

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/030257

発行日 令和1年6月20日(2019.6.20)

(43) 国際公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8F 290/14 (2006.01)</b>	CO8F 290/14	2H006
<b>CO8G 65/332 (2006.01)</b>	CO8G 65/332	4F100
<b>B32B 27/06 (2006.01)</b>	B32B 27/06	4J005
<b>B32B 7/023 (2019.01)</b>	B32B 7/02 103	4J127
<b>GO2C 7/10 (2006.01)</b>	GO2C 7/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 50 頁) 最終頁に続く

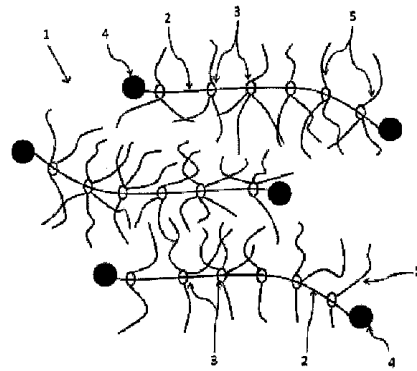
出願番号 特願2018-532980 (P2018-532980)	(71) 出願人 000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/028189	
(22) 国際出願日 平成29年8月3日(2017.8.3)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-157960 (P2016-157960)	(74) 代理人 110001070 特許業務法人SSINPAT
(32) 優先日 平成28年8月10日(2016.8.10)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 和泉 忍 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
	(72) 発明者 大原 礼子 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
	(72) 発明者 清水 康智 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトクロミック硬化性組成物およびその用途、並びにポリロタキサンモノマー

(57) 【要約】

優れたフォトクロミック性を発現する硬化体となるフォトクロミック硬化性組成物を提供する。本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、(A) 軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、該側鎖のOH基を、ラジカル重合性基を有する化合物で1モル%以上100モル%未満変性したポリロタキサンモノマー、(B) フォトクロミック化合物、および(C) 前記(A) ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体を含む。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、該側鎖のOH基を、ラジカル重合性基を有する化合物で1モル%以上100モル%未満変性したポリロタキサンモノマー、

(B) フォトクロミック化合物、および

(C) 前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体を含むフォトクロミック硬化性組成物。

## 【請求項 2】

前記(A)ポリロタキサンモノマーにおいて、前記ラジカル重合性基が(メタ)アクリレート基である請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

## 【請求項 3】

前記(A)ポリロタキサンモノマーにおいて、該環状分子がシクロデキストリン環である請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

## 【請求項 4】

前記(A)ポリロタキサンモノマーにおいて、前記環状分子の環内を貫通している軸分子が、両端に嵩高い基を有する鎖状構造を有しており、該鎖状構造部分がポリエチレングリコールで形成され、且つ両端の嵩高い基がアダマンチル基である請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

## 【請求項 5】

前記ポリロタキサン化合物におけるOH基を有する側鎖が、ラクトン系化合物に由来する側鎖である請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

## 【請求項 6】

前記(A)ポリロタキサンモノマーと、

前記(C)前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体との合計量を100質量部としたとき、

前記(B)フォトクロミック化合物を0.0001~10質量部含有する請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

## 【請求項 7】

前記(A)ポリロタキサンモノマーと、

前記(C)前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体との合計量を100質量部としたとき、

前記(A)ポリロタキサンモノマーを0.1~50質量部含有する請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物

## 【請求項 8】

前記(C)前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体全体を100質量%とすると、

(C1) (メタ)アクリレート基を分子内に2つ有する2官能(メタ)アクリレートモノマーが30~80質量%、

(C2) (メタ)アクリレート基を分子内に3つ以上有する多官能(メタ)アクリレートモノマーが10~50質量%、および

(C3) (メタ)アクリレート基を1つ有する単官能(メタ)アクリレートモノマーが0~20質量%である、請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

## 【請求項 9】

前記(A)ポリロタキサンモノマーが、

前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖のOH基100モル%に対して、

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が70モル%を超え95モル%以下であり、

ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%以上30モル%未満であり

10

20

30

40

50

、  
変性されていないOH基の割合が0モル%以上30モル%未満である、  
請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

【請求項10】

前記(A)ポリロタキサンモノマーが、  
前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖のOH基100モル%に対して、  
前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が1モル%以上40モル%未満であり、  
ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%を超え65モル%以下であり、  
変性されていないOH基の割合が0モル%以上60モル%以下である、  
請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物。

10

【請求項11】

請求項1に記載のフォトクロミック硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体。

【請求項12】

請求項11に記載の硬化体が光学基材上に積層されたフォトクロミック積層体。

【請求項13】

軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、  
該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、該側鎖  
のOH基を変性したポリロタキサンモノマーであり、

20

該側鎖のOH基の1モル%以上100モル%未満がラジカル重合性基を有する化合物で  
変性されており、

該側鎖のOH基の0モル%を超え99モル%以下がラジカル重合性基を有さない化合物  
で変性されており、かつ、

該側鎖のOH基の残存割合が0モル%以上60モル%以下であるポリロタキサンモノマ  
ー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトクロミック硬化性組成物およびその用途、並びにポリロタキサンモノ  
マーに関する。

30

【背景技術】

【0002】

クロメン化合物、フルギド化合物、スピロオキサジン化合物等に代表されるフォトクロ  
ミック化合物は、太陽光あるいは水銀灯の光のような紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻るという特性(フォトクロミック性)を有しており、この特性を活かして、種々の用途、特に光学材料の用途に使用されている。

【0003】

例えば、フォトクロミック化合物の使用によりフォトクロミック性が付与されているフ  
ォトクロミック眼鏡レンズは、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。

40

【0004】

光学材料にフォトクロミック性を付与するためには、一般に、フォトクロミック化合物  
はプラスチック材料と併用されるが、具体的には、次のような手段が知られている。

【0005】

(a)重合性モノマーにフォトクロミック化合物を溶解させ、それを重合させることによ  
り、直接、レンズ等の光学材料を成形する方法。この方法は、練り込み法と呼ばれてい  
る。

50

## 【0006】

(b) レンズ等のプラスチック成形品の表面に、フォトクロミック化合物が分散された樹脂層を、コーティング或いは注型重合により設ける方法。この方法は、積層法と呼ばれている。

## 【0007】

(c) 2枚の光学シートを、フォトクロミック化合物が分散された接着材樹脂により形成された接着層により接合すること。この方法は、バインダー法と呼ばれている。

## 【0008】

ところで、フォトクロミック性が付与された光学物品などの光学材料については、さらに、次のような特性が求められている。

(I) 紫外線を照射する前の可視光領域での着色度(初期着色)が低いこと。

(II) 紫外線を照射した時の着色度(発色濃度)が高いこと。

(III) 紫外線の照射を止めてから元の状態に戻るまでの速度(退色速度)が速いこと。

(IV) 発色~退色の可逆作用の繰り返し耐久性がよいこと。

(V) 保存安定性が高いこと。

(VI) 各種の形状に成形し易いこと。

(VII) 機械的強度が低下することなく、フォトクロミック性が付与されること。

## 【0009】

従って、前述した(a)、(b)、(c)の手段でフォトクロミック性を有する光学材料などを製造するに際しても、上記のような要求が満足されるように、種々の提案がなされている。

## 【0010】

前述した練り込み法は、ガラスモールドを使用して安価で大量にフォトクロミックプラスチックレンズを生産できるという利点を有しているおり、現在、フォトクロミックプラスチックレンズの多くは、この方法により生産されている(特許文献1、特許文献2参照)。

## 【0011】

しかしながら、従来の練り込み法ではレンズ基材に強度が要求されるため、フォトクロミック化合物が分散されているマトリックス樹脂の機械的強度を高める必要がある。このため、優れたフォトクロミック性を発現させることが困難となっている。即ち、マトリックス樹脂中に存在するフォトクロミック化合物の分子の自由度が低くなるため、フォトクロミック可逆反応が損なわれてしまうのである。

## 【0012】

例えば、このような練り込み法に関して、特許文献1には、イソシアネートモノマーとチオールモノマーを含むモノマー組成物にフォトクロミック化合物を添加する手法が記載されている。また、特許文献2には、特定の(メタ)アクリル重合性モノマーとフォトクロミック化合物とを含むフォトクロミック硬化性組成物が示されている。

## 【0013】

しかしながら、これらの組成物を重合硬化せしめて成形されたフォトクロミックレンズは、機械的強度は高いものの、フォトクロミック性、特に退色速度の点で改善の余地があった。

## 【0014】

一方、積層法やバインダー法では、前述した練り込み法に比して、フォトクロミック性が各種基材表面に形成されている薄い層で発現する(例えば、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照)。そのため、練り込み法と同等の発色濃度を発現させるためには、フォトクロミック化合物を高濃度で溶解する必要がある。その場合、フォトクロミック化合物の種類によっては、溶解性が不十分であったり、保存中に析出してしまったりする等の問題があった。また、フォトクロミック性を発現する層が薄いため、フォトクロミック化合物の耐久性が劣っている場合もあった。

10

20

30

40

50

## 【0015】

例えば、特許文献3には、プラスチックレンズ上にフotクロミック硬化性組成物をスピコートなどにより塗布し、光硬化させてフotクロミックコーティング層を形成することが開示されている（この積層法は、コーティング法とも呼ばれる）。また、特許文献4には、エラストマーガスケット、粘着テープまたはスパーサーなどの部材を用いて、プラスチックレンズとガラスモールドとの間に隙間を確保し、この隙間にフotクロミック硬化性組成物を流し込み、重合硬化させることにより、フotクロミック層を形成する方法（以下、2段重合法ともいう）が示されている。さらに、特許文献5には、フotクロミック化合物を含有するポリウレタン樹脂接着層により透明なカーボネートシートを接合した積層シートを製造することが開示されている（バインダー法）。

10

## 【0016】

しかしながら、特許文献3～5の何れにおいても、フotクロミック化合物が配合されている薄い層によりフotクロミック性を発現させるため、溶解性が低いフotクロミック化合物を用いた場合には、発色濃度が低くなる傾向があり、さらに、フotクロミック化合物の耐久性という点で改善の余地があった。

## 【0017】

このように、公知技術では、発色濃度、退色速度などのフotクロミック特性において改善の余地があった。つまり、近年、発色濃度、退色速度などに関して、さらに優れたフotクロミック性を発現させることが求められているのが現状である。

## 【0018】

以上のような現状において、本発明者等は、ポリロタキサン化合物を含むフotクロミック硬化性組成物を提案している（特許文献6参照）。このポリロタキサン化合物は、軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有している化合物である。特許文献6においては、該ポリロタキサン化合物を配合することにより、機械的特性、成形性、発色濃度、退色速度に優れた硬化体が示されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0019】

【特許文献1】国際公開第2012/176439号

【特許文献2】国際公開第2009/075388号

【特許文献3】国際公開第2011/125956号

【特許文献4】国際公開第2003/011967号

【特許文献5】国際公開第2013/099640号

【特許文献6】国際公開第2015/068798号

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0020】

特許文献6においては、ポリロタキサン化合物を配合することにより、優れたフotクロミック硬化性組成物、および硬化体が得られるが、本発明者等の検討によると、以下の点で改善の余地があった。すなわち、特許文献6の実施例で具体的に開示されたポリロタキサン化合物を用いたフotクロミック硬化性組成物を使用した場合には、得られる硬化体において、割れ、歪み等が生じる硬化体があり、改善の余地があった。特に、この傾向は、コーティング法により、フotクロミック積層体を製造する場合に、顕著になる傾向にあった。

40

## 【0021】

したがって、本発明の目的は、発色濃度や退色速度の何れにも優れたフotクロミック性を有する品質の優れた硬化体、および該硬化体の歩留まりを高くできる、フotクロミック硬化性組成物を提供することにある。特に、得られる膜（硬化体からなる膜）の特性が優れたコーティング用フotクロミック組成物を提供することにある。

## 【0022】

50

また、本発明の他の目的は、種々の溶媒やモノマーに対して溶解性の高い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】

【0023】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた。まず、特許文献6で使用したポリロタキサン化合物の構造に着目し、様々な検討を行った。そして、特許文献6の実施例で具体的に開示されたポリロタキサン化合物は、末端がOH基（水酸基）となる側鎖における、該OH基の全て、すなわち、該OH基の100モル%がラジカル重合性基に変性されており、この分子構造が歩留りに影響を与えるのではないかと考えた。つまり、使用したポリロタキサン化合物が多く、ラジカル重合性基を有するため、少量の配合であつても、硬化性組成物を硬化する際に局所的に重合が進行し、得られる硬化体の成型不良（割れ、歪み）が生じるのではないかと考えた。該考えに基づき、さらに検討を重ねた結果、フォトクロミック化合物と特定の組成を有するポリロタキサンモノマーとを組み合わせることにより、かかる課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0024】

即ち、(1)本発明によれば、

(A)軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、

該側鎖のOH基を、ラジカル重合性基を有する化合物で1モル%以上100モル%未満変性したポリロタキサンモノマー、

20

(B)フォトクロミック化合物、および

(C)前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体を含むフォトクロミック硬化性組成物が提供される。

【0025】

なお、本発明において、変性割合とは、前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖の全OH基のうち、何モル%が他の化合物由来の構造に変換されたかを示す割合である。つまり、ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合は、変性により導入されたラジカル重合性基を有する化合物由来の構造のモル数を、変性前の側鎖の全OH基のモル数（即ち、ポリロタキサン化合物が有する側鎖のOH基のモル数）で割ったものを100倍して算出した値である（ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合 = (導入されたラジカル重合性基を有する化合物由来の構造のモル数) / (変性前の側鎖の全OH基のモル数) × 100で算出できる。)。また、ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合は、変性により導入されたラジカル重合性基を有さない化合物由来の構造のモル数を、変性前の側鎖の全OH基のモル数（即ち、ポリロタキサン化合物が有する側鎖のOH基のモル数）で割ったものを100倍して算出した値である（ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合 = (導入されたラジカル重合性基を有さない化合物由来の構造のモル数) / (変性前の側鎖の全OH基のモル数) × 100で算出できる。)。

30

【0026】

本発明において、上記のポリロタキサンモノマーは、複数の環状分子の環内を鎖状の軸分子が貫通しており且つ軸分子の両端に嵩高い基が結合しており、立体障害により環状分子が軸分子から抜けなくなった構造を有している分子の複合体である。ポリロタキサンのような分子の複合体は、超分子（Supramolecule）と呼ばれている。

40

【0027】

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、次の態様を好適に採り得る。

【0028】

(2)前記(A)ポリロタキサンモノマーにおいて、前記ラジカル重合性基が(メタ)アクリレート基であること。

【0029】

(3)前記(A)ポリロタキサンモノマーにおいて、前記環状分子がシクロデキストリン環であること。

50

## 【0030】

(4) 前記(A)ポリロタキサンモノマーにおいて、前記環状分子の環内を貫通している軸分子が、両端に嵩高い基を有する鎖状構造を有しており、該鎖状構造部分がポリエチレングリコールで形成され、且つ両端の嵩高い基がアダマンチル基であること。

## 【0031】

(5) 前記ポリロタキサン化合物におけるOH基を有する側鎖が、ラクトン系化合物に由来する側鎖であること。

## 【0032】

(6) 前記(A)ポリロタキサンモノマーと、

前記(C)前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体との合計量を100質量部としたとき、

前記(B)フォトクロミック化合物を0.0001~10質量部含有すること。

## 【0033】

(7) 前記(A)ポリロタキサンモノマーと、

前記(C)前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体との合計量を100質量部としたとき、

前記(A)ポリロタキサンモノマーを0.1~50質量部含有すること。

## 【0034】

(8) 前記(C)前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体全体を100質量%とすると、(C1)(メタ)アクリレート基を分子内に2つ有する2官能(メタ)アクリレートモノマーが30~80質量%、(C2)(メタ)アクリレート基を分子内に3つ以上有する多官能(メタ)アクリレートモノマーが10~50質量%、および(C3)(メタ)アクリレート基を1つ有する単官能(メタ)アクリレートモノマーが0~20質量%であること。

## 【0035】

(9) 前記(A)ポリロタキサンモノマーが、前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖のOH基100モル%に対して、前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が70モル%を超え95モル%以下であり、ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%以上30モル%未満であり、変性されていないOH基の割合が0モル%以上30モル%未満であること。

## 【0036】

(10) 前記(A)ポリロタキサンモノマーが、前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖のOH基100モル%に対して、前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が1モル%以上40モル%未満であり、ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%を超え65モル%以下であり、変性されていないOH基の割合が0モル%以上60モル%以下であること。

## 【0037】

(11) 前記フォトクロミック硬化性組成物を硬化させて得られる硬化体。

## 【0038】

(12) 光学基材上に前記硬化体が積層されたフォトクロミック積層体。

## 【0039】

さらには、他の本発明としては、

軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、該側鎖のOH基を変性したポリロタキサンモノマーであり、

該側鎖のOH基の1モル%以上100モル%未満がラジカル重合性基を有する化合物で変性されており、

該側鎖のOH基の0モル%を超え99モル%以下がラジカル重合性基を有さない化合物で変性されており、かつ、

該側鎖のOH基の残存割合が0モル%以上60モル%以下であるポリロタキサンモノマ

10

20

30

40

50

ーが提供される。

【0040】

該側鎖のOH基がラジカル重合性基を有する化合物で変性された割合と、該側鎖のOH基がラジカル重合性基を有さない化合物で変性された割合と、該側鎖のOHの残存割合の合計は100モル%である。また、ラジカル重合性基を有さない化合物は、ラジカル重合性基と水酸基(OH)とを有さない化合物であることが好ましい。

【発明の効果】

【0041】

本発明のフォトクロミック硬化性組成物を用いることにより、後述する実施例でも示されているように、発色性及び退色速度が優れたフォトクロミック性を発現する硬化体を得ることができる。

10

【0042】

上記のようなフォトクロミック性の発現は、フォトクロミック化合物と共にポリロタキサンモノマーを使用していることに起因するものであるが、この理由について、本発明者等は次のように考えている。即ち、ポリロタキサンが有している環状分子は、軸分子上をスライド可能となっているため、この環状分子の周りに空間が形成される。そして、この空間によって、フォトクロミック化合物の可逆的な構造変化が速やかに生じ、この結果、退色速度の向上や発色濃度の向上がもたらされるものと考えられる。さらに、側鎖が導入された環状分子を導入することにより、柔軟性の高い側鎖近傍に存在するフォトクロミック化合物の可逆的な構造変化を、より速やかに生じさせるようになるものと考えられる。

20

【0043】

従って、このフォトクロミック組成物に重合性単量体等を配合し、これを重合硬化して硬化体を形成したときにおいても、上記の環状分子のスライドにより、フォトクロミック化合物の可逆的な構造変化を邪魔しないだけの空間が形成され、退色速度や発色濃度の向上がもたらされることとなる。このことから理解されるように、本発明のフォトクロミック組成物では、退色速度が優れ、かつ十分な発色濃度を確保することができる。

【0044】

加えて、本発明のフォトクロミック硬化性組成物が、品質に優れた硬化体を、高い収率で得ることができる理由は、以下のように推定される。即ち、本発明で使用するポリロタキサンモノマーは、ポリロタキサン化合物が有する側鎖のOH基を、ラジカル重合性基で変性することにより得られるが、該変性割合を調整している。その結果、局所的な重合を抑制できるものと考えられ、歪み、割れの少ない硬化体を得ることができるものと考えられる。この効果は、光学基材上に該硬化体が積層されたフォトクロミック積層体を製造する際に顕著となる。ラジカル重合性基の割合を調整することにより、フォトクロミック硬化性組成物の重合収縮等の問題により、局所的な重合が発生しづらくなり、歪み、割れが生じる硬化体を減らすことができるものと考えられる。

30

【0045】

さらに、本発明のポリロタキサンモノマーは、該側鎖にOH基を有するポリロタキサン化合物において、該側鎖のOH基を変性したポリロタキサンモノマーであり、

該側鎖のOH基の1モル%以上100モル%未満がラジカル重合性基を有する化合物で変性されており、

該側鎖のOH基の0モル%を超え99モル%以下がラジカル重合性基を有さない化合物で変性されており、かつ、

該側鎖のOH基の残存割合が0モル%以上60モル%以下となるポリロタキサンモノマーである。つまり、該側鎖のOH基の割合を特定の割合に調整したものであり、重合性に優れ、かつ、一般的な重合性モノマーと相溶性がよいものとなる。

40

【図面の簡単な説明】

【0046】

【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】

50



## 【 0 0 4 7 】

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、

( A ) 軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、

該側鎖のOH基を、ラジカル重合性基を有する化合物で1モル%以上100モル%未満変性したポリロタキサンモノマー、

( B ) フォトクロミック化合物、および

( C ) 前記( A ) ポリロタキサンモノマーを以外の重合性単量体を含むフォトクロミック硬化性組成物である。各成分について説明する。

## 【 0 0 4 8 】

( A ) ポリロタキサンモノマー

本発明においては、( A ) 軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、該側鎖のOH基を、ラジカル重合性基を有する化合物で1モル%以上100モル%未満変性したポリロタキサンモノマー(以下、単に「( A ) ポリロタキサンモノマー」、又は「( A ) 成分」とする場合もある)を使用する。

## 【 0 0 4 9 】

ポリロタキサン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"を複数の環状分子"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。

## 【 0 0 5 0 】

即ち、先に述べたように、環状分子"3"が軸分子"2"上をスライドし得るため、フォトクロミック化合物の可逆反応を許容し得る空間が確保され、高い発色濃度や速い退色速度を得ることができるものと考えられる。

## 【 0 0 5 1 】

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。

## 【 0 0 5 2 】

このような軸分子の鎖状構造部分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、ポリエチレンジイミン、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)アクリル酸、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

10

20

30

40

50

のであってもよい。

【0053】

本発明で使用する(A)ポリロタキサンモノマーにおいて、鎖状構造部分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、ポリイソブレン、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。

【0054】

さらに、鎖状部分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事ができ、特に導入のし易さなどの点で、アダマンチル基を挙げる事ができる。

【0055】

上述した軸分子の分子量は、特に制限されるものではないが、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の相溶性が悪くなる傾向があり、小さすぎると環状分子の可動性が低下し、フォトクロミック性が低下する傾向がある。このような観点から、軸分子の重量平均分子量Mwは、1,000~100,000、特に5,000~80,000、特に好ましくは8,000~30,000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Mw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。

【0056】

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。

【0057】

尚、シクロデキストリン環には、 $\alpha$ 体(環内径0.45~0.6nm)、 $\beta$ 体(環内径0.6~0.8nm)、 $\gamma$ 体(環内径0.8~0.95nm)があるが、本発明では、特に $\alpha$ -シクロデキストリン環及び $\beta$ -シクロデキストリン環が好ましく、 $\alpha$ -シクロデキストリン環が最も好ましい。

【0058】

上記のような環を有する環状分子は、1つの軸分子に複数個が包接しているが、一般に、軸分子1個当た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、0.001以上0.6以下、より好ましくは、0.002以上0.5以下、さらに好ましくは0.003以上0.4以下の範囲にあることが好ましい。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、フォトクロミック性が低下する傾向がある。また包接数が少なすぎると、軸分子間の間隙が狭くなり、フォトクロミック化合物分子の可逆反応を許容し得る間隙が減少することとなり、やはりフォトクロミック性が低下する傾向がある。

【0059】

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。

【0060】

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 $\alpha$ -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。

【0061】

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 $\alpha$ -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

10

20

30

40

50

整されることとなる。

【0062】

本発明で使用する(A)ポリロタキサンモノマーを得るためには、通常は、上述した環状分子に、OH基(水酸基)を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物(以下、単に「ポリロタキサン化合物」とする場合もある)を準備する。この側鎖は、図1において"5"で示されている。

【0063】

即ち、このような側鎖"5"を環に導入することにより、隣り合う軸分子の間に適度な空間をより確実に形成することができる。そのため、フォトクロミック化合物分子の可逆反応を許容し得る間隙を確実に確保することができ、優れたフォトクロミック性を発現させることができる。また、このような側鎖"5"は、(A)ポリロタキサンモノマーに疑似架橋構造を形成し、これにより、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を用いて形成されるフォトクロミック硬化体の機械的強度を向上させることができる。

10

【0064】

上記の側鎖としては、特に制限されるものではないが、OH基を有し、かつ炭素数が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。このような側鎖の平均分子量は300~10,000、好ましくは350~8,000、より好ましくは350~5,000の範囲にあるのがよく、最も好ましくは、400~1,500の範囲にある。この側鎖の平均分子量は、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、<sup>1</sup>H-NMRの測定からも求めることができる。

20

【0065】

即ち、側鎖が小さすぎると、フォトクロミック化合物分子の可逆反応を許容し得る間隙を確保するという機能が不十分になる傾向にある。一方、側鎖が大きすぎると、後述するフォトクロミック化合物を(A)ポリロタキサンモノマーに緊密に混合することが困難となり、結局、(A)ポリロタキサンモノマーによって確保される空間を十分に活用することが困難となる傾向にある。

【0066】

さらに、上記のような側鎖は、環状分子が有する官能基を利用し、この官能基を修飾することによって導入される。例えば、 $\alpha$ -シクロデキストリン環は、官能基として18個のOH基(水酸基)を有しており、このOH基を介して側鎖が導入される。即ち、1つの $\alpha$ -シクロデキストリン環に対しては最大で18個の側鎖を導入することができることとなる。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、このような環が有する全官能基数の6%以上、特に30%以上が、側鎖で修飾されていることが好ましい。なお、環状分子が有する官能基は、他成分との相溶性に影響を与える場合があり、特に、該官能基がOH基であると、他成分との相溶性に大きな影響を与える。そのため、該官能基が修飾された割合(修飾度)は、6%以上80%以下であることが好ましく、30%以上70%以上であることがより好ましい。なお、下記に詳述するが、環状分子の官能基は、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 $\alpha$ -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、その修飾度は50%となる。

30

40

【0067】

本発明において、上記のような側鎖(有機鎖)は、OH基をその有機鎖に有するものであれば、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよい。また、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を利用し、前記環状分子の官能基に、OH基を有する有機鎖(側鎖)を反応させることによって、所望の側鎖を導入することができる。

【0068】

例えば、開環重合により、ラクトン系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。ラクトン系化合物や環状エーテル等の環状化合物を開環重

50

合して導入した側鎖は、該側鎖の末端にOH基が導入されることとなる。

【0069】

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系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。

【0070】

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、エピプロモヒドリン、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。

10

【0071】

ラクトン系化合物；

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

【0072】

5員環ラクトン、例えば、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ヘキサノラクトン、 $\epsilon$ -ヘプタノラクトン、 $\epsilon$ -オクタノラクトン、 $\epsilon$ -デカノラクトン、 $\epsilon$ -ドデカノラクトン、 $\epsilon$ -ヘキシル- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ヘプチル- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ヒドロキシ- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -メチル- $\epsilon$ -デカノラクトン、 $\epsilon$ -メチレン- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ジメチル- $\epsilon$ -ブチロラクトン、D-エリスロノラクトン、 $\epsilon$ -メチル- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ノナノラクトン、DL-パントラクトン、 $\epsilon$ -フェニル- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ウンデカノラクトン、 $\epsilon$ -パレロラクトン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジオキサラン-4-オン、 $\epsilon$ -プロモ- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -クロトノラクトン、 $\epsilon$ -メチレン- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -メタクリロイルオキシ- $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -メタクリロイルオキシ- $\epsilon$ -ブチロラクトンなど。

20

【0073】

6員環ラクトン、例えば、 $\epsilon$ -パレロラクトン、 $\epsilon$ -ヘキサノラクトン、 $\epsilon$ -オクタノラクトン、 $\epsilon$ -ノナノラクトン、 $\epsilon$ -デカノラクトン、 $\epsilon$ -ウンデカノラクトン、 $\epsilon$ -ドデカノラクトン、 $\epsilon$ -トリデカノラクトン、 $\epsilon$ -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- $\epsilon$ -ラクトン、モノメチル- $\epsilon$ -パレロラクトン、モノエチル- $\epsilon$ -パレロラクトン、モノヘキシル- $\epsilon$ -パレロラクトン、1,4-ジオキサン-2-オン、1,5-ジオキセパン-2-オンなど。

30

【0074】

7員環ラクトン、例えば、モノアルキル- $\epsilon$ -カプロラクトン、ジアルキル- $\epsilon$ -カプロラクトン、モノメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、モノエチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、モノヘキシル- $\epsilon$ -カプロラクトン、ジメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、ジ-n-プロピル- $\epsilon$ -カプロラクトン、ジ-n-ヘキシル- $\epsilon$ -カプロラクトン、トリメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、トリエチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、トリ-n- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -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。

40

【0075】

8員環ラクトン、例えば、 $\epsilon$ -エナントラクトンなど。

【0076】

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、t-ブチルカプロラクトンなど。

【0077】

上記の環状化合物は、単独で使用するばかりか、複数種を併用することもできる。

【0078】

50

本発明において、好適に使用されるものはラクトン系化合物であり、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系化合物が特に好適であり、もっとも好ましいものは $\epsilon$ -カプロラクトンである。

【0079】

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。

10

【0080】

なお、本発明において、前記化合物を用いて開環重合等を行うことにより側鎖を導入するが、本発明では、前記化合物により導入された該側鎖を、前記化合物に由来する側鎖と記す。すなわち、ラクトン系化合物を導入することにより得られた側鎖を、ラクトン系化合物に由来する側鎖と記す。本発明では、ポリロタキサン化合物に導入された側鎖は、ラクトン系化合物に由来することが好ましい。

【0081】

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、環状分子に、OH基を有する側鎖を導入するには、側鎖の導入のし易さ、側鎖の大きさ（分子量）の調整のし易さ、および、該OH基を変性すること等を考慮すると、前記開環重合により側鎖を導入する方法を採用することが好ましい。そのため、末端にOH基を有する側鎖が導入されることが好ましい。

20

【0082】

（ポリロタキサン化合物における側鎖のOH基の変性（（A）ポリロタキサンモノマーの製造））

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、該ポリロタキサン化合物における側鎖のOH基と、ラジカル重合性基を有する化合物とを反応させて、該ポリロタキサン化合物の側鎖にラジカル重合性基を導入したものである。本発明においては、このように側鎖のOH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。

30

【0083】

前記環状分子の側鎖に、後述する（C）重合性単量体と重合反応し得るラジカル重合性基が導入することにより、該（C）重合性単量体との相溶性が高められ、さらには、（A）ポリロタキサンモノマーが形成する空隙中にフォトクロミック化合物が分散された状態で均質に保持できると考えられる。その結果、得られる硬化体は、優れたフォトクロミック性を持続して発現させることができ、しかも、機械的強度が高くなると考えられる。

【0084】

40

（ラジカル重合性基を有する化合物）

ラジカル重合性基を有する化合物は、前述した側鎖を利用して導入されるものであり、側鎖のOH基と反応する化合物を適宜使用できる。なお、このラジカル重合性基を有する化合物は、他成分との相溶性を考慮すると、分子内にOH基を有さない化合物であることが好ましい。

【0085】

前記ラジカル重合性基としては、（メタ）アクリレート基（メタクリレート基、および/またはアクリレート基）、ビニル基、及びアシル基のようなラジカル重合性基が代表的である。中でも、硬化体の製造のし易さ、得られる硬化体の汎用性等を考慮すると、（メタ）アクリレート基が最も好適である。

50

## 【0086】

該ラジカル重合性基を有する化合物は、一分子中に、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である。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。

## 【0087】

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。

10

## 【0088】

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。

## 【0089】

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 -カルボキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

20

## 【0090】

前記ラジカル重合性基を有する化合物と側鎖のOH基との反応は、公知の該OH基と反応しうる官能基とOH基との反応条件を採用することができる。

## 【0091】

(A)ポリロタキサンモノマー；ラジカル重合性基を有する化合物による変性割合)  
本発明で使用する(A)ポリロタキサンモノマーは、側鎖のOH基に対する該ラジカル重合性基の変性割合、すなわち、ラジカル重合性基を有する化合物が該側鎖の全OH基のモル数に対する反応割合は、1モル%以上100モル%未満でなければならない。変性割合は、(ラジカル重合性基が導入されたモル数)/(側鎖の全OH基のモル数)×100で算出できる。

30

## 【0092】

本発明者らの検討によると、比較例に示すように、変性割合が100モル%のポリロタキサンモノマーを使用した場合、得られる硬化体にひび割れ等が多く生じる傾向にあることが判明した。特に、この現象は、コーティング法によりフォトリソミック層を光学基材上に作製した場合に顕著であった。この理由は、得られる硬化体の架橋密度が局所的に高くなったことが原因であると考えられた。一方、実施例に示すように、(A)ポリロタキサンモノマーの変性割合を100モル%未満にした場合には、フォトリソミック層のひび割れの発生を抑制できる。また、前記変性割合が1モル%未満のポリロタキサンモノマーを使用した場合には、ポリロタキサンが硬化体中に保持されず、ブリードアウトし易くなる。さらには、得られる硬化体の機械的強度、フォトリソミック特性が低下するため好ましくない。得られる硬化体の歩留り、機械的強度、フォトリソミック特性等を考慮すると、前記ラジカル重合性基を有する化合物による変性割合は、10モル%以上95モル%以下とすることが好ましい。

40

## 【0093】

ここで、得られる硬化体において、ブリードアウトを少なくし、かつ機械的強度の向上するためには、前記ラジカル重合性基を有する化合物による変性割合は、70モル%を超え95モル%以下とすることがより好ましく、75モル%以上95モル%以下とすることがさらに好ましい。なお、下記に詳述するが、(A)ポリロタキサンモノマーは、ラジカル重合性基を有さない化合物で変性することもできる。そのため、側鎖の残りのOH基は、下記に詳述する、ラジカル重合性基を有さない化合物で変性することもできる。ただし

50

、この場合、変性割合が高いため、OH基が残存していてもよい。

【0094】

また、得られる硬化体において、機械的強度を維持しながら、フォトクロミック特性を高め、歩留まりを向上するためには、前記ラジカル重合性基を有する化合物による変性割合は、1モル以上40モル%未満とすることがより好ましく、5モル%以上35モル%以下とすることが好ましい。この場合においても、ラジカル重合性基を有さない化合物で変性することもできる。この場合、残存するOH基の割合が多くなると、他成分との相溶性が低下するおそれがあるため、ラジカル重合性基を有さない化合物で変性することが好ましい。

【0095】

(ラジカル重合性基を有さない化合物による変性)

本発明で使用する(A)ポリロタキサンモノマーは、前記ラジカル重合性基を有する化合物で変性していることが必須である。そして、前記側鎖の一部のOH基(ラジカル重合性基を有する化合物で変性されていない側鎖が有するOH基)は、OH基のままでもよいし、ラジカル重合性基を有さない化合物で変性してもよい。

【0096】

前記ラジカル重合性基を有さない化合物は、一分子中に、側鎖のOH基と反応しうる官能基を有するものであり、該分子中にはラジカル重合性基を含まないものである。ラジカル重合性基を含まないとは、「前記ラジカル重合性基を有する化合物」で説明したラジカル重合性基を含まないことを指す。そのため、前記ラジカル重合性基を有さない化合物は、前記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のアリール基を有することが好ましい。また、側鎖のOH基と反応しうる官能基は、「前記ラジカル重合性基を有する化合物」で説明したものと同一官能基が挙げられる。また、ラジカル重合性基を有さない化合物は、ラジカル重合性基と水酸基(OH)とを有さない化合物であることが好ましい。

【0097】

前記ラジカル重合性基を有さない化合物としては、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。

【0098】

前記ラジカル重合性基を有さない化合物としては、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。

【0099】

ラジカル重合性基を有さない化合物の変性割合は、(ラジカル重合性基有さない化合物が導入されたモル数)/(側鎖の全OH基のモル数) $\times$ 100で算出できる。この変性割合は、特に制限されるものではない。中でも、得られる硬化体の歩留り、機械的強度、フォトクロミック特性等を考慮すると、前記ラジカル重合性基を有さない化合物による変性割合は、0モル%を超え99モル%以下とすることが好ましく、5モル%以上90モル%以下とすることがより好ましい。

【0100】

(好適な変性割合)

本発明で使用する(A)ポリロタキサンモノマーは、前記の通り、前記側鎖のOH基を

10

20

30

40

50

、ラジカル重合性基を有する化合物で1モル%以上100モル%未満変性したものである。前記ラジカル重合性基を有する化合物で変性されていない前記側鎖のOH基は、前記の通り、OH基のままであってもよいし、前記ラジカル重合性基を有さない化合物で変性されたものであってもよい。中でも、得られる硬化体の特性に対しては、以下の変性割合とすることが好ましい。

【0101】

(機械的強度を高くし、ブリードアウトを低減する場合)

得られる硬化体において、機械的強度をより高いものとし、硬化体におけるブリードを低減し透明性を高く維持するためには、変性割合は、以下の通りとすることが好ましい。

すなわち、前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖の全OH基100モル%に対して

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が70モル%を超え95モル%以下

、  
前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%以上30モル%未満、  
残存するOH基(変性されていないOH基)の割合が0モル%以上30モル%未満とすることがより好ましく、

さらに

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が75モル%以上95モル%以下、

前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%以上25モル%以下、

残存するOH基の割合が0モル%以上25モル%以下とすることが特に好ましい。

【0102】

中でも、(A)ポリロタキサンモノマー自体の生産性を考慮すると、

前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖の全OH基100モル%に対して、

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が75モル%を超え95モル%以下

、  
残存するOH基の割合が5モル%以上25モル%未満とすることが特に好ましい。なお、この場合、前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%であることが特に好ましい。

【0103】

なお、上記配合割合において、前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合、前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合、および残存するOH基の割合の合計は100モル%である。

【0104】

(歩留まりを向上し、フォトリソミック特性を向上する場合)

得られる硬化体において、機械的強度を維持し、フォトリソミック特性をより向上させ、硬化体におけるブリードを低減し透明性を高く維持し、さらには、硬化体の歩留まりを高くするためには、変性割合は、以下の通りとすることが好ましい。すなわち、前記ポリロタキサン化合物が有する側鎖の全OH基100モル%に対して、

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が1モル%以上40モル%未満、

前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が0モル%を超え65モル%以下

、  
残存するOH基の割合が0モル%以上60モル%以下とすることが好ましく、

さらに

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が5モル%以上38モル%以下、

前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が2モル%以上65モル%以下、

残存するOH基の割合が0モル%以上60モル%以下とすることが好ましい。

【0105】

特に

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が5モル%以上35モル%以下、

前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が5モル%以上65モル%以下、

残存するOH基の割合が5モル%以上60モル%以下とすることが好ましい。

10

20

30

40

50



## 【0106】

なお、上記配合割合において、前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合、前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合、および残存するOH基の割合の合計は100モル%である。

## 【0107】

(新規なポリロタキサンモノマー)

本発明で使用する(A)ポリロタキサンモノマーの内、下記に示す変性割合のポリロタキサンモノマー自体は、新規化合物である。すなわち、

軸分子と、該軸分子を包接する複数の環状分子と、からなる複合分子構造を有しており、該環状分子にOH基を有する側鎖が導入されたポリロタキサン化合物において、該側鎖のOH基を変性したポリロタキサンモノマーであり、

該側鎖のOH基の1モル%以上100モル%未満がラジカル重合性基を有する化合物で変性されており、

該側鎖のOH基の0モル%を超え99モル%以下がラジカル重合性基を有さない化合物で変性されており、かつ、

該側鎖のOH基の残存割合(残存するOH基の割合)が0モル%以上60モル%以下であるポリロタキサンモノマーは、新規な化合物である。この新規なポリロタキサンモノマーは、前記(A)ポリロタキサンモノマーの下位概念の化合物である。つまり、この新規なポリロタキサンモノマーは、ラジカル重合性基を有する化合物とラジカル重合性基を有さない化合物との両方で変性されていることを特徴とする。このような新規なポリロタキサンモノマーは、得られる硬化体の機械的強度を向上させることができ、かつ、他成分との相溶性を向上できる。

## 【0108】

よりこの効果を発揮させるためには、

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が5モル%以上38モル%以下、

前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が2モル%以上65モル%以下、残存するOH基の割合が0モル%以上60モル%以下とすることが好ましい。

さらに

前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合が5モル%以上35モル%以下、

前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合が5モル%以上65モル%以下、残存するOH基の割合が5モル%以上60モル%以下とすることが好ましい。

## 【0109】

特に、他成分との相溶性をより高めるためには、

該側鎖のOH基の5モル%以上35モル%以下がラジカル重合性基を有する化合物で変性され、

該側鎖のOH基の25モル%以上60モル%以下がラジカル重合性基を有さない化合物で変性され、かつ、

該側鎖のOH基の残存割合が5モル%以上40モル%以下とすることが好ましい。

## 【0110】

なお、上記配合割合において、前記ラジカル重合性基を有する化合物での変性割合、前記ラジカル重合性基を有さない化合物での変性割合、および側鎖のOH基の残存割合の合計は100モル%である。

## 【0111】

(好適な(A)ポリロタキサンモノマーの構造・分子量)

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、上記の各成分の中でも、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、

-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)が導入されたポリロタキサン化合物の側鎖のOH基をラジカル重合性基を有する化合物で変性したものが好ましい。

## 【0112】

また、前記ラジカル重合性基を有する化合物、および必要に応じて使用する前記ラジカル重合性基を有さない化合物で変性した(A)ポリロタキサンモノマーの重量平均分子量Mwは、100,000~1,000,000の範囲にあることが好ましい。該(A)ポリロタキサンモノマーの重量平均分子量Mwがこの範囲にあることにより、他成分との相溶性が向上し、硬化体の透明性をより向上できる。他成分との相溶性、硬化体の透明性等を考慮すると、該(A)ポリロタキサンモノマーの重量平均分子量Mwは、150,000~800,000の範囲にあることがより好ましく、150,000~650,000の範囲にあることがさらに好ましく、150,000~500,000の範囲にあることが特に好ましい。なお、この重量平均分子量Mw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。

10

**【0113】**

本発明に用いられる(A)ポリロタキサンモノマーの製造方法としては、特に限定はない。前記(A)ポリロタキサンモノマーの製造方法としては、例えば、前記ポリロタキサン化合物と、前記ラジカル重合性基を有する化合物とを反応(側鎖のOH基を変性)させることにより、(A)ポリロタキサンモノマーを得る方法(方法1)、前記ポリロタキサン化合物と、前記ラジカル重合性基を有する化合物とを反応(側鎖のOH基を変性)させ、次いで前記ラジカル重合性基を有さない化合物と反応(側鎖のOH基を変性)させることにより、(A)ポリロタキサンモノマーを得る方法(方法2)、前記ポリロタキサン化合物と、前記ラジカル重合性基を有さない化合物とを反応(側鎖のOH基を変性)させ、次いで前記ラジカル重合性基を有する化合物と反応(側鎖のOH基を変性)させることにより、(A)ポリロタキサンモノマーを得る方法(方法3)、前記ポリロタキサン化合物と、前記ラジカル重合性基を有する化合物と、前記ラジカル重合性基を有さない化合物とを反応(側鎖のOH基を変性)させることにより、(A)ポリロタキサンモノマーを得る方法(方法4)が挙げられる。

20

**【0114】**

(B)フォトクロミック化合物；

フォトクロミック性を示すフォトクロミック化合物(以下、単に「(B)成分」とする場合もある)としては、それ自体公知のものを使用することができ、これらは、1種単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。

30

**【0115】**

このようなフォトクロミック化合物として代表的なものは、フルギド化合物、クロメン化合物及びスピロオキサジン化合物であり、例えば、特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、WO94/22850号、WO96/14596号等、多くの文献に開示されている。

**【0116】**

本発明においては、公知のフォトクロミック化合物の中でも、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。

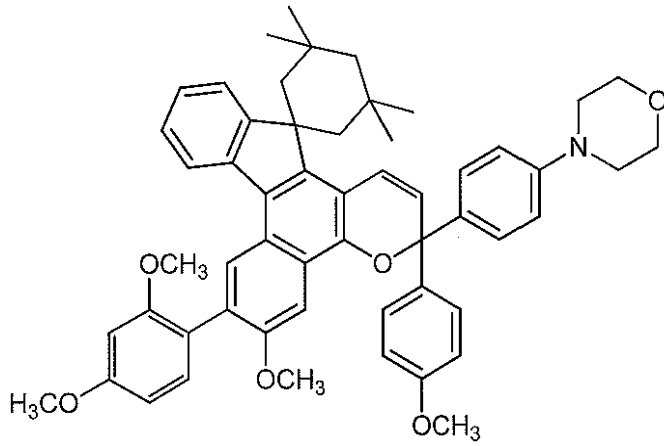
40

**【0117】**

以下に示すクロメン化合物は、本発明において特に好適に使用されるクロメン化合物の例である。

**【0118】**

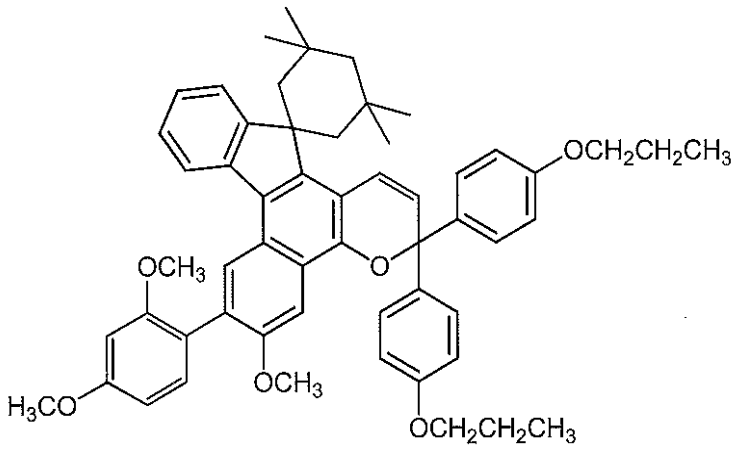
【化 1】



10

【 0 1 1 9 】

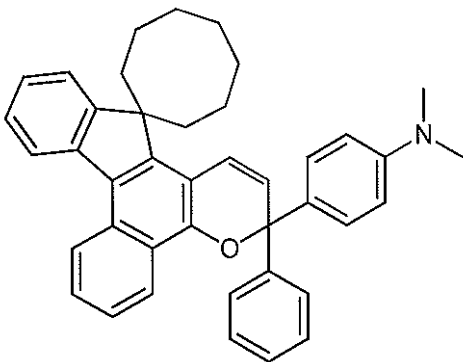
【化 2】



20

【 0 1 2 0 】

【化 3】

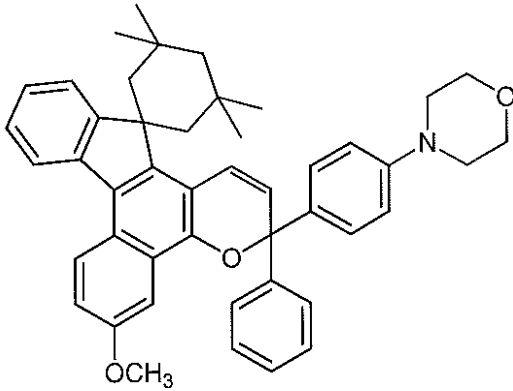


30

【 0 1 2 1 】

40

## 【化4】



10

(C) 前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、前記(A)ポリロタキサンモノマー以外の重合性単量体(以下、単に(C)重合性単量体、又は(C)成分とする場合もある)を含む。

## 【0122】

前記(C)重合性単量体としては、特に制限されるものではなく、公知のものを使用することができる。中でも、(メタ)アクリレート基を分子内に2つ以上有する多官能(メタ)アクリレートモノマーを含むことが好ましい。また、(メタ)アクリレート基を分子内に2つ有する2官能(メタ)アクリレートモノマー(以下、単に「(C1)2官能(メタ)アクリレートモノマー」、又は(C1)成分とする場合もある)、該(メタ)アクリレート基を分子内に3つ以上有する多官能(メタ)アクリレートモノマー(以下、単に「(C2)多官能(メタ)アクリレートモノマー」、又は(C2)成分とする場合もある)、を含むことが好ましい。また、(メタ)アクリレート基を1つ有する単官能(メタ)アクリレートモノマー(以下、単に(C3)単官能(メタ)アクリレートモノマー、又は(C3)成分とする場合もある)を含むこともできる。これら(C)重合性単量体について説明する。

20

## 【0123】

(C1)2官能(メタ)アクリレートモノマー；

30

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、(C1)(メタ)アクリレート基を分子内に2つ有する2官能(メタ)アクリレートモノマーを含むことが好ましい。以下に、その具体例を示す。具体的には、下記式(1)、(2)および(3)に示す化合物である。下記式(1)で示される化合物を、以下、単に(C1-1)成分とする場合もあり、下記式(2)で示される化合物を、以下、単に(C1-2)成分とする場合もあり、下記式(3)で示される化合物を、以下、単に(C1-3)成分とする場合もある。その他、ウレタン結合を有する2官能(メタ)アクリレートモノマー(以下、単に(C1-4)成分とする場合もある)、前記(C1-1)成分、前記(C1-2)成分、前記(C1-3)成分、および前記(C1-4)成分に該当しない2官能(メタ)アクリレートモノマー(以下、単に(C1-5)成分とする場合もある)について説明する。

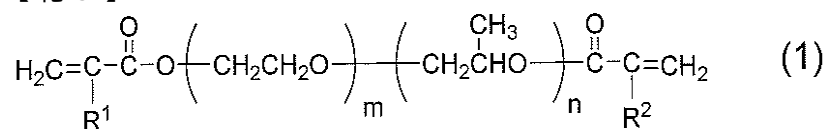
40

## 【0124】

(C1-1)下記式(1)で示される化合物

## 【0125】

## 【化5】



式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はメチル基であり、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ独立に0以上の整数であり、かつ、 $m+n$ は2以上の整数である。

50

## 【 0 1 2 6 】

上記式 ( 1 ) で示される化合物を具体的に例示すると、以下のとおりである。

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 3 3 0 )、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 5 3 6 )、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 7 3 6 )、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 5 3 6 )、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 2 5 8 )、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 3 0 8 )、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 5 0 8 )、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 7 0 8 )、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 5 3 6 )。

10

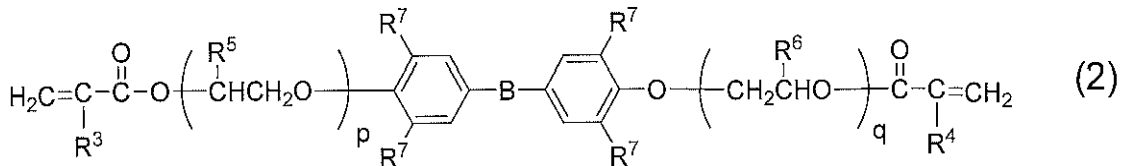
20

## 【 0 1 2 7 】

( C 1 - 2 ) 下記式 ( 2 ) で示される化合物

## 【 0 1 2 8 】

## 【 化 6 】



式中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、

$\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、

$\text{R}^7$  はそれぞれ独立に、水素原子またはハロゲン原子であり、

$\text{B}$  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、

$p$  および  $q$  はそれぞれ 1 以上の整数であり、 $p + q$  は平均値で 2 以上 3 0 以下である。

30

## 【 0 1 2 9 】

なお、上記式 ( 2 ) 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、 $p$  および  $q$  は平均値で示した。

## 【 0 1 3 0 】

上記式 ( 2 ) で示される化合物の具体例としては、例えば、以下のビスフェノール A ジ (メタ) アクリレートを挙げることができる。

40

## 【 0 1 3 1 】

2, 2 - ビス [ 4 - メタクリロイルオキシ・エトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 2$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - メタクリロイルオキシ・ジエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 4$  )、

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

(  $p + q = 7$  )、

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

50

パン (  $p + q = 2$  )、

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

(  $p + q = 4$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - アクリロイルオキシ・ジエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 4$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - アクリロイルオキシ・ポリエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 3$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - アクリロイルオキシ・ポリエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 7$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - メタクリロイルキシ ( ポリエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 10$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - メタクリロイルキシ ( ポリエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 17$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - メタクリロイルキシ ( ポリエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 30$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - アクリロイルキシ ( ポリエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 10$  )、

2, 2 - ビス [ 4 - アクリロイルキシ ( ポリエトキシ ) フェニル ] プロパン

(  $p + q = 20$  )。

10

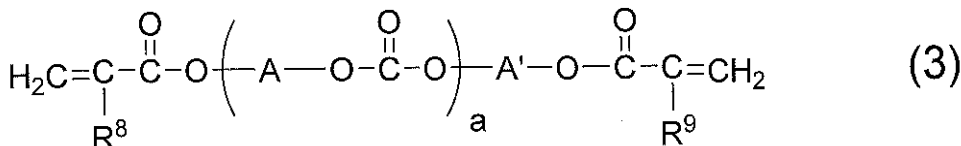
20

【 0 1 3 2 】

( C 1 - 3 ) 下記式 ( 3 ) で示される化合物

【 0 1 3 3 】

【 化 7 】



式中、 $\text{R}^8$  および  $\text{R}^9$  は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、

$a$  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いてもよく、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い。

30

【 0 1 3 4 】

上記式 ( 3 ) で示される化合物は、ポリカーボネートジオールと ( メタ ) アクリル酸とを反応させることにより製造することができる。

【 0 1 3 5 】

ここで、使用されるポリカーボネートジオールとしては、以下のものを例示することができる。具体的には、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール ( 500 ~ 2,000 の数平均分子量を有するもの ) ；

40

2 種以上のポリアルキレングリコールの混合物、例えば、トリメチレングリコールとテトラメチレングリコールの混合物、テトラ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、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、テトラメチレングリコールとオクタメチレングリコールの混合物、ヘキサメチレングリコールとオクタメチレングリコールの混合物等 ) のホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール ( 数平均分子量 500 ~ 2,000 ) ；

1 - メチルトリメチレングリコールのホスゲン化で得られるポリカーボネートジオール ( 数平均分子量 500 ~ 2,000 ) ；。

【 0 1 3 6 】

50

(C 1 - 4) ウレタン結合を有する2官能(メタ)アクリレート

(C 1 - 4) 成分は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応物が代表的である。ここで、ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンイソシアネート、2, 2, 4 - ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソプロピリデンビス - 4 - シクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートまたはメチルシクロヘキサンジイソシアネートを挙げるができる。

【0137】

一方、ポリオールとしては、炭素数2~4のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ヘキサメチレンオキシドの繰り返し単位を有するポリアルキレングリコール、或いはポリカプロラクトンジオール等のポリエステルジオールを挙げるができる。また、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、又はペンタエリスリトール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 8 - ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン等も例示することができる。

10

【0138】

また、これらポリイソシアネート及びポリオールの反応によりウレタンプレポリマーとしたものを、2 - ヒドロキシ(メタ)アクリレートで更に反応させた反応混合物や、前記ジイソシアネートを2 - ヒドロキシ(メタ)アクリレートと直接反応させた反応混合物であるウレタン(メタ)アクリレートモノマー等も使用することができる。

20

【0139】

2官能のものとしては、新中村化学工業(株)製のU - 2 P P A (分子量482)、U A - 1 2 2 P (分子量1, 100)、U - 1 2 2 P (分子量1, 100)、及びダイセルユーシービー社製のE B 4 8 5 8 (分子量454)を挙げることができる。

【0140】

(C 1 - 5) その他の2官能(メタ)アクリレートモノマー

(C 1 - 5) 成分としては、置換基を有していてもよいアルキレン基の両末端に(メタ)アクリレート基を有するような化合物が挙げられる。(C 1 - 5) 成分としては、炭素数6~20のアルキレン基を有するものが好ましい。具体的には、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9 - ノナンジオールジアクリレート、1, 9 - ノナンジオールジメタクリレート、1, 10 - デカンジオールジアクリレート、1, 10 - デカンジオールジメタクリレート等が挙げられる。

30

【0141】

その他、(C - 5) 成分としては、硫黄原子を含むような2官能(メタ)アクリレートモノマーを挙げるができる。硫黄原子はスルフィド基として分子鎖の一部を成しているものが好ましい。具体的には、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)スルフィドが挙げられる。

40

【0142】

以上の(C 1 - 1)成分、(C 1 - 2)成分、(C 1 - 3)成分、(C 1 - 4)成分、および(C 1 - 5)成分においては、各成分における単独成分を使用することもできるし、前記で説明した複数種類のものを使用することもできる。複数種類のものを使用する場

50

合には、(C1)成分の基準となる質量は、複数種類のものの合計量である。

【0143】

次に、(C2)(メタ)アクリレート基を分子内に3つ以上有する多官能(メタ)アクリレートモノマーについて説明する。

【0144】

(C2)多官能(メタ)アクリレートモノマー

(C2)成分としては、下記式(4)で示される化合物(以下、単に(C2-1)成分とする場合もある)、ウレタン結合を有する多官能(メタ)アクリレートモノマー(以下、単に(C2-2)成分とする場合もある)、並びに、前記(C2-1)成分、および前記(C2-2)成分に該当しない多官能(メタ)アクリレートモノマー(以下、単に(C2-3)成分とする場合もある)が挙げられる。

10

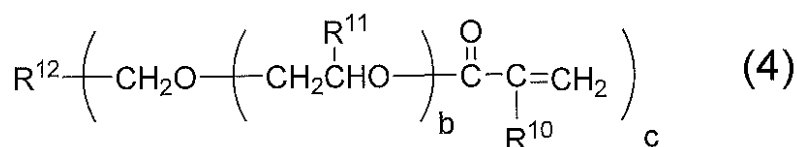
【0145】

(C2-1) 下記式(4)で示される化合物

多官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、下記式(4)で示される化合物が挙げられる。

【0146】

【化8】



20

式中、 $R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、

$R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~2のアルキル基であり、

$R^{12}$ は、炭素数1~10である3~6価の有機基であり、

$b$ は、平均値で0~3の数であり、 $c$ は3~6の数である。

【0147】

$R^{11}$ 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。 $R^{12}$ 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。

【0148】

上記式(4)で示される化合物を具体的に示すと以下の通りである。トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート。

30

【0149】

(C2-2)ウレタン結合を有する多官能(メタ)アクリレートモノマー

(C2-2)成分は、(C1-4)成分で説明したポリイソシアネート化合物とポリオール化合物を反応させて得られるものであり、分子中に3つ以上の(メタ)アクリレート基を有する化合物である。市販品として、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1,019、官能基数6)、U-6LPA(分子量818、官能基数6)、U-15HA(分子量2,300、官能基数15)を挙げることができる。

40

【0150】

(C2-3)多官能(メタ)アクリレートモノマー

(C2-3)成分としては、ポリエステル化合物の末端を(メタ)アクリレート基で修飾した化合物である。原料となるポリエステル化合物の分子量や(メタ)アクリレート基の修飾量により種々のポリエステル(メタ)アクリレート化合物が市販されているものを

50



使用することができる。具体的には、4官能ポリエステルオリゴマー（分子量2,500～3,500、ダイセルユーシービー社、EB80等）、6官能ポリエステルオリゴマー（分子量6,000～8,000、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45,000～55,000、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10,000の第一工業製薬社、GX8488B等）等を挙げることができる。

【0151】

以上に例示した(C2)成分((C2-1)成分、(C2-2)成分、(C2-3)成分)を使用することにより、重合により架橋密度が向上し、得られる硬化体の表面硬度を高めることができる。したがって、特に、コーティング法で得られるフォトリソミック硬化体(積層体)とする場合においては、(C2)成分を含むことが好ましい。特に(C2)成分の中でも(C2-1)成分を使用することが好ましい。

10

【0152】

以上の(C2-1)成分、(C2-2)成分、および(C2-3)成分は、各成分における単独成分を使用することもできるし、前記で説明した複数種類のものを使用することもできる。複数種類のものを使用する場合には、(C2)成分の基準となる質量は、複数種類のものの合計量である。

【0153】

次に、(C3)(メタ)アクリレート基を1つ有する単官能(メタ)アクリレートモノマーについて説明する。

20

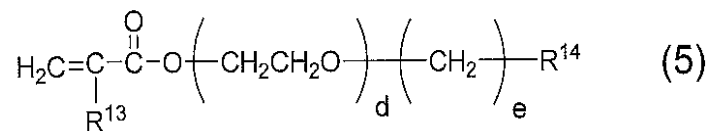
【0154】

(C3)単官能(メタ)アクリレートモノマー

(C3)成分としては、例えば下記式(5)で示される化合物が挙げられる。

【0155】

【化9】



式中、R<sup>13</sup>は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基であり、

30

R<sup>14</sup>は、水素原子、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、またはグリシジル基であり、

dは、0～10の整数であり、

eは、0～20の整数である。

【0156】

上記式(5)で示される化合物を具体的に示すと以下の通りである。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)、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、-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、-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、グリシジルメタクリレート。

40

【0157】

(C)成分における各成分の配合割合

(C)重合性単量体は、前記(C1)成分、前記(C2)成分、必要に応じて、前記(C3)成分を含むことが好ましい。前記(C)成分の全量を100質量%としたとき、各成分は、得られるフォトリソミック硬化体の硬度、機械的特性、生産性、並びに、発色濃度、および退色速度といったフォトリソミック特性を考慮すると、

前記(C1)成分30～80質量%、前記(C2)成分10～55質量%、前記(C3)

50

- ) 成分 0 ~ 20 質量% とすることが好ましく、  
前記 ( C 1 ) 成分 30 ~ 80 質量%、前記 ( C 2 ) 成分 10 ~ 50 質量%、前記 ( C 3 )  
) 成分 0 ~ 20 質量% とすることがより好ましく、  
前記 ( C 1 ) 成分 35 ~ 70 質量%、前記 ( C 2 ) 成分 20 ~ 50 質量%、前記 ( C 3 )  
) 成分 1 ~ 15 質量% とすることがさらに好ましく、  
前記 ( C 1 ) 成分 40 ~ 70 質量%、前記 ( C 2 ) 成分 25 ~ 50 質量%、前記 ( C 3 )  
) 成分 1 ~ 10 質量% とすることが特に好ましい。

## 【 0 1 5 8 】

本発明のフォトリソミック硬化性組成物は、以上の ( A ) 成分、 ( B ) 成分、および ( C ) 成分を必須成分とするものである。該フォトリソミック硬化性組成物は、下記に示す公知の添加成分等を含むこともできる。

10

## 【 0 1 5 9 】

( 重合開始剤 )

重合開始剤には、熱重合開始剤と光重合開始剤とがあり、その具体例は以下のとおりである。

## 【 0 1 6 0 】

熱重合開始剤としては、

ジアシルパーオキサイド ; ベンゾイルパーオキサイド、p - クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、

20

パーオキシエステル ; t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサネート、t - ブチルパーオキシネオデカネート、クミルパーオキシネオデカネート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、

パーカーボネート ; ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネート、

アゾ化合物 ; アゾビスイソブチロニトリル

等が挙げられる。

## 【 0 1 6 1 】

光重合開始剤としては、

アセトフェノン系化合物 ; 1 - フェニル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1 - ( 4 - イソプロピルフェニル ) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、

30

- ジカルボニル系化合物 ; 1 , 2 - ジフェニルエタンジオン、メチルフェニルグリコキシレート、

アシルフォスフィンオキシド系化合物 ; 2 , 6 - ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィン酸メチルエステル、2 , 6 - ジクロルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2 , 6 - ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、

40

が挙げられる。

## 【 0 1 6 2 】

尚、光重合開始剤を用いる場合には、3級アミン等の公知の重合硬化促進助剤を併用することもできる。

## 【 0 1 6 3 】

( その他の配合成分 )

本発明のフォトリソミック硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲でそれ自体公知の各種配合剤、例えば、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の各種安定剤、添加剤、溶剤、レベリング剤を必要に応じて配合することができる。

## 【 0 1 6 4 】

50

中でも、紫外線安定剤を使用するとフォトリソミック化合物の耐久性を向上させることができるために好適である。このような紫外線安定剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが知られている。特に好適な紫外線安定剤は、以下の通りである。

【0165】

・ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート  
 旭電化工業(株)製アデカスタブLA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-77、LA-82、LA-87、  
 ・2,6-ジ-t-ブチル-4-メチル-フェノール エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]  
 チバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製のIRGANOX 1010、1035、1075、1098、1135、1141、1222、1330、1425、1520、259、3114、3790、5057、565、254  
 が挙げられる。

10

【0166】

このような紫外線安定剤の使用量は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されるものではないが、通常、(A)成分と(C)成分との合計量100質量部に対して、0.001~10質量部、特に0.01~1質量部の範囲である。特にヒンダードアミン光安定剤を用いる場合、フォトリソミック化合物の種類によって耐久性の向上効果に差がある結果、調整された発色色調の色ズレが生じないようにするため、(B)成分1モル当り、0.5~30モル、より好ましくは1~20モル、さらに好ましくは2~15モルの量とするのがよい。

20

【0167】

<(Z)フォトリソミック硬化性組成物の好適組成>

上述した(A)ポリロタキサンモノマー、(B)フォトリソミック化合物、(C)重合性単量体を必須成分とする本発明のフォトリソミック硬化性組成物では、(A)成分と(C)成分との合計量を100質量部としたとき、(B)成分を0.0001~10質量部の量で配合することが好ましく、0.001~10質量部の量で配合することがより好ましく、0.01~10質量部の量で配合することがさらに好ましい。即ち、フォトリソミック化合物の使用量が少なすぎる場合には、良好なフォトリソミック性の発現が困難となり、その使用量が多過ぎると、増粘等により、このフォトリソミック組成物の取り扱いが困難となり、所望の方式によりフォトリソミック性を発現させることが困難となるおそれがある。

30

【0168】

また、(A)ポリロタキサンモノマーの使用量は、フォトリソミック硬化性組成物の粘度上昇を抑え、且つ(A)ポリロタキサンモノマーによるフォトリソミック性向上効果を効果的に発揮させるためには、以下の配合量することが好ましい、すなわち、(A)成分と(C)成分との合計量を100質量部としたとき、(A)成分は0.1~50質量部とすることが好ましく、さらに0.5~20質量部とすることが好ましく、特に0.1~10質量部とすることが好ましい。

40

【0169】

<フォトリソミック硬化性組成物の使用>

本発明のフォトリソミック硬化性組成物は、例えば、各成分を混練してフォトリソミック硬化性組成物を調製し、これを重合硬化させることによりフォトリソミック硬化体を作製することが好ましい。そして、この硬化体によりフォトリソミック性を発現させることが望ましい。

【0170】

フォトリソミック硬化体を作製するための重合硬化は、紫外線、線、線、線等の活性エネルギー線の照射、熱、あるいは両者の併用等により、ラジカル重合反応により行われる。即ち、重合性モノマーや重合硬化促進剤の種類及び形成されるフォトリソミック

50

硬化体の形態に応じて、適宜の重合手段を採用すればよい。本発明のフォトリソミック硬化性組成物をコーティング法によって硬化体とする場合には、均一な膜厚が得られる理由から、光重合を採用することが好ましい。

【0171】

本発明のフォトリソミック硬化性組成物を光重合させる際には、重合条件のうち、特にUV強度は得られるフォトリソミック硬化体の性状に影響を与える。この照度条件は、光重合開始剤の種類と量や重合性モノマーの種類によって影響を受けるので一概に限定はできないが、一般的に365nmの波長で50~500mW/cm<sup>2</sup>のUV光を0.5~5分の時間で照射するように条件を選ぶのが好ましい。

【0172】

積層法によりフォトリソミック性を発現させる場合には、フォトリソミック硬化性組成物を塗布液として使用し、スピンコートやディッピング等により、レンズ基材等の光学基材の表面に該塗布液を塗布し、次いで、窒素などの不活性ガス中でのUV照射や加熱等により重合硬化を行うことにより、光学基材の表面にフォトリソミック硬化体からなるフォトリソミック層が形成される(コーティング法)。

【0173】

上記のような積層法(コーティング法)によりフォトリソミック層を光学基材の表面に形成する場合には、予め光学基材の表面に、アルカリ溶液、酸溶液などによる化学的処理、コロナ放電、プラズマ放電、研磨などによる物理的処理を行っておくことにより、フォトリソミック層と光学基材との密着性を高めることもできる。勿論、光学基材の表面に透明な接着樹脂層を設けておくことも可能である。

【0174】

上述した本発明のフォトリソミック硬化性組成物は、発色濃度や退色速度等に優れたフォトリソミック性を発現させることができ、しかも、機械的強度等の特性を低減させることもなく、フォトリソミック性が付与された光学基材、例えばフォトリソミックレンズの作製に有効に利用される。なお、前記にはコーティング法について説明したが、本発明のフォトリソミック硬化性組成物は、注型重合によりフォトリソミック硬化体を製造することもできる。

【0175】

また、本発明のフォトリソミック硬化性組成物により形成されるフォトリソミック層やフォトリソミック硬化体は、その用途に応じて、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タングステン等のゾルを主成分とするハードコート剤を用いてのハードコート膜の作成、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等の金属酸化物の蒸着による薄膜形成、有機高分子を塗布しての薄膜による反射防止処理、帯電防止処理等の後加工を施すことも可能である。

【実施例】

【0176】

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。まず、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。

【0177】

(分子量測定;ゲルパーミネ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、昭和電気株式会社製Shodex GPC KF-802(排除限界分子量:5,000)、KF802.5(排除限界分子量:20,000)、KF-803(排除限界分子量:70,000)、KF-804(排除限界分子量:400,000)、KF-805(排除限界分子量:2,000,000)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。

10

20

30

40

50

## 【0178】

< 重合性官能基導入側鎖を有するポリロタキサンモノマー (A) の合成 >  
製造例

(1-1) PEG-COOH の調製 ;

軸分子形成用のポリマーとして、分子量 35,000 の直鎖状ポリエチレングリコール (PEG) を用意した。

## 【0179】

下記処方 ;

PEG 10 g、

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) 100 mg

臭化ナトリウム 1 g

を準備し、各成分を水 100 mL 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%) 5 mL 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 5 mL までの範囲で添加して反応を終了させた。そして、50 mL 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、250 mL 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。

## 【0180】

(1-2) ポリロタキサンの調製 ;

上記で調製された PEG-COOH 3 g および  $\beta$ -シクロデキストリン ( $\beta$ -CD) 12 g を、それぞれ、70 の温水 50 mL 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) 50 mL に、アダマンタンアミン 0.13 g 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) 0.38 g 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 0.14 mL 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。

## 【0181】

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) 50 mL 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 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  $\beta$ -CD の包接量は 0.25 である。

## 【0182】

ここで、包接量は、DMSO- $d_6$  にポリロタキサンを溶解し、 $^1\text{H-NMR}$  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。

## 【0183】

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。

## 【0184】

$X/(Y-X)$  : PEG に対するシクロデキストリンのプロトン比

先ず、理論的に最大包接量 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量を算出した。

## 【0185】

10

20

30

40

50

(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500mgを1mol/LのNaOH水溶液50mLに溶解し、プロピレンオキシド3.83g(66mmol)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、1mol/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、<sup>1</sup>H-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。

【0186】

尚、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：180,000であった。

10

【0187】

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22.5gに80℃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℃で1時間攪拌した後、2-エチルヘキサン酸錫(II)の50wt%キシレン溶液0.16gを加え、130℃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。

【0188】

(1-4) OH基導入側鎖修飾ポリロタキサン(a1(以下、単に(a1)とする場合もある)ポリロタキサン化合物に該当)の調製；

20

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、乾燥することにより、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(a1)を得た。

このポリロタキサン(a1)の物性は以下の通りであった。

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。

ポリロタキサン重量平均分子量Mw(GPC)：700,000。

【0189】

<実施例1>(2-1)アクリレート基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマー(A1(以下、単に(A1)とする場合もある))の調製

30

上記製造例(1-4)で調製されたポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン(a1)を用いた。ポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン(a1)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、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(A1)を得た。

【0190】

40

このアクリレート基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマー(A1)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Mw(GPC)：880,000。

アクリレート基変性率：85モル%。

残存するOH基の割合：15モル%。

表1に得られた(A1)ポリロタキサンモノマーの特性をまとめた。参考に、前記(a1)ポリロタキサン化合物の特性を示した。

【0191】

また、<sup>1</sup>H-NMR測定装置(日本電子製JNM-LA500)により、該(A1)の

50

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。

2.3 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、3.5 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、4.0 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、4.2 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、5.8~6.5 ppm付近にアクリロイル基由来の3つのピーク。

【0192】

<実施例2> (2-2) アクリレート基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマー (A2 (以下、単に(A2)とする場合もある)) の調製

軸分子形成用のポリマーとして、分子量11,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、側鎖の導入に用いるε-カプロラクトンの量を15.0gに代えた以外は製造例(1-1)~(1-4)と同様の方法でポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン(a2)を準備した。得られたポリロタキサン(a2)の物性は以下の通りであった。

-CDの包接量: 0.25。

側鎖の修飾度: 0.5。

側鎖の分子量: 平均で約400。

ポリロタキサン重量平均分子量Mw(GPC): 180,000。

【0193】

得られたポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン(a2)10.0g用い、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを0.83g用いた以外は実施例1の(2-1)と同様に調製することで、重合性官能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(A2)を得た。

【0194】

このアクリレート基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマー(A2)の物性は以下のとおりであった。

ポリロタキサンモノマー重量平均分子量Mw(GPC): 190,000。

アクリレート基 変性率: 35モル%。

残存するOH基の割合: 65モル%。

表1に得られた(A2)ポリロタキサンモノマーの特性をまとめた。比較例1として、前記(a2)ポリロタキサン化合物の特性を示した。

【0195】

また、<sup>1</sup>H-NMR測定装置(日本電子製JNM-LA500)により、前記(A2)のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、実施例1の(A1)ポリロタキサンモノマーと同様に、2.3 ppm付近、3.5 ppm付近、4.0 ppm付近、4.2 ppm付近および5.8~6.5 ppm付近に特徴的なピークが観測された。

【0196】

<実施例3> (2-3) メタクリル基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマー (A3 (以下、単に(A3)とする場合もある)) の調製

実施例2で調製したポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン(a2)を10.0g用い、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを1.85g用いた以外は実施例1の(2-1)と同様に調製することで、重合性官能基としてメタ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(A3)を得た。

【0197】

このメタクリレート基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマー(A3)の物性は以下のとおりであった。

ポリロタキサンモノマー重量平均分子量Mw(GPC): 200,000。

メタクリレート基 変性率: 81モル%。

残存するOH基の割合: 19モル%。

表1に得られた(A3)ポリロタキサンモノマーの特性をまとめた。

10

20

30

40

50

## 【0198】

また、<sup>1</sup>H-NMR測定装置（日本電子製JNM-LA500）により、前記（A3）のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、実施例1の（A1）ポリロタキサンモノマーと同様に、2.3ppm付近、3.5ppm付近、4.0ppm付近、4.2ppm付近および5.8~6.5ppm付近に特徴的なピークが観測された。

## 【0199】

<実施例4>（2-4）アクリル基とブチル基が導入された側鎖修飾ポリロタキサン（A4（以下、単に（A4）とする場合もある））の調製

実施例2で調製したポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（a2）を10.0g用い、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを0.83gとn-ブチルイソシアネート0.75gを用いた以外は実施例1の（2-1）と同様に調製することで、重合性官能基としてアクリル基が側鎖され、かつ重合性官能基を含まない基としてブチル基が側鎖に導入されたポリロタキサンモノマー（A4）を得た。

10

## 【0200】

この側鎖修飾ポリロタキサンモノマー（A4）の物性は以下のとおりであった。

ポリロタキサンモノマー重量平均分子量Mw（GPC）：200,000。

アクリレート基 変性率：35モル%。

ブチル基変性率：45モル%。

OH基の残存割合：20モル%。

表1に得られた（A4）ポリロタキサンモノマーの特性をまとめた。

20

## 【0201】

また、<sup>1</sup>H-NMR測定装置（日本電子製JNM-LA500）により、前記（A4）のプロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、実施例1の（A1）ポリロタキサンモノマーと同様に、2.3ppm付近、3.5ppm付近、4.0ppm付近、4.2ppm付近および5.8~6.5ppm付近の特徴的なピークの他に、3.0ppm付近にn-ブチルイソシアネート基が反応して形成された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が観測された。

## 【0202】

<比較例1>

実施例2で調製したポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（a2）を、比較例1のポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（a2）とした。

30

## 【0203】

該ポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（a2）は、ラジカル重合性基を有する化合物で変性されていないため、本明細書におけるポリロタキサン化合物に相当する。

## 【0204】

ポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（a2）の特性は、表1にまとめた。

## 【0205】

<比較例2>

実施例2で調製したポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン（a2）を10.0g用い、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを2.60g用いた以外は実施例1の（2-1）と同様に調製することで、重合性官能基としてアクリル基が側鎖に導入されたポリロタキサンモノマー（a3）を得た。

40

## 【0206】

このアクリル基導入側鎖修飾ポリロタキサンモノマー（a3）の物性は以下のとおりであった。

## 【0207】

ポリロタキサンモノマー（a3）の特性は、表1にまとめた。

## 【0208】



【表 1】

	(A)ポリ ロタキサン モノマー	軸の 分子量	環状分子	環状分子 の包接数	環状分子 の修飾度	側鎖の 分子量	重量平均 分子量	重合性基	非重合性基	変性率 (モル%)
参考	a1	35,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	500	700,000	なし	なし	0%
実施例1	A1	35,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	600	880,000	アクリレート	なし	85%
実施例2	A2	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	400	190,000	アクリレート	なし	35%
実施例3	A3	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	500	200,000	メタクリレート	なし	81%
実施例4	A4	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	500	200,000	アクリレート	ブチル	35%(アクリル) 45%(ブチル)
比較例1	a2	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	400	180,000	なし	なし	0%
比較例2	a3	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	500	200,000	アクリレート	なし	100%

10

20

30

40

50

表1

<実施例5> フォトクロミック硬化性組成物 (Z1 (以下、単に (Z1) とする場合もある)) の調製、およびフォトクロミック硬化体の作製・評価

(フォトクロミック硬化性組成物 (Z1) の調製)

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 (Z1) を調製した。

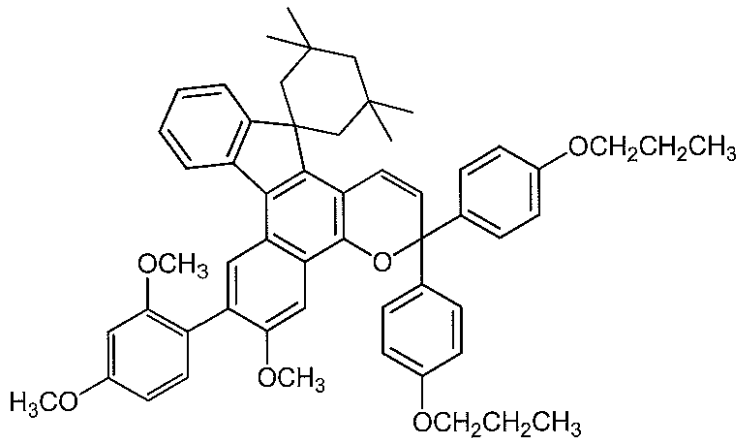
処方；

(A) 成分；ポリロタキサンモノマー：(A1；実施例1で製造) 5質量部。

(B) 成分；フォトクロミック化合物：下記式で示される化合物 2質量部。

【0209】

【化10】



10

(C) 重合性単量体

(C1-1) 成分；

ポリエチレングリコールジメタクリレート (平均分子量736) 45質量部。

(C1-1) 成分；

ポリエチレングリコールジメタクリレート (平均分子量536) 7質量部。

20

(C2-1) 成分

トリメチロールプロパントリメタクリレート 40質量部。

(C3) 成分

-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 2質量部。

グリシジルメタクリレート 1質量部。

【0210】

その他の配合剤 (添加剤)：

ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート (分子量508) (安定剤) 3質量部。

30

エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート] (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、Irganox 245) (安定剤) 3質量部。

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：Irgacure 819、BASF社製) (重合開始剤) 0.3質量部。

東レ・ダウコーニング株式会社製 商品名；L7001 (レベリング剤) 0.1質量部。

【0211】

(フォトクロミック積層体 (フォトクロミック硬化体) の作製と評価)

前記フォトクロミック硬化性組成物 (Z1) を用い、積層法によりフォトクロミック積層体を得た。重合方法を以下に示す。

40

【0212】

まず、光学基材として中心厚が2mm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。

【0213】

スピンコーター (1H-DX2、MIKASA製) を用いて、上記のプラスチックレンズの表面に、湿気硬化型プライマー (製品名；TR-SC-P、(株)トクヤマ製) を回転数70rpmで15秒、続いて1000rpmで10秒コートした。その後、上記で得られたフォトクロミック組成物 約2gを、回転数60rpmで40秒、続いて600r

50

pmで10～20秒かけて、フォトリソミックコーティング層の膜厚が40μmになるようにスピコートした。

【0214】

このようにコーティング剤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/cm<sup>2</sup>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、フォトリソミック層を有するフォトリソミック積層体を作製した。

【0215】

得られたフォトリソミック積層体は、最大吸収波長582nm、発色濃度0.88、退色速度42秒のフォトリソミック特性を有していた。なお、これらのフォトリソミック性の評価は以下のようにして行った。

10

【0216】

得られたフォトリソミック積層体を試料とし、これに(株)浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100を、エアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20±1%、重合体(フォトリソミックコート層)表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm<sup>2</sup>、245nm=24μW/cm<sup>2</sup>で120秒間照射して発色させ、フォトリソミック積層体のフォトリソミック特性を測定した。各フォトリソミック特性、及びピッカース硬度などの膜物性を以下の方法で評価し、表2に示した。

・最大吸収波長(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関係する。

20

・発色濃度{(120)-(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{(120)}と光照射前の吸光度(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。

・退色速度{t1/2(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{(120)-(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リソミック性が優れているといえる。

30

・ピッカース硬度

ピッカース硬度は、自動計測(読取)装置付硬度計(PMT-X7A、株式会社マツザワ製)を用いて測定した。具体的には、サンプル表面に10gf、30秒でピッカース圧子を押し込み、圧痕からピッカース硬度を得た。ピッカース硬度は、レンズ加工の工程で傷が入るかどうかの指標となる。目安としてピッカース硬度が4.5を超えると傷は入りやすく、4.5以下では傷が入りやすい。

・白濁

成型したフォトリソミック積層体を、直行ニコル下で、白濁の評価を目視にて行った。

1:製品として問題ないレベルで、白濁がない、あるいはほとんど見えない。

2:製品として問題ないレベルであるが若干白濁のあるもの。

40

3:製品として問題ないレベルであるが2よりは白濁が強いもの。

4:白濁があり、製品として使用できないもの。

・クラック率

フォトリソミック積層体(フォトリソミック硬化体)を形成する際にフォトリソミック層にクラックが発生したものの割合を算出した。作製枚数20枚中にクラックが発生した枚数をクラックの発生割合(%)として評価した。表2に結果をまとめた。

【0217】

<実施例6>

フォトリソミック硬化性組成物(Z2(以下、単に(Z2)とする場合もある))の調製

50

実施例 2 で得たポリロタキサンモノマー ( A 2 ) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフォトクロミック硬化性組成物 ( Z 2 ) を調製した。

【 0 2 1 8 】

( フォトクロミック積層体の作製と評価 )

フォトクロミック硬化性組成物 ( Z 2 ) を使用した以外は、実施例 5 と同様にして積層法によりフォトクロミック積層体を得て、評価を行った。結果を表 2 に示した。

【 0 2 1 9 】

< 実施例 7 >

フォトクロミック硬化性組成物 ( Z 3 ( 以下、単に ( Z 3 ) とする場合もある ) ) の調製

10

実施例 3 で得たポリロタキサンモノマー ( A 3 ) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフォトクロミック硬化性組成物 ( Z 3 ) を調製した。

【 0 2 2 0 】

( フォトクロミック積層体の作製と評価 )

フォトクロミック硬化性組成物 ( Z 3 ) を使用した以外は、実施例 5 と同様にして積層法によりフォトクロミック積層体を得て、評価を行った。結果を表 2 に示した。

【 0 2 2 1 】

< 実施例 8 >

フォトクロミック硬化性組成物 ( Z 4 ( 以下、単に ( Z 4 ) とする場合もある ) ) の調製

20

実施例 4 で得たポリロタキサンモノマー ( A 4 ) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフォトクロミック硬化性組成物 ( Z 4 ) を調製した。

【 0 2 2 2 】

( フォトクロミック積層体の作製と評価 )

フォトクロミック硬化性組成物 ( Z 4 ) を使用した以外は、実施例 5 と同様に、積層法によりフォトクロミック積層体を得て、評価を行った。結果を表 2 に示した。

【 0 2 2 3 】

< 比較例 3 >

実施例 2 で調製したポリカプロラクトン修飾ポリロタキサン ( a 2 ) ( 比較例 1 ) をそのまま用いた以外は実施例 5 と同様にしてフォトクロミック硬化性組成物 ( z 1 ) を調製し、実施例 5 と同様に積層法によりフォトクロミック積層体を得て、評価を行った。結果を表 2 に示した。

30

【 0 2 2 4 】

< 比較例 4 >

比較例 2 で調製した前記ポリロタキサンモノマー ( a 3 ) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフォトクロミック硬化性組成物 ( z 2 ) を調製し、実施例 5 と同様に積層法によりフォトクロミック積層体を得て、評価を行った。結果を表 2 に示した。

【 0 2 2 5 】

【表 2】

表2

	(A)ポリ ロタキサン モノマー	フotクロ ミック 硬化性 組成物	発色 濃度	退色 速度	ビッカース 硬度	白濁 評価	クラック 率
実施例5	A1	Z1	0.88	47sec	5.5	3	10%
実施例6	A2	Z2	0.90	45sec	5.2	2	5%
実施例7	A3	Z3	0.86	49sec	5.6	1	5%
実施例8	A4	Z4	0.91	43sec	5.4	1	0%
比較例3	a2	z1	0.92	42sec	4.8	4	10%
比較例4	a3	z2	0.87	47sec	5.5	1	25%

10

20

以上の実施例、比較例から明らかな通り、本発明のフotクロミック硬化性組成物を重合して得られるフotクロミック積層体は、フotクロミック特性が非常に優れており、硬度が高く白濁が少なく、さらにクラック発生率も低いという特徴を有している。

## 【0226】

実施例5～8は、優れたフotクロミック特性を有しており、比較例3と比較すると白濁が少なく、比較例4と比較するとクラック発生率が低い。

30

## 【0227】

<実施例9>～<実施例14>

(A)ポリロタキサンモノマーの製造

実施例9においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量20,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合(モル%)が77%、アクリレート基で変性した側鎖分子量約500、重量平均分子量610,000となるように、  
-カプロラクトン、および2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、(A)ポリロタキサンモノマー(以下、(A5)とする場合もある)を製造した。

## 【0228】

実施例10においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量20,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合(モル%)が90%、アクリレート基で変性した側鎖分子量約500、重量平均分子量630,000となるように、  
-カプロラクトン、および2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、(A)ポリロタキサンモノマー(以下、(A6)とする場合もある)を製造した。

40

## 【0229】

実施例11においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量11,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合(モル%)が85%、アクリレート基で変性した側鎖分子量約300、重量平均分子量180,000となるように、  
-カプロラクトン、および2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外

50

は、実施例 1 と同様の操作を行い、( A ) ポリロタキサンモノマー ( 以下、( A 7 ) とする場合もある ) を製造した。

【 0 2 3 0 】

実施例 1 2 においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量 1 1 , 0 0 0 の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、メタアクリレート基の変性割合 ( モル % ) が 8 5 %、メタアクリレート基で変性した側鎖分子量約 3 0 0、重量平均分子量 1 8 0 , 0 0 となるように、  
- カプロラクトン、および 2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、( A ) ポリロタキサンモノマー ( 以下、( A 8 ) とする場合もある ) を製造した。

【 0 2 3 1 】

実施例 1 3 においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量 1 1 , 0 0 0 の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合 ( モル % ) が 8 7 %、アクリレート基で変性した側鎖分子量約 4 0 0、重量平均分子量 1 9 0 , 0 0 となるように、  
- カプロラクトン、および 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、( A ) ポリロタキサンモノマー ( 以下、( A 9 ) とする場合もある ) を製造した。

10

【 0 2 3 2 】

実施例 1 4 においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量 1 1 , 0 0 0 の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合 ( モル % ) が 8 6 %、アクリレート基で変性した側鎖分子量約 6 0 0、重量平均分子量 2 2 0 , 0 0 となるように、  
- カプロラクトン、および 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、( A ) ポリロタキサンモノマー ( 以下、( A 1 0 ) とする場合もある ) を製造した。

20

【 0 2 3 3 】

表 3 に実施例 9 ~ 1 4 で製造した ( A ) ポリロタキサンモノマーの特性をまとめた。

【 0 2 3 4 】

【表 3】

	(A)ポリ ロタキサン モノマー	軸の 分子量	環状分子	環状分子 の包接数	環状分子 の修飾度	側鎖の 分子量	重量平均 分子量	重合性基	非重合性基	変性率 (モル%)
実施例9	A5	20,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	500	610,000	アクリレート	なし	77%
実施例 10	A6	20,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	500	630,000	アクリレート	なし	90%
実施例 11	A7	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	300	180,000	アクリレート	なし	85%
実施例 12	A8	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	300	180,000	メタクリレート	なし	85%
実施例 13	A9	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	400	190,000	アクリレート	なし	87%
実施例 14	A10	11,000	$\alpha$ -シクロ デキストリン	0.25	0.5	600	220,000	アクリレート	なし	86%

表3

< 実施例 15 > ~ < 実施例 27 >

フォトクロミック硬化性組成物 (Z5) ~ (Z17) の調製、およびフォトクロミック硬化体の作製・評価

以下の各成分を表 4 に示す配合割合で混合してフォトクロミック硬化性組成物 (Z5) ~ (Z17) を準備した。

10

20

30

40

50

## 【0235】

なお、実施例15～27で得られたフォトリソミック硬化性組成物を、それぞれ、フォトリソミック硬化性組成物(Z5)～(Z17)とする。

## 【0236】

得られたフォトリソミック硬化性組成物(Z5)～(Z17)を実施例5と同様の操作を行ってフォトリソミック硬化体を作製し、実施例5と同様の方法で該フォトリソミック硬化体の評価を表5に示した。なお、表4には、実施例5～8のフォトリソミック硬化性組成物(Z1)～(Z4)の配合割合も示した。

## 【0237】

フォトリソミック硬化性組成物の調製に用いた成分は以下の通りである。

10

## 【0238】

(A)ポリロタキサンモノマー

実施例1～4で作製したポリロタキサンモノマーをそれぞれA1～A4とし、実施例9～14で作製したポリロタキサンモノマーをそれぞれA5～A10とした。

## 【0239】

(B)フォトリソミック化合物

実施例5で使用したフォトリソミック化合物を使用した。

## 【0240】

(C)重合性単量体；以下のような略号で示す。

## 【0241】

(C1)成分(2官能(メタ)アクリレートモノマー)

20

(C1-1)成分

ポリエチレングリコールジメタクリレート(平均分子量536)； PEDM-1

ポリエチレングリコールジメタクリレート(平均分子量736)； PEDM-2

ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量708)； PEDA-1

(C1-3)成分

ポリカーボネートジオールとアクリル酸との反応物(平均分子量520)； PCA

(C1-4)成分

ダイセルユーシービー社製EB4858(分子量454)； EB4858

(C2)成分((メタ)アクリレート基を分子内に3つ以上有する多官能(メタ)アクリレートモノマー)

30

(C2-1)成分

トリメチロールプロパントリメタクリレート； TMPT

テトラメチロールメタンテトラアクリレート； TMMT

(C3)成分(単官能(メタ)アクリレートモノマー)

-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン； MOPMS

グリシジルメタクリレート； GM

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(平均分子量468)； MPPEM

## 【0242】



【表4】

表4

	硬化性組成物	(A)ポリロタキサンモノマー (質量部)	(B)フォトクミック化合物 (質量部)	(C)成分		
				(C1)成分 (質量部)	(C2)成分 (質量部)	(C3)成分 (質量部)
実施例5	Z1	A1 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例6	Z2	A2 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例7	Z3	A3 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例8	Z4	A4 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例15	Z5	A5 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例16	Z6	A6 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例17	Z7	A7 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例18	Z8	A8 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例19	Z9	A9 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例20	Z10	A10 5質量部	2質量部	PEDM-2; 45質量部 PEDM-1; 7質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例21	Z11	A9 3質量部	2質量部	PEDM-2; 64質量部	TMPT; 30質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例22	Z12	A9 3質量部	2質量部	PEDM-2; 47質量部 PEDA-1; 27質量部	TMPT; 20質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例23	Z13	A9 3質量部	2質量部	PEDM-2; 47質量部 EB4858; 17質量部	TMPT; 30質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例24	Z14	A9 3質量部	2質量部	PEDM-2; 44質量部	TMPT; 50質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例25	Z15	A9 3質量部	2質量部	PEDA-1; 49質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部 MPPEM; 5質量部
実施例26	Z16	A9 3質量部	2質量部	PEDM-2; 42質量部 PCA; 12質量部	TMPT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部
実施例27	Z17	A9 3質量部	2質量部	PEDA-1; 54質量部	TMMT; 40質量部	MOPMS; 2質量部 GM; 1質量部

10

20

30

【 0 2 4 3 】

【表 5】

表5

	(A)ポリ ロタキサン モノマー	フォトクロ ミック 硬化性 組成物	発色 濃度	退色 速度	ビッカース 硬度	白濁 評価	クラック 率
実施例15	A5	Z5	0.87	48	5.4	1	5%
実施例16	A6	Z6	0.87	48	5.4	1	5%
実施例17	A7	Z7	0.88	47	5.3	1	0%
実施例18	A8	Z8	0.86	50	5.6	1	5%
実施例19	A9	Z9	0.87	47	5.4	1	5%
実施例20	A10	Z10	0.87	48	5.5	1	5%
実施例21	A9	Z11	0.93	41	4.3	1	0%
実施例22	A9	Z12	0.94	39	3.8	1	5%
実施例23	A9	Z13	0.85	50	6.2	1	0%
実施例24	A9	Z14	0.82	58	7.9	1	15%
実施例25	A9	Z15	0.90	44	4.9	1	10%
実施例26	A9	Z16	0.88	48	6.1	1	0%
実施例27	A9	Z17	0.89	44	4.4	1	0%

【符号の説明】

【 0 2 4 4 】

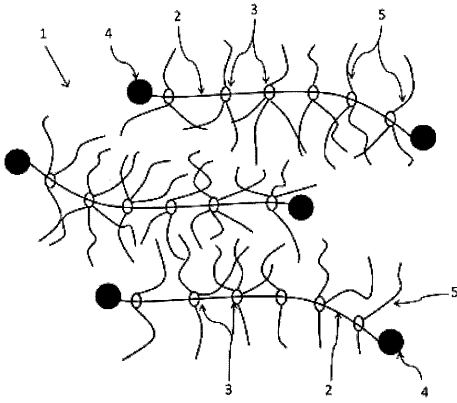
- 1 : ポリロタキサン
- 2 : 軸分子
- 3 : 環状分子
- 4 : 嵩高い末端基
- 5 : 側鎖

10

20

30

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成31年1月22日(2019.1.22)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

さらに、上記のような側鎖は、環状分子が有する官能基を利用し、この官能基を修飾することによって導入される。例えば、 $\alpha$ -シクロデキストリン環は、官能基として18個のOH基(水酸基)を有しており、このOH基を介して側鎖が導入される。即ち、1つの $\alpha$ -シクロデキストリン環に対しては最大で18個の側鎖を導入することができることとなる。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、このような環が有する全官能基数の6%以上、特に30%以上が、側鎖で修飾されていることが好ましい。なお、環状分子が有する官能基は、他成分との相溶性に影響を与える場合があり、特に、該官能基がOH基であると、他成分との相溶性に大きな影響を与える。そのため、該官能基が修飾された割合(修飾度)は、6%以上80%以下であることが好ましく、30%以上70%以下であることがより好ましい。なお、下記に詳述するが、環状分子の官能基は、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 $\alpha$ -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、その修飾度は50%となる。

## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0216

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0216】

得られたフォトリソミック積層体を試料とし、これに(株)浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100を、エアロマスフィルター(コーニング社製)を介して $20 \pm 1$ 、重合体(フォトリソミックコート層)表面でのビーム強度 $365 \text{ nm} = 2.4 \text{ mW/cm}^2$ 、 $245 \text{ nm} = 24 \mu\text{W/cm}^2$ で120秒間照射して発色させ、フォトリソミック積層体のフォトリソミック特性を測定した。各フォトリソミック特性、及びピッカーズ硬度などの膜物性を以下の方法で評価し、表2に示した。

## ・最大吸収波長(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関係する。

## ・発色濃度{(120)-(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{(120)}と光照射前の吸光度(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。

## ・退色速度[t1/2(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{(120)-(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リソミック性が優れているといえる。

## ・ピッカーズ硬度

ピッカーズ硬度は、自動計測(読取)装置付硬度計(PMT-X7A、株式会社マツザワ製)を用いて測定した。具体的には、サンプル表面に10gf、30秒でピッカーズ圧子を押し込み、圧痕からピッカーズ硬度を得た。ピッカーズ硬度は、レンズ加工の工程で傷が入るかどうかの指標となる。目安としてピッカーズ硬度が4.5を超えると傷は入りやすく、4.5以下では傷が入りやすい。

## ・白濁

成型したフォトリソミック積層体を、直交ニコル下で、白濁の評価を目視にて行った。

- 1: 製品として問題ないレベルで、白濁がない、あるいはほとんど見えない。
- 2: 製品として問題ないレベルであるが若干白濁のあるもの。
- 3: 製品として問題ないレベルであるが2よりは白濁が強いもの。
- 4: 白濁があり、製品として使用できないもの。

## ・クラック率

フォトリソミック積層体(フォトリソミック硬化体)を形成する際にフォトリソミック層にクラックが発生したものの割合を算出した。作製枚数20枚中にクラックが発生した枚数をクラックの発生割合(%)として評価した。表2に結果をまとめた。

## 【手続補正3】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0228

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0228】

実施例10においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量20,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合(モル%)が90%、アクリレート基で変性した側鎖分子量約500、重量平均分子量630,000となるように、  
- カプロラクトン、および2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、(A)ポリロタキサンモノマー(以下、(A6)とする場合もある)を製造した。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0229

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0229】

実施例11においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量11,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合(モル%)が85%、アクリレート基で変性した側鎖分子量約300、重量平均分子量180,000となるように、  
-カプロラクトン、および2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、(A)ポリロタキサンモノマー(以下、(A7)とする場合もある)を製造した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0230

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0230】

実施例12においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量11,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、メタアクリレート基の変性割合(モル%)が85%、メタアクリレート基で変性した側鎖分子量約300、重量平均分子量180,000となるように、  
-カプロラクトン、および2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、(A)ポリロタキサンモノマー(以下、(A8)とする場合もある)を製造した。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0231

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0231】

実施例13においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量11,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合(モル%)が87%、アクリレート基で変性した側鎖分子量約400、重量平均分子量190,000となるように、  
-カプロラクトン、および2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、(A)ポリロタキサンモノマー(以下、(A9)とする場合もある)を製造した。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0232

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0232】

実施例14においては、軸分子形成用のポリマーとして分子量11,000の直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、アクリレート基の変性割合(モル%)が86%、アクリレート基で変性した側鎖分子量約600、重量平均分子量220,000となるように、  
-カプロラクトン、および2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行い、(A)ポリロタキサンモノマー(以下、(A10)とする場合もある)を製造した。

## 【国際調査報告】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2017/028189
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F290/14(2006.01)i, C08B37/16(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F290/14, C08B37/16, C09K9/02, G02B1/04, G02B5/23  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-224270 A (Advanced Softmaterials Inc.), 04 December 2014 (04.12.2014), claims; examples 6 to 7 & JP 2011-46917 A & WO 2011/105532 A1 & CN 102781986 A & KR 10-2013-0008537 A	13
X	JP 2009-204725 A (Fujifilm Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraphs [0136] to [0137] & US 2009/0214871 A1 claims; paragraphs [0225] to [0226]	13
X	JP 2008-310286 A (Fujifilm Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraphs [0349] to [0359] (Family: none)	13
<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 18 October 2017 (18.10.17)		Date of mailing of the international search report 31 October 2017 (31.10.17)
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/JP2017/028189

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/068798 A1 (Tokuyama Corp.), 14 May 2015 (14.05.2015), claims; examples & US 2016/0222285 A1 claims; examples & EP 3070142 A1 & KR 10-2016-0083849 A & CN 105683334 A	1-13
A	WO 2011/125956 A1 (Tokuyama Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; examples & US 2013/0015416 A1 claims; examples & EP 2554624 A1 & CN 102812104 A & KR 10-2013-0041760 A	1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 8 1 8 9	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F290/14(2006.01)i, C08B37/16(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/23(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. C08F290/14, C08B37/16, C09K9/02, G02B1/04, G02B5/23			
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017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	
X	JP 2014-224270 A (アドバンスト・ソフトマテリアルズ株式会社) 2014.12.04, 特許請求の範囲, 実施例 6-7 & JP 2011-46917 A & WO 2011/105532 A1 & CN 102781986 A & KR 10-2013-0008537 A	13	
X	JP 2009-204725 A (富士フイルム株式会社) 2009.09.10, 特許請求 の範囲, [0136]-[0137] & US 2009/0214871 A1, 特許請求の範囲, [0225]-[0226]	13	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 18.10.2017		国際調査報告の発送日 31.10.2017	
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) 藤本 保	4 J 9 5 5 2
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 2 8 1 8 9
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-310286 A (富士フイルム株式会社) 2008.12.25, 特許請求の範囲, [0349]-[0359] (ファミリーなし)	13
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, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 3070142 A1 & KR 10-2016-0083849 A & CN 105683334 A	1-13
A	WO 2011/125956 A1 (株式会社トクヤマ) 2011.10.13, 請求の範囲, 実施例 & US 2013/0015416 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 2554624 A1 & CN 102812104 A & KR 10-2013-0041760 A	1-13

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**G 0 2 C 7/02 (2006.01) G 0 2 C 7/02**

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72) 発明者 百田 潤二  
 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

F ターム(参考) 2H006 BA01 BE02

4F100 AK25B AR00A BA02 BA10A GB71 JA07 JB12B JN00A JN28B YY00B  
 4J005 AA04 BD00 BD02 BD05  
 4J127 AA01 AA03 AA04 BB032 BB033 BB041 BB081 BB112 BB113 BB221  
 BB222 BB223 BC011 BC022 BC023 BC041 BC151 BC152 BC153 BD011  
 BD111 BD113 BD211 BD222 BD223 BD413 BE511 BE51Y BF061 BF06X  
 BF181 BF18X BF271 BF27X BF471 BF47X BF511 BF51X BF591 BF59Y  
 BG041 BG04X BG093 BG09Y BG101 BG10X BG141 BG142 BG143 BG14X  
 BG14Y BG181 BG18X BG191 BG19X BG251 BG25X BG271 BG273 BG27Y  
 CB152 CB153 CB341 CB371 CC193 CC392 DA22 DA61 FA25

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。