬化性組成物を用いた以外は、実施例13と同様な方法でウレタン樹脂からなる研磨用パッドを作製し、評価を行なった。各成分の配合割合を表12にまとめた。結果を表13に示した。実施例14～16、比較例9において、(B)重合性モノマーの水分量は1500ppm以下であった。

[0283] 実施例13～16と比較例9から明らかな通り、本発明のポリロタキサンモノマーを用い作製した研磨パッド組成物（硬化性組成物）を効果させて得られた研磨用パッドは、優れた外観、及び、優れた研磨パッド特性を示す。

[0284] [表12]

表12

	成型方法	(A)成分 (質量部)	(B)成分 (質量部)	その他 (質量部)
実施例13	研磨パッド	RX-1(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
実施例14	研磨パッド	RX-2(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
実施例15	研磨パッド	RX-3(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
比較例9	研磨パッド	RX(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	920-40(0.8)
実施例16	研磨パッド	RX-1(24)	Pre-1(71)/MOCA(5)	中空粒子2(0.32)

[0285] [表13]

表13

No.	外観	研磨 レート $\mu\text{m/hr}$	耐スク ラッチ性	縁ダレ	テーバー 摩耗量 (mg)	D硬度	密度 (g/cm^3)	ヒステリ シスロス (%)
実施例13	1	3.0	1	1	20	21	0.8	25
実施例14	2	3.0	1	1	20	21	0.8	25
実施例15	3	3.0	2	2	20	21	0.79	25
比較例9	4	3.0	4	3	22	20	0.76	25
実施例16	1	4.0	1	1	16	23	0.9	15

符号の説明

[0286] 1 : ポリロタキサン

2 : 軸分子

3 : 環状分子

4 : 嵩高い末端基

5 : 側鎖

請求の範囲

- [請求項1] 環状分子と、
該環状分子の環内を貫通し、該環が脱離しない様に、両末端に嵩高い基を有する軸分子と、
からなる複合分子構造を有するポリロタキサンモノマーであって、
分子内に重合性官能基を有し、かつ、
水分量が5000ppm以下であることを特徴とする（A）ポリロタキサンモノマー。
- [請求項2] 前記環状分子の少なくとも一部に、側鎖が導入されている請求項1に記載の（A）ポリロタキサンモノマー。
- [請求項3] 前記（A）ポリロタキサンモノマーの側鎖の数平均分子量が5000以下である請求項2に記載の（A）ポリロタキサンモノマー。
- [請求項4] 前記環状分子が、反応性官能基を有し、
前記側鎖が、該反応性官能基と反応して導入されており、且つ、前記全環状分子の全反応性官能基の6%以上60%以下に該側鎖が導入されてなる請求項2又は3に記載の（A）ポリロタキサンモノマー。
- [請求項5] 前記重合性官能基が、前記側鎖に導入されてなる請求項2～4の何れかに記載の（A）ポリロタキサンモノマー。
- [請求項6] 前記重合性官能基が、水酸基、及び（メタ）アクリレート基から選択される少なくとも一つの基である請求項1～5の何れかに記載の（A）ポリロタキサンモノマー。
- [請求項7] 請求項1～6の何れかに記載の（A）ポリロタキサンモノマー、および
前記（A）ポリロタキサンモノマー以外の（B）重合性モノマーを含む硬化性組成物。
- [請求項8] 前記（B）重合性モノマーの水分量が3000ppm以下である請求項7に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] 前記（A）ポリロタキサンモノマーの重合性官能基が、水酸基を含

み、

前記（B）重合性モノマーが、（B 1）イソ（チオ）シアネート基を有するイソ（チオ）シアネート化合物を含む請求項 7 又は 8 に記載の硬化性組成物。

[請求項10]

前記（B）重合性モノマーが、
（B 2）エポキシ基を有するエポキシ基含有モノマー、
（B 3）水酸基、およびチオール基から選ばれる基を少なくとも 1 つ有する（チ）オール化合物、並びに
（B 4）アミノ基を有するアミノ基含有モノマー
から選ばれる少なくとも 1 つのモノマーをさらに含む請求項 9 に記載の硬化性組成物。

[請求項11]

前記（A）ポリロタキサンモノマーの重合性官能基が、（メタ）アクリレート基を含み、
前記（B）重合性モノマーが、（メタ）アクリレート基を有する（メタ）アクリレート化合物である請求項 7 又は 8 に記載の硬化性組成物。

[請求項12]

さらに中空粒子を含有する、請求項 7～10 の何れかに記載の硬化性組成物。

[請求項13]

請求項 7～11 の何れかに記載の硬化性組成物、および
（D）フォトクロミック化合物を含むフォトクロミック硬化性組成物。

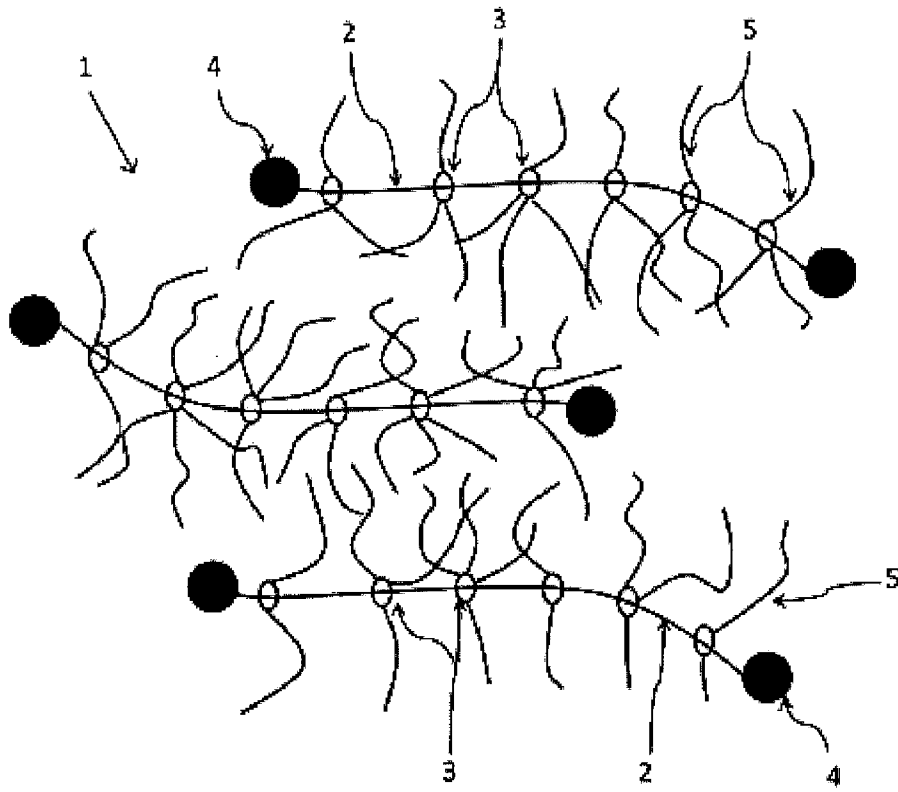
[請求項14]

請求項 7～10、又は 12 の何れかに記載の硬化性組成物を硬化して得られる研磨用パッド。

[請求項15]

請求項 13 に記載のフォトクロミック硬化性組成物を硬化して得られるフォトクロミック硬化体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08G65/32 (2006.01) i, B24B37/24 (2012.01) i, C08F290/14 (2006.01) i, C08G18/64 (2006.01) i, C08L71/00 (2006.01) i, C09K9/02 (2006.01) i, H01L21/304 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08G18/00-85/00, C08L1/00-101/14, B24B37/24, C08F290/14, C09K9/02, H01L21/304 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2015/068798 A1 (TOKUYAMA CORPORATION) 14 May 2015, claims, examples & US 2016/0222285 A1, claims, examples & EP 3070142 A1 & KR 10-2016-0083849 A & CN 105683334 A & MX 2016006036 A & TW 201529825 A & AU 2014347606 B	1-11, 13, 15 12, 14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09.07.2019		Date of mailing of the international search report 23.07.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019585

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2006/126511 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 30 November 2006, paragraph [0114] & US 2006/0293448 A1, paragraphs [0201], [0202] & US 2009/0171003 A1 & EP 1894971 A1 & CN 101171297 A & KR 10-2008-0011708 A	1-11, 13, 15 12, 14
Y A	WO 2009/128270 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 22 October 2009, paragraph [0188] & US 2011/0033716 A1, paragraphs [0255]-[0258] & EP 2277954 A1 & KR 10-2010-0123916 A & CN 102007185 A	1-11, 13, 15 12, 14
Y A	JP 2006-525378 A (TRANSITIONS OPTICAL INC.) 09 November 2006, paragraph [0059] & US 2004/0185255 A1, paragraph [0169] & US 2007/0155964 A1 & US 7557208 B2 & WO 2005/090327 A1 & EP 2345647 A2 & EP 2345648 A1 & CA 2512605 A & KR 10-2006-0061289 A & CN 1761660 A	1-11, 13, 15 12, 14
Y	JP 2006-511651 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 06 April 2006, paragraph [0039] & US 2004/0118509 A1, paragraph [0053] & WO 2004/058860 A1 & KR 10-2005-0092718 A & CN 1729233 A & AU 2003303479 A	1-15
Y	JP 2010-202762 A (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES INC.) 16 September 2010, paragraph [0100] (Family: none)	1-15
Y A	WO 2015/159875 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 22 October 2015, claims, paragraphs [0041]-[0069], [0190], examples & CN 106164119 A	1-9, 12, 14 10, 11, 13, 15
Y A	JP 2017-48305 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 09 March 2017, claims, paragraphs [0089]-[0118], [0163], examples (Family: none)	1-9, 12, 14 10, 11, 13, 15
Y	JP 2002-198335 A (TOYOBO CO., LTD.) 12 July 2002, claims, paragraphs [0009], [0072] (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G65/32(2006.01)i, B24B37/24(2012.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G18/64(2006.01)i, C08L71/00(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/00-85/00, C08L1/00-101/14, B24B37/24, C08F290/14, C09K9/02, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2015/068798 A1 (株式会社トクヤマ) 2015.05.14, 請求の範囲, 実施例 & US 2016/0222285 A1, 請求の範囲, 実施例 & EP 3070142 A1 & KR 10-2016-0083849 A & CN 105683334 A & MX 2016006036 A & TW 201529825 A & AU 2014347606 B	1-11, 13, 15 12, 14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.07.2019

国際調査報告の発送日

23.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 久保 道弘

4 J

1781

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2006/126511 A1 (三井化学株式会社) 2006. 11. 30, [0114] & US 2006/0293448 A1, [0201]-[0202], & US 2009/0171003 A1 & EP 1894971 A1 & CN 101171297 A & KR 10-2008-0011708 A	1-11, 13, 15 12, 14
Y A	WO 2009/128270 A1 (三井化学株式会社) 2009. 10. 22, [0188] & US 2011/0033716 A1, [0255]-[0258] & EP 2277954 A1 & KR 10-2010-0123916 A & CN 102007185 A	1-11, 13, 15 12, 14
Y A	JP 2006-525378 A (トランジションズ オプティカル, インコーポ レイテッド) 2006. 11. 09, [0059] & US 2004/0185255 A1, [0169] & US 2007/0155964 A1 & US 7557208 B2 & WO 2005/090327 A1 & EP 2345647 A2 & EP 2345648 A1 & CA 2512605 A & KR 10-2006-0061289 A & CN 1761660 A	1-11, 13, 15 12, 14
Y	JP 2006-511651 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー) 2006. 04. 06, [0039] & US 2004/0118509 A1, [0053] & WO 2004/058860 A1 & KR 10-2005-0092718 A & CN 1729233 A & AU 2003303479 A	1-15
Y	JP 2010-202762 A (三井化学ポリウレタン株式会社) 2010. 09. 16, [0100] (ファミリーなし)	1-15
Y A	WO 2015/159875 A1 (宇部興産株式会社) 2015. 10. 22, 請求の範囲, [0041]-[0069], [0190], 実施例 & CN 106164119 A	1-9, 12, 14 10, 11, 13, 15
Y A	JP 2017-48305 A (宇部興産株式会社) 2017. 03. 09, 特許請求の範囲, [0089]-[0118], [0163], 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 12, 14 10, 11, 13, 15
Y	JP 2002-198335 A (東洋紡績株式会社) 2002. 07. 12, 特許請求の範囲, [0009], [0072] (ファミリーなし)	12