

9700822-1
IPQS

世界知的所有権機関

国際事務局



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09K 9/02, C08K 5/34, C08L 33/14, G02C 7/02, G03C 1/73	A1	(11) 国際公開番号 WO96/37574 (43) 国際公開日 1996年11月28日(28.11.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01385 (22) 国際出願日 1996年5月24日(24.05.96) (30) 優先権データ 特願平7/126798 1995年5月25日(25.05.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 トクヤマ(TOKUYAMA CORPORATION)[JP/JP] 〒745 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 名郷洋信(NAGOH, Hironobu)[JP/JP] 伊村智史(IMURA, Satoshi)[JP/JP] 小早川隆(KOBAYAKAWA, Takaashi)[JP/JP] 〒745 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内 Yamaguchi, (JP) (74) 代理人 弁理士 大島正孝(OHSHIMA, Masataka) 〒160 東京都新宿区四谷4丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AU, JP, SG , US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE , IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: PHOTOCROMIC CURABLE COMPOSITION (54) 発明の名称 フォトクロミック硬化性組成物 (57) Abstract A photochromic curable composition prepared by blending a monomer mixture comprising: (A) a compound having at least one epoxy group in the molecule (e.g., glycidyl methacrylate), (B) polypropylene glycol di(meth)acrylate, (C) polyethylene glycol di(meth)acrylate, and (D) a (meth)acrylate monomer and/or a styrenic monomer with (E) α -methylstyrene dimer and (F) a photochromic compound. This composition is excellent in moldability in curing and can give a product of curing excellent in the persistence of photochromism.		

(57) 要約

(A) グリシジルメタクリレート等の分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物、(B) ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート単量体、(C) ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート単量体および(D) (メタ)クリレート単量体及び/またはスチリル系単量体からなる重合性単量体に、(E) α -メチルスチレンダイマーと(F) フォトクロミック化合物を配合してなるフォトクロミック硬化性組成物。組成物を硬化させる際の成形性に優れ、フォトクロミック作用の耐久性のよい硬化体を与える。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PR	プエルトリコ
AT	オーストリア	EE	エストニア	LR	レソト	RO	ルーマニア
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LS	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	イギリス	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バハマ	GG	ガナ	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MD	モルドバ	SS	ス威士チ
BJ	ベナン	IL	イスラエル	MG	マダガスカル	TD	チャド
BR	ブラジル	IS	アイスランド	MK	マケドニア	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IT	イタリア	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	JP	日本	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	中東	KE	ケニア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CH	スイス	KZ	カザフスタン	MW	モザンビーク	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール			MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン			NE	ニジェール	US	アメリカ合衆国
CN	中国			NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CU	キューバ			NO	ノルウェー		
CZ	チェコ			NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム

DESCRIPTION

Photochromic Curable Composition

5

Technical Field

The present invention relates to a curable composition which can be suitably used for production of a photochromic cured product having excellent durability in photochromism.

10

Background Art

Photochromism is a phenomenon which has come to draw attention in the last several years, and is such a reversible reaction that a certain compound quickly changes its color when irradiated with an ultraviolet-containing light such as sunlight or a light emitted from a mercury lamp and, when the light irradiation is stopped and the compound is placed in a dark room, returns to the original color. Compounds exhibiting photochromism are called photochromic compounds, and photochromic compounds having various structures have heretofore been synthesized. These conventional photochromic compounds, however, have a problem in that they are poor durability in photochromism.

There are known novel photochromic compounds having improved durability, such as fulgide-based photochromic compounds (hereinafter referred to simply as fulgide compound), chromene-based photochromic compounds (hereinafter referred to simply as chromene compound) and the like. [See U.S. Patent Nos. 4,882,438, 4,960,678, 5,130,058 and 5,106,998; and Japanese Kokai (Laid-Open) Patent Application Nos. 2-28154, 3-11074 and 3-133988].

Also in Japanese Kokai (Laid-Open) Patent Application No. 5-306392 is proposed combination use of a compound having an epoxy group(s) as a component for further improving the durability of fulgide compound.

These photochromic compounds and the cured product obtained by polymerizing and curing a photochromic curable composition containing said photochromic compound, generally show excellent durability in photochromism. In order to use a photochromic cured product obtained by polymerizing a photochromic curable composition containing such a photochromic compound and a polymerizable monomer(s), for various applications, the photochromic curable composition must have good durability in photochromism and excellent moldability and is capable of affording a cured product superior in various properties.

In the above-mentioned Japanese Kokai (Laid-Open) Patent Application No. 5-306392 is proposed a photochromic curable composition containing a compound having an epoxy group, the above-mentioned photochromic compound and, as a polymerizable monomer, a polyethylene glycol di(meth)acrylate. This composition, when polymerized and cured, gives a photochromic cured product having excellent durability in photochromism, but has the following problems. That is, the photochromic cured product has a high water absorption and, when stored over a long period of time, causes quality change with time owing to water absorption and in consequence, its photochromism at the initial stage is instable. Moreover, since the composition has a high shrinkage after polymerization, releasing from a mold is liable to occur when such composition is cured in the mold, resulting in that it gives a defective cured product having a surface of poor appearance and a reduced yield in polymerization.

30

Disclosure of the Invention

The present inventors have continued extensive studies on a curable composition which is prepared by polymerizing a mixture of the above-mentioned photochromic compound and a polymerizable monomer(s) to produce a photochromic cured

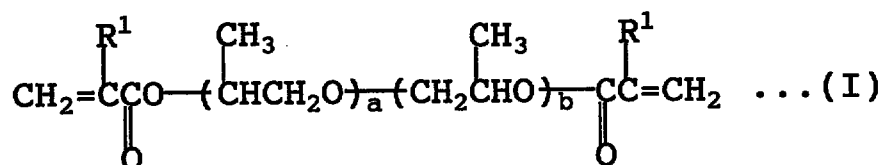
35

product typified by a photochromic lens. As a result, the present inventors have found that a photochromic curable composition having the following specific composition is superior not only in durability in photochromism but also in moldability and that a cured product from the composition has excellent physical properties. The present invention has been accomplished based on the above finding.

The present invention resides in a photochromic curable composition comprising

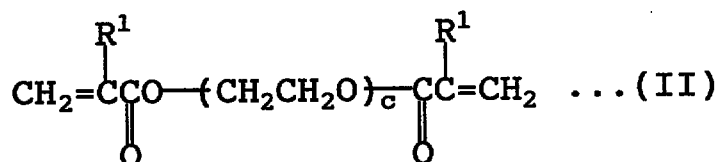
10 a polymerizable monomer composed of 0.1 to 30 parts by weight of (A) a compound having at least one epoxy group in the molecule,

30 to 70 parts by weight of (B) a polypropylene glycol di(meth)acrylate monomer represented by the following general formula (I):



(wherein R^1 is a hydrogen atom or a methyl group, and a and b are each independently a number of 0 to 7 with a proviso that $(a+b) = 2$ to 7),

20 20 to 60 parts by weight of (C) a polyethylene glycol di(meth)acrylate monomer represented by the following general formula (II):



(wherein R^1 is a hydrogen atom or a methyl group, and c is an integer of 2 to 9), and

0 to 35 parts by weight of (D) a (meth)acrylate monomer and/or a styryl monomer, the total of the components (A), (B), (C) and (D) being 100 parts by weight,

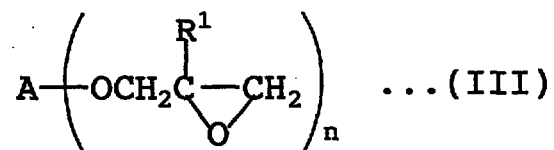
and

0.1 to 2 parts by weight, based on 100 parts by weight of the polymerizable monomer, of (E) an α -methylstyrene dimer, and

5 0.001 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the polymerizable monomer, of (F) a photochromic compound.

By containing a compound having at least one epoxy group in the molecule as the component (A) (hereinafter referred to as an epoxy compound) in the composition of the present invention, the photochromic compound as the component (F), particularly the fulgide compound, can have improved durability in photochromism in a cured product obtained from the composition of the invention.

The epoxy compound used as the component (A) in the present composition can be any known compound without limitation. It includes, for example, reaction products between epichlorohydrin and alcoholic hydroxyl group-containing compound such as mono-, di- or tri-valent alcohol or phenolic hydroxyl group-containing compound such as phenol or hydroquinone, and reaction products between epichlorohydrin and carboxylic acid such as benzoic acid or terephthalic acid. Typical epoxy compounds can be represented by the following general formula (III).



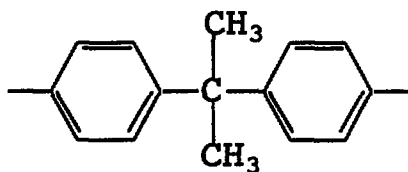
25 (wherein A is a residue of an n-valent alcoholic hydroxyl group-containing compound, a residue of an n-valent phenolic hydroxyl group-containing compound, or a residue of an n-valent carboxylic acid; R¹ is a hydrogen atom or a methyl group; and n is an integer of 1 to 4).

30 The epoxy compound of the present invention preferably has further at least one unsaturated double bond group in the molecule. When such an epoxy compound having an unsaturated

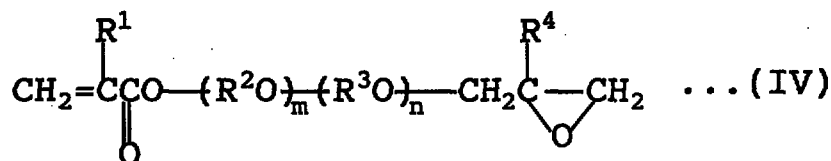
double bond group and an epoxy group is used to produce a photochromic cured product, the epoxy compound is polymerized with a polymerizable monomer to form a polymer matrix to fix the epoxy compound three-dimensionally and therefore, even though the epoxy compound is used in a large amount, it does not impair the properties of the photochromic cured product obtained.

The unsaturated double bond group includes, for example, a vinyl group, an allyl group, an acryloyl group and a methacryloyl group. An acryloyl group or a methacryloyl group is preferred to obtain a cured product of good photochromic property.

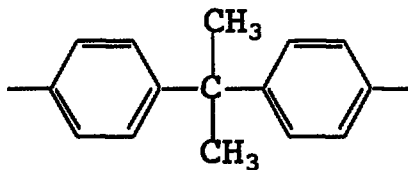
As the epoxy compound having no unsaturated double bond group, there are mentioned compounds of the above general formula (III) wherein n is 1 or 2 and A is, when n is 1, an alkyl group having 2 to 20 carbon atoms which may be substituted with a hydroxyl group(s), a group represented by $-R-(OR)_m-OH$ (in which R is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, and m is an integer of 1 to 20), a cycloalkyl group having 6 to 7 carbon atoms which may be substituted with a hydroxyl group(s), a phenyl group which may be substituted with a hydroxyl group(s), or a benzoyl group which may be substituted with a carboxyl group(s); and when n is 2, an alkylene group having 2 to 20 carbon atoms which may be substituted with a hydroxyl group(s), a group represented by $-R-(OR)_m-$ (in which R is an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, and m is an integer of 1 to 20), a cycloalkylene group having 6 to 7 carbon atoms which may be substituted with a hydroxyl group(s), a phenylene group which may be substituted with a hydroxyl group(s), a phthaloyl, isophthaloyl or terephthaloyl group which may be substituted with a hydroxyl group(s), or a group represented by the following formula:



As the epoxy compound having at least one unsaturated double bond group, there can be mentioned compounds represented by the following general formula (IV) which are
 5 typical compounds preferably used in the present invention:



(wherein R^1 and R^4 are each a hydrogen atom or a methyl group; R^2 and R^3 may be the same or different and are each an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms which may be substituted with
 10 a hydroxyl group(s), or a group represented by the following formula



and m and n are each 0 or 1).

In the above formula, the alkylene group represented by
 15 R^2 can be exemplified by methylene group, ethylene group, propylene group, butylene group, trimethylene group and tetramethylene group.

Specific examples of the epoxy compound preferably usable in the present invention are as follows.

20 Examples of the compound having, in the molecule, at least one epoxy group but no unsaturated double bond group are ethylene glycol glycidyl ether, propylene glycol glycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, butyl glycidyl ether,
 25 phenyl glycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, 1,6-hexanediol diglycidyl ether, addition

product of bisphenol A or hydrogenated bisphenol A with propylene oxide, diglycidyl terephthalate, spiroglycol diglycidyl ether and hydroquinone diglycidyl ether.

Examples of the compound having, in the molecule, at least one epoxy group and at least one unsaturated double bond group are acrylate or methacrylate compounds such as glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, β -methylglycidyl acrylate, β -methylglycidyl methacrylate, bisphenol A-monoglycidyl ether methacrylate, 4-glycidyloxybutyl methacrylate, 3-(glycidyl-2-oxyethoxy)-2-hydroxypropyl methacrylate, 3-(glycidyloxy-1-isopropyloxy)-2-hydroxypropyl acrylate, 3-(glycidyloxy-2-hydroxypropyloxy)-2-hydroxypropyl acrylate and the like.

In the present composition, the proportion of the epoxy compound used can be appropriately determined depending upon the application of the photochromic cured product, and can be selected from a wide range because the epoxy compound can exhibit its effect by use in a small amount. Generally, the effect of the present invention can be achieved by use of the epoxy compound in an amount of generally 0.1 to 30 parts by weight, preferably 0.1 to 10 parts by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer. When an epoxy compound having no unsaturated double bond group is used, it is used in an amount of preferably 0.1 to 10 parts by weight, more preferably 0.1 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer because use of too large an amount of such an epoxy compound prevents the curing of the cured product.

Incidentally, the above-mentioned polymerizable monomer refers to a compound having an epoxy group(s) or/and an unsaturated double bond(s), capable of causing radical polymerization, and the whole polymerizable monomer refers to the total amount of the components (A), (B), (C) and (D) in the curable composition of the present invention.

Therefore, the α -methylstyrene dimer as the component (E), which functions as a polymerization modulator, is not included in the polymerizable monomer. The same applies also hereinafter.

5 By containing a polypropylene glycol di(meth)acrylate monomer [the component (B)] represented by the general formula (I) in the composition of the present invention, the photochromic cured product obtained by polymerization of the composition has a reduced water absorption and a reduced
10 shrinkage after polymerization. This meritorious effect is presumed to be brought about by the side chain methyl groups in the general formula (I). A compound of the general formula (I) having methyl groups as the side chains is used because compounds having side chain groups having more carbon atoms
15 than that of methyl group are difficult to procure commercially and are expensive. When the proportion of the component (B) used in the present composition is too large, the photochromic compound as the component (F), particularly the fulgimide compound, shows reduced durability in
20 photochromism in the cured product obtained from the composition, while when the proportion of the component (B) is too small, the above-mentioned meritorious effect is difficult to obtain. Therefore, the amount of the component (B) is preferably 30 to 70 parts by weight, more preferably
25 40 to 65 parts by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer. In the general formula (I), (a+b) refers to the length of the oxypropylene chain. When the number of (a+b) is too large, the photochromic cured product formed of the resulting composition has no sufficient heat
30 resistance and hence, when heated, causes dimensional deformation, which is not preferable. When the number of (a+b) is too small, the cured product has no sufficient impact resistance. Accordingly, there is preferred a compound with (a+b) number being 2 to 7, preferably 3 or 4. The component

(B) used in the present composition can be a single compound with (a+b) number being a single number, but may also be a mixture of a plurality of compounds each having a different (a+b) number between 2 and 7. Incidentally, in the present invention, "(meth)acrylate monomer" refers to a generic name for methacrylate compound and acrylate compound.

By containing a polyethylene glycol di(meth)acrylate monomer [the component (C)] represented by the general formula (II) in the composition of the present invention, the durability in photochromism of the photochromic compound as the component (F) is not impaired even when the polypropylene glycol di(meth)acrylate monomer [the component (B)] is blended. When the proportion of the component (C) used in the present composition is too small, the durability in photochromism of the photochromic compound is declined, while when the proportion is too large, the cured product obtained by polymerization of the resulting composition has too high a water absorption and too high a shrinkage after polymerization. Therefore, the proportion of the component (C) is preferably 20 to 60 parts by weight, more preferably 25 to 50 parts by weight, most preferably 40 to 50 parts by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer. In the general formula (II), c refers to the length of oxyethylene chain. When the number of c is too large, the photochromic cured product obtained from the resulting composition has no sufficient heat resistance and hence, when heated, causes dimensional deformation, which is not preferable. When the number of c is too small, the cured product has no sufficient impact resistance. Therefore, there is preferred a compound with the number of c is 2 to 7, preferably 3 or 4. The component (C) used in the present composition can be a single compound with the number of c being a single number, but may also be a mixture of a plurality of compounds each having a different c number between 2 and 9.

In the present composition, in addition to the

components (A), (B) and (C), a (meth)acrylate monomer and/or a styryl monomer can be used as the component (D), depending upon the intended purpose of the composition. Preferred examples of these monomers include monofunctional

5 (meth)acrylate monomers such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, isobornyl (meth)acrylate, benzyl (meth)acrylate, phenyl (meth)acrylate, tribromophenyl (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, phenoxyethyl (meth)acrylate,

10 phenoxypolyethylene glycol (meth)acrylate, alkoxypropylene glycol (meth)acrylate, alkoxypropylene glycol (meth)acrylate, trifluoromethyl (meth)acrylate and the like; polyfunctional (meth)acrylate monomers such as polybutylene glycol di(meth)acrylate,

15 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, acrylate or methacrylate compound of 2,2'-bis(4-methacryloyloxyethoxyphenyl)propane, acrylate or methacrylate compound of 2,2'-bis(4-methacryloyloxy-

20 2,2'-bis(4-methacryloyloxypropoxyphenyl)propane, acrylate or methacrylate compound of 2,2'-bis(4-methacryloyloxy- polypropoxyphenyl)propane, acrylate or methacrylate compound of 2,2'-bis(3,5-dibromo-4-methacr-

25 addition product of hydrogenated bisphenol A with ethylene oxide or propylene oxide, dimethyloltricyclodecane di(meth)acrylate, dimethyloltricyclodecane polyethoxydi(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate,

30 reaction product of ethylene glycol or polyethylene glycol with glycidyl (meth)acrylate, reaction product of propylene glycol or polypropylene glycol with glycidyl (meth)acrylate, reaction product of glycidyl (meth)acrylate with addition product of bisphenol A with ethylene oxide or propylene oxide,

reaction product of glycidyl (meth)acrylate with addition product of hydrogenated bisphenol A with ethylene oxide or propylene oxide, and urethane acrylate; and styryl monomers such as styrene, chlorostyrene, α -methylstyrene, vinyl naphthalene, isopropenyl naphthalene, bromostyrene, divinylbenzene and the like.

These (meth)acrylate monomers and/or styryl monomers can be used singly or in admixture of two or more. The proportion thereof can be determined depending upon the application of the cured product obtained from the present composition. However, the preferable proportion is generally 0 to 35 parts by weight, preferably 0 to 25 parts by weight, more preferably 0 to 15 parts by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer because too large an amount impairs the effect intended by the present invention.

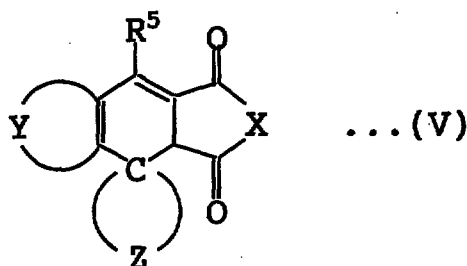
The α -methylstyrene dimer used as the component (E) in the present composition is used as a polymerization modulator in curing the composition of the invention. The chain transfer action of the α -methylstyrene dimer inhibits abrupt and violent polymerization and curing and enables moderate polymerization and curing, and consequently, the cured product rarely has polymerization strain and a higher yield in polymerization is obtained. The proportion of the component (E) used is preferably 0.1 to 2 parts by weight, more preferably 0.5 to 1 part by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer because, when the proportion is too large, the photochromic compound [the component (F)] shows reduced durability in photochromism in the cured product obtained from the resulting composition.

As the photochromic compound as the component (F) used in the present composition, any compound showing photochromism may be used without restriction. For example, photochromic compounds such as fulgide compounds, chromene

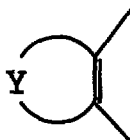


compounds, spirooxazine compounds and the like are well known, and these photochromic compounds can be used in the present invention. As the fulgide compounds and chromene compounds, there can be preferably used those compounds disclosed in,
 5 for example, U.S. Patent Nos. 4,882,438, 4,960,678, 5,130,058 and 5,106,998.

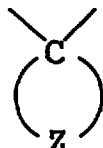
In the present composition, a fulgide compound can be used preferably because fulgide compounds, as compared with other photochromic compounds, are particularly high in
 10 photochromism durability improvement intended by the present invention. The fulgide compounds suitably used in the present invention can be represented by the following general formula (V):



15 [wherein the group represented by the following formula



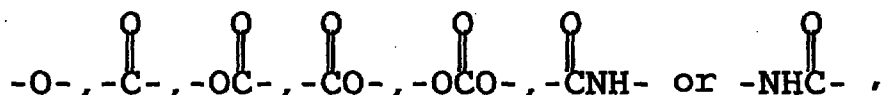
is a substituted or unsubstituted bivalent aromatic hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group; R⁵ is an alkyl group, an aryl
 20 group, or a monovalent heterocyclic group; the group represented by the following formula:



is a norbornylidene group or an adamantylidene group; and X is an oxygen atom, a group represented by >N-R⁶, a group
 25 represented by >N-A₁-B₁-(A₂)-(B₂)-R⁷, a group represented by

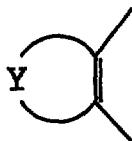
THIS SHEET HAS BEEN
 REPLACED

>N-A₃-A₄ or a group represented by >N-A₃-R⁸ (in which R⁶ is a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group; A₁, A₂ and A₃ may be the same or different and are each an alkylene group, an alkylidene group, a cycloalkylene group or an
 5 alkylcycloalkan-diyl group; B₁ and B₂ may be the same or different and are each a group represented by the following group:



and m and n are each independently 0 or 1 with a proviso that
 10 when m is 0, n is 0; R⁷ is an alkyl group, a naphthyl group or a naphthylalkyl group; A₄ is a naphthyl group; and R⁸ is a halogen atom, a cyano group or a nitro group)].

In the general formula (V), the bivalent aromatic hydrocarbon group represented by the following formula:



15

includes, for example, bivalent groups derived from a benzene ring or from a fused ring of 2 or 3 benzene rings. The bivalent unsaturated heterocyclic ring includes, for example, bivalent groups derived from a 5- to 7-membered ring
 20 containing 1 to 2 oxygen, nitrogen or sulfur atoms as the ring-forming atom(s), or from a fused ring of the above 5- to 7-membered ring and a benzene ring. Specific examples of the bivalent aromatic hydrocarbon group are groups of 6 to 14 carbon atoms derived from benzene ring, naphthalene ring, phenanthrene ring, anthracene ring or the like. Specific
 25 examples of the bivalent unsaturated heterocyclic group are groups of 4 to 9 carbon atoms derived from furan ring, benzofuran ring, pyridine ring, quinoline ring, isoquinoline ring, pyrrole ring, thiophene ring, thiophene ring,
 30 benzothiophene ring or the like.

The substituents for the above are not particularly

restricted and can be exemplified by halogen atoms such as chlorine, bromine, iodine and the like; alkyl groups of 1 to 4 carbon atoms such as methyl group, ethyl group and the like; alkoxy groups of 1 to 4 carbon atoms such as methoxy group, ethoxy group and the like; aryl groups of 6 to 10 carbon atoms such as phenyl group, tolyl group, xylyl group and the like; alkoxyaryl groups of 7 to 14 carbon atoms (aryl groups of 6 to 10 carbon atoms each substituted with an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms); amino group; nitro group; and cyano group.

In the general formula (V), the alkyl group, aryl group and heterocyclic group represented by R^5 include the above-mentioned alkyl groups of 1 to 4 carbon atoms, the above-mentioned aryl groups of 6 to 10 carbon atoms, and monovalent groups each derived from a 5- to 7-membered ring containing 1-2 oxygen, nitrogen or sulfur atoms as the ring-forming atom(s), or from a fused ring of the above 5- to 7-membered ring and a benzene ring.

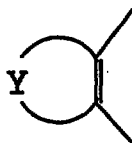
In the general formula (V), the alkyl group and aryl group represented by R^6 are the same groups as mentioned with respect to R^5 . The alkylene group represented by A_1 , A_2 and A_3 is preferably a group having 1 to 4 carbon atoms such as methylene group, ethylene group, propylene group, trimethylene group, tetramethylene group or the like; the alkylidene group is preferably a group having 2 to 4 carbon atoms such as ethylidene group, propylidene group, isopropylidene group or the like; the cycloalkylene group is preferably, for example, a cyclohexylene group; and the alkylcycloalkan-diyl group is preferably, for example, a dimethylcyclohexan-diyl group.

In the general formula (V), the alkyl group represented by R^7 is the same group as mentioned with respect to R^5 ; and the naphthylalkyl group is preferably a group having 11 to 14 carbon atoms such as naphthylmethyl group, naphthylethyl group or the like.

Of the fulgide compounds represented by the general formula (V), there is preferred, in view of the durability in photochromism, etc., a compound of general formula (V) in which R^5 is an alkyl group; X is $>N-R$ [R is a cyanoalkyl group having 1 to 4 carbon atoms, a nitroalkyl group having 1 to 4 carbon atoms or an alkoxycarbonylalkyl group having 3 to 9 carbon atoms (containing an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms and an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms); the group represented by the following formula:



is an adamantylidene group; and the group represented by the following formula:

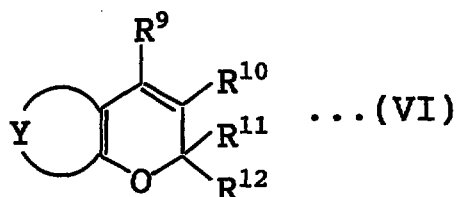


is a heterocyclic group which may be substituted with an aryl group having 6 to 10 carbon atoms or an alkoxyaryl group having 7 to 14 carbon atoms (an aryl group having 6 to 10 carbon atoms substituted with an alkoxy group having 1 to 4 carbon atoms), particularly a group derived from a thiophene ring.

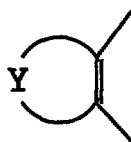
When a photochromic compound is used for a spectacle lens, color such as gray, brown or the like is preferably chosen. Such a color is not achieved with a single photochromic compound, and two or more photochromic compounds are used in combination. The fulgide compounds generally develop an orange to blue color, and accordingly, by blending a chromene compound which develops a yellow to orange color, a neutral color such as gray, brown or the like can be obtained. Since the fulgide compounds, however, are inferior in durability in photochromism as compared with chromene compounds, there have been a problem that the fulgide compound change the colors with the lapse of time and as a result, the color of

a fulgide compound-chromene compound mixture changes with time as well. According to the present invention, however, the change of color with time can be lessened by improving the photochromism durability of fulgide compound and bringing
 5 it close to that of chromene compound.

The chromene compound suitably used in combination with the fulgide compound to obtain a neutral color, can be represented by the following general formula (VI):



10 (wherein R^9 , R^{10} , R^{11} and R^{12} may be the same or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a substituted amino group or a saturated heterocyclic group and R^{11} and R^{12} may form a ring together; and the group represented by the following formula:

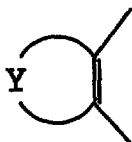


15 is a bivalent aromatic hydrocarbon group or a bivalent unsaturated heterocyclic group).

In the general formula (VI), the alkyl group and aryl group represented by R^9 , R^{10} , R^{11} and R^{12} can be the same alkyl
 20 groups and aryl groups as mentioned with respect to the general formula (V); the substituted amino group includes amino groups in which at least one of the hydrogen atoms is substituted with the above-mentioned alkyl group(s) or aryl group(s); the saturated heterocyclic group includes
 25 monovalent groups each derived from a 5- to 6-membered ring containing, as a ring-forming atom(s), 1 or 2 nitrogen, oxygen or sulfur atoms, such as pyrrolidine ring, imidazolidine ring, piperidine ring, piperazine ring, morpholine ring or the like.

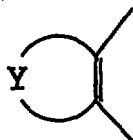
In the general formula (VI), the ring which R^{11} and R^{12} form together includes a norbornylidene group, a bicyclo[3.3.1]9-nonylidene group, etc.

In the formula (VI), the bivalent aromatic hydrocarbon group or bivalent unsaturated heterocyclic group represented by the following formula:



are the same groups as mentioned with respect to the general formula (V). The substituents of these groups are not particularly restricted and can be exemplified by halogen atoms such as chlorine, bromine, iodine and the like; alkyl groups of 1 to 20 carbon atoms such as methyl group, ethyl group and the like; alkoxy groups of 1 to 20 carbon atoms such as methoxy group, ethoxy group and the like; aryl groups of 6 to 10 carbon atoms such as phenyl group, tolyl group, xylyl group and the like; amino group; nitro group; and cyano group.

Particularly suitable as the chromene compound is a compound of general formula (VI) in which R^9 and R^{10} are each a hydrogen atom; R^{11} and R^{12} may be the same or different and are each an alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, or may together form a bicyclo[3.3.1]9-nonylidene group or a norbornylidene group; and the group represented by the following formula



is a group derived from a naphthalene ring which may be substituted with an alkyl group(s) of 1 to 20 carbon atoms or an alkoxy group(s) of 1 to 20 carbon atoms.

Specific examples of the fulgide compound and chromene compound, which can be suitably used in the present invention, are as follows.



Fulgide compounds:

- (1) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methyl-2-phenylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- 5 (2) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-2-(p-methoxyphenyl)-4-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- (3) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo-
- 10 [3.3.1.1]decane)
- (4) 6,7-dihydro-N-methoxycarbonylmethyl-4-methyl-2-phenylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- (5) 6,7-dihydro-4-methyl-2-(p-methylphenyl)-N-
- 15 nitromethylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- (6) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-cyclopropyl-3-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- 20 (7) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-cyclopropyl-spiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]-decane)

Chromene compounds:

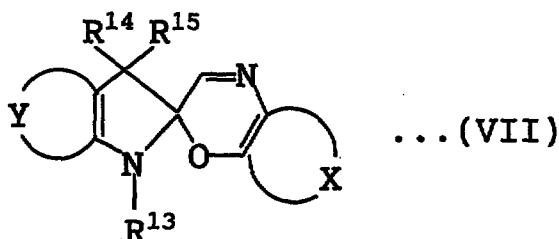
- (1) spiro[norbornane-2,2'-[2H]benzo[h]chromene]
- 25 (2) spiro[bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-[2H]benzo[f]chromene]
- (3) 7'-methoxyspiro[bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-[2H]benzo[f]chromene]
- (4) 7'-methoxyspiro[norbornane-2,2'-[2H]benzo[f]chromene]
- (5) 2,2-dimethyl-7-octoxy[2H]benzo[h]chromene.

30 Besides the fulgide compound and the chromene compound, there may be used a spirooxazine compound (hereinafter abbreviated to an oxazine compound). The oxazine compound may be any known compound having a spirooxazine skeleton and showing a photochromic property. A spirooxazine compound

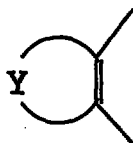
35 represented by the following general formula (VII) can be used

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

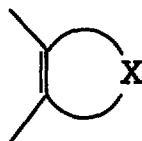
suitably.



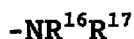
In the above general formula (VII), R^{13} , R^{14} and R^{15} may be the same or different and are each an alkyl group, a cycloalkyl group, a cycloaralkyl group, an alkoxy group, an alkylenedioxyalkyl group, an alkoxy carbonyl group, an alkoxy carbonylalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, an aryloxy group, an alkylenethioalkyl group, an acyl group, an acyloxy group or an amino group, R^{14} and R^{15} may together form a ring, and R^{13} , R^{14} and R^{15} may each have a substituent(s). The substituent(s) includes (include), besides the above-mentioned groups, halogen atom, nitro group, cyano group, heterocyclic group, etc. The group represented by



is a substituted or unsubstituted bivalent aromatic hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group. The group represented by



is a substituted or unsubstituted bivalent aromatic hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group. Specific examples of these groups are the same groups as those mentioned above with respect to the general formula (V). The substituents can be the same groups as mentioned above with respect to R^{13} , R^{14} and R^{15} . In particular, a group represented by





(wherein R^{16} and R^{17} are each an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group or the like, each of which may be substituted; and R^{16} and R^{17} may be bonded and cyclized with each other to form a nitrogen-containing heterocyclic ring) is preferable from the standpoint of high density of its developed color in the initial photochromic performance.

Specific examples of the oxazine compound, preferably usable in the present invention are as follows.

- (1) 1'-Methoxycarbonylmethyl-8"-methoxy-6"-(4-methylpiperazino)dispiro(cyclohexane-1,3'-(3H)indole-2'-(1'H),3"-(3H)naphtho(3,2-a)(1,4)oxazine)
- (2) 6'-Fluoro-1',5'-dimethyl-6"-morpholinodispiro(cyclohexane-1,3'-(3H)indole-2'-(1'H),3"-(3H)naphtho(3,2-a)(1,4)oxazine)
- (3) 6'-Fluoro-5'-methyl-1'-isobutyl-6"-morpholinodispiro(cyclohexane-1,3'-(3H)indole-2'-(1'H),3"-(3H)naphtho(3,2a)(1,4)oxazine)

In the present invention, even when the amount of the photochromic compound [the component (F)] is small, the durability in photochromism of the photochromic compound is not impaired owing to the contribution of the epoxy compound [the component (A)] and the polyethylene glycol di(meth)acrylate monomer [the component (C)]. However, when the amount of the photochromic compound is too large, the compound causes condensation, resulting in large reduction in the durability. Therefore, the photochromic compound is used in an amount of preferably 0.001 to 10 parts by weight, more preferably 0.01 to 5 parts by weight, particularly preferably 0.01 to 1 part by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer. In this range, the best photochromic performance is obtained.

In the photochromic curable composition of the present invention, there can be further contained, if required, various stabilizers and additives such as a mold-releasing agent, ultraviolet absorber, infrared absorber, ultraviolet

stabilizer, antioxidant, coloring inhibitor, antistatic agent, fluorescent dye, dye, pigment, odorant and the like.

In the photochromic composition of the present invention, addition of an ultraviolet stabilizer is preferred because
5 the durability of the photochromic compound used in the composition can be further improved thereby. Since a fulgide compound shows particularly large improvement in the durability when an ultraviolet stabilizer is added thereto, use of an ultraviolet stabilizer in the present composition
10 containing a combination of a fulgide compound and a chromene compound as described above can favorably prevent the change with time, of the neutral color developed by these compounds.

As the ultraviolet stabilizer, there can be preferably used a hindered amine light stabilizer, a hindered phenol
15 light stabilizer, a sulfur-based antioxidant.

The amount of the ultraviolet stabilizer used is not particularly restricted, but a preferable amount is generally 0.001 to 10 parts by weight, preferably 0.01 to 1 part by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer.

20 When the fulgide compound and the chromene compound are used in combination, the change with time of the mixed color developed by these two photochromic compounds can be suppressed by addition of a phosphorous acid ester. Therefore, combination use of an ultraviolet stabilizer and
25 a phosphorous acid ester in a system using both the fulgide compound and the chromene compound is most preferable in the present invention. The amount of the phosphorous acid ester used is preferably 0.001 to 10 parts by weight, more preferably 0.01 to 1 part by weight, per 100 parts by weight
30 of the whole polymerizable monomer.

When an infrared absorber is used in the present composition, there can be obtained a photochromic cured product having not only photochromism but also infrared absorptivity. There can be used, as the infrared absorber,
35 a polymethine compound, a diimmonium compound, a cyanine



compound, an anthraquinone compound and an aluminum compound. A diimmonium compound is preferred because it has a large molecular absorptivity coefficient and can show an effect in a small amount.

5 The amount of the infrared absorber used is preferably 0.0001 to 1 part by weight, more preferably 0.001 to 0.01 part by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer.

10 The polymerization process for obtaining a cured product from the photochromic curable composition of the present invention is not particularly restricted, and a known radical polymerization process can be used. The polymerization can be initiated by the use of a radical polymerization initiator such as peroxide, azo compound or the like, or by the
15 application of ultraviolet light, α -ray, β -ray, γ -ray or the like, or by the combination use of the above two means. In a typical polymerization process, cast polymerization can be employed; that is, the photochromic curable composition of the present invention containing a radical polymerization
20 initiator is poured into a mold held by an elastomer gasket or spacer, the mold is placed in an air furnace to give rise to oxidation of the composition, and then the resulting material is taken out.

25 The radical polymerization initiator is not particularly restricted and can be a known radical polymerization initiator. Typical examples thereof are diacyl peroxides such as benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, acetyl peroxide and the like; peroxy esters such as t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-
30 butyl peroxyneodecanoate, cumyl peroxyneodecanoate, t-butyl peroxybenzoate and the like; percarbonates such as diisopropyl peroxydicarbonate, di-sec-butyl peroxydicarbonate and the like; and azo compounds such as azobisisobutyronitrile and the like.

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

The amount of the radical polymerization initiator used varies depending upon the polymerization conditions employed, the kinds of initiator used and the composition of monomers used, and cannot be specified generally. However, the
5 suitable amount is generally 0.001 to 10 parts by weight, preferably 0.01 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer.

Of the polymerization conditions, the polymerization temperature, in particular, exerts an influence on the
10 properties of the photochromic cured product obtained. The temperature condition varies depending upon the kind and amount of initiator used and the kinds of monomers used, and cannot be specified generally. However, it is generally preferred to conduct so-called tapered type two-step
15 polymerization wherein polymerization is initiated at a relatively low temperature, the temperature is increased gradually and, upon the completion of polymerization, curing is conducted at a high temperature. The polymerization time also varies depending upon various factors similarly to the
20 polymerization temperature. Therefore, it is preferred to determine, in advance, an optimum polymerization time to meet the conditions, while it is preferable that the conditions are selected so as to complete the polymerization generally in 2 to 40 hours.

25 The photochromic cured product obtained as above can be subjected to the following treatments, depending upon the application. That is, to the cured product can be applied processings and secondary treatments such as dyeing by the use of a dye such as disperse dye or the like; treatment by
30 a silane coupling agent or a hard-coat agent containing, as the main component, a sol of silicon, zirconium, antimony, aluminum, tin, tungsten or the like; an anti-reflection treatment by formation of a thin film of a metal oxide (e.g. SiO_2 , TiO_2 or ZrO_2) by vapor deposition, or an antistatic
35 treatment by coating of a thin film of an organic polymer;;

and so forth.

The cured product obtained by polymerizing the photochromic curable composition of the present invention is superior not only in durability in photochromism but also in moldability and, when stored over a long period of time, can retain its initial photochromism. Further, it is possible to obtain the photochromic cured product superior in transparency, surface hardness, solvent resistance, heat resistance, impact resistance, coatability and dyeability.

Therefore, the cured product obtained by polymerizing the photochromic curable composition of the present invention is useful as an organic glass having photochromism and can be suitably used in applications such as photochromic lens and the like.

15

Examples

The present invention is hereinafter described specifically by way of Examples. However, the present invention is not restricted to these Examples.

In the following Examples, the following compounds were used as the components (A) to (F) and the component (G) (ultraviolet stabilizer).

(A) Epoxy compounds

GMA: Glycidyl methacrylate

25 MGA: β -methylglycidyl acrylate

BPMGMA: Bisphenol A monoglycidyl ether methacrylate

EGGE: Ethylene glycol glycidyl ether

(B) Polypropylene glycol di(meth)acrylates

3PG: Tripropylene glycol dimethacrylate

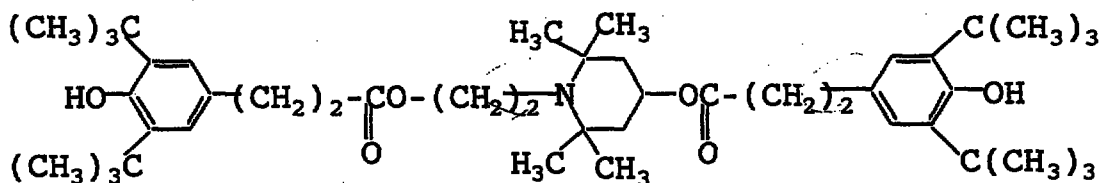
30 4PG: Tetrapropylene glycol dimethacrylate (a monomer mixture of polypropylene glycol dimethacrylate having four (on an average) moles of oxypropylene chains

(C) Polyethylene glycol di(meth)acrylates



- 3G: Triethylene glycol dimethacrylate
4G: Tetraethylene glycol dimethacrylate (a monomer mixture of polyethylene glycol dimethacrylates, having four (on an average) moles of oxyethylene chains
- 5 (D) (Meth)acrylate monomers and styryl monomers
MMA: Methyl methacrylate
MS: α -Methylstyrene
BzMA: Benzyl methacrylate
10 HEMA: 2-Hydroxyethyl methacrylate
- (E) α -Methylstyrene dimer
(F) Photochromic compounds
[Fulgide compounds]
f1: N-Cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methyl-2-phenylspiro(5,6-
15 benzo[b]thiophenedicarboxiimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
f2: N-Cyanomethyl-6,7-dihydro-2-(p-methoxyphenyl)-4-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxiimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
20 f3: N-Cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxiimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
[Chromene compounds]
c1: Spiro(norbornane-2,2'-[2H]benzo[h]chromene)
25 c2: Spiro(bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-[2H]benzo[h]chromene)
c3: 7'-Methoxyspiro(bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-[2H]benzo[h]chromene)
[Spirooxazine compound]
s1: 6'-Fluoro-1',5'-dimethyl-6"-morpholinodispiro(cyclo
30 hexane-1,3'-[3H]indole-2'-[1'H],3"-[3H]naphtho[3,2-a][1,4]oxazine)
(G) Ultraviolet stabilizers
LS-2626: Sanol LS-2626 (trade name, a product of Sankyo Co., Ltd.)

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



LA-63A: LA-63A (trade name, a product of Asahi Denka Kogyo K.K.); a condensation product between 1,2,3,4-

5 butanetetracarboxylic acid, 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidinol and $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetramethyl-3,9-(2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane)diethanol

HBP: HBP (trade name, a product of Johoku Chemical Co., Ltd.); hydrogenated bisphenol A phosphite polymer.

10

Examples 1-14 and Comparative Examples 1-3

One part by weight of t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate as a radical polymerization initiator was added to each curable composition comprising components (A) to (F) and
 15 ultraviolet stabilizers as component (G), shown in Table 1, followed by sufficient mixing. The resulting mixture was poured into a mold constituted by a glass sheet and a gasket composed of an ethylene-vinyl acetate copolymer, and cast polymerization was conducted. In the polymerization, an air
 20 oven was used; temperature inside of the oven was elevated gradually over 18 hours from 30°C to 90°C, and 90°C was maintained for 2 hours. After the completion of polymerization, the mold was taken out of the air oven and allowed to cool. Then, a cured product was taken out of the
 25 glass mold.

Each photochromic cured product obtained above was measured for photochromic property, physical properties and yield in polymerization by the following methods, and the results are shown in Table 2.

30 (1) Developed color and density of developed color

Each photochromic cured product obtained above (thickness: 2 mm) was irradiated with a beam emitted from a

5 xenon lamp [L-2480 (300 W) SHL-100, a product of Hamamatsu Photonics Co., Ltd] via Aero Mass Filter (a product of Corning Co., Ltd.) at $20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ with beam intensities of 2.4 mW/cm^2 (at 365 nm) and $24\text{ }\mu\text{W/cm}^2$ (at 245 nm) on the surface of the cured product for 120 seconds, to give rise to color development. The developed color was examined visually. Also, $[\varepsilon(120\text{ sec.}) - \varepsilon(0\text{ sec.})]$ was determined and used as the density of developed color of the cured product. Incidentally, $\varepsilon(120\text{ sec.})$ is the absorbance of the photochromic cured product at its maximum absorption wavelength when the cured product was irradiated for 120 seconds under the above conditions to give rise to color development; and $\varepsilon(0\text{ sec.})$ is the absorbance of the photochromic cured product before irradiation at the same wavelength.

15 (2) Durability

Fatigue life was measured by the use of a xenon fadeometer (FAC-25AX-HC, a product of Suga Shikenki K.K.). Fatigue life was expressed by a time ($T_{1/2}$) required for the absorbance at the maximum absorption wavelength due to a photochromic compound, of a cured product reaching 1/2 of the initial (T_0) absorbance. Herein, the absorbances at T_0 and $T_{1/2}$ are each a value obtained by subtracting the absorbance of the cured product before irradiation at the maximum absorption wavelength.

25 (3) Light transmittance

Light transmittance was measured at 500 nm by the use of a spectrophotometer (220A, a product of Hitachi, Ltd.).

(4) Surface hardness

30 A L-scale value was measured on a cured product having a thickness of 2 mm, by the use of a Rockwell hardness tester.

(5) Saturation water absorption

A disc-shaped cured product having a thickness of 2 mm was immersed in a hot water of 50°C , and when the cured product

had its saturation water absorption, the weight increase of the cured product was measured. The saturation water absorption of the cured product was calculated from the weight increase.

- 5 (6) Change in developed color density by water absorption, of cured product

The change in developed color density by water absorption, of a photochromic cured product was measured by the following method as the acceleration test under severe
 10 conditions which are simulated the long-term storage of the photochromic cured product. A cured product (thickness: 2 mm) right after completion of the polymerization was measured for developed color density (initial) according to the method (1) mentioned above. Then, the cured product was immersed in
 15 a hot water of 50°C without exposing a light and, when reached at its saturation water absorption, it was measured for developed color density (after water absorption). The change (%) in developed color density was calculated using the following equation.

20
$$\text{Change (\%)} = \frac{[\text{developed color density (after water absorption)} - \text{developed color density (initial)}]}{[\text{developed color density (initial)}]} * 100$$

- (7) Shrinkage after polymerization

25 Calculated from the specific gravity of a photochromic curable composition and the specific gravity of a cured product obtained from the composition.

- (8) Yield in polymerization

There were prepared circular lenses of cured product
 30 having a diameter of 70 mm, a central thickness of 2 mm and a peripheral thickness of 10 mm. At this time, the yield was rated according to the following criterion.

○: All of the 10 cured products caused no polymerization releasing and had a good surface

condition.

△: 5 to 9 of the 10 cured products caused no polymerization releasing.

×: Less than 5 of the 10 cured products caused no
5 polymerization releasing.

(9) Falling ball test

Steel balls each having a different weight were dropped
on the center of each of 10 lenses each having a central
thickness of 2 mm, from a height of 127 cm, to allow each lens
10 to have damage or a crack(s). The weights of the steel balls
which caused damage or a crack(s), were averaged on the 10
lenses.

Table 1

No.	Mixing ratio of photochromic composition (parts by weight)						
	(A) Epoxy compound	(B) Polypropylene glycol di(meth)acrylate	(C) Polyethylene glycol di(meth)acrylate	(D) (Meth)acrylate or styryl-based monomer	(E) α -Methylstyrene dimer	(F) Photochromic compound	(G) Ultra-violet stabilizer
Ex. 1	GMA:1	4PG:50	3G:49	-	1	f2:0.12	-
Ex. 2	GMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f2:0.12	-
Ex. 3	MGA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f2:0.12	-
Ex. 4	BPMGMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f2:0.12	-
Ex. 5	EGGE:5	3PG:50	4G:45	-	1	f2:0.12	-
Ex. 6	GMA:10	3PG:61	4G:25	MS:4	1	f2:0.12	-
Ex. 7	GMA:10	3PG:40	4G:40	MS:10	1	f2:0.12	-
Ex. 8	GMA:10	3PG:45	4G:40	MMA:5	1	f2:0.12	-
Ex. 9	GMA:10	3PG:45	4G:40	BzMA:5	1	f2:0.12	-
Ex. 10	GMA:10	4PG:63	3G:25	HEMA:2	1	f2:0.12	-

Ex. : Example

Comp. Ex. : Comparative Example

(to be continued)

Table 1 (continued)

No.	Mixing ratio of photochromic composition (parts by weight)						
	(A) Epoxy compound	(B) Polypropylene glycol di(meth)acrylate	(C) Polyethylene glycol di(meth)acrylate	(D) (Meth)acrylate or styryl-based monomer	(E) α -Methylstyrene dimer	(F) Photochromic compound	(G) Ultraviolet stabilizer
Ex. 11	GMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f1:0.06 f3:0.06 c1:0.065	LS-2626:0.1 LA-63A:0.2 HBP:0.5
Ex. 12	GMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f2:0.06 f3:0.06 c2:0.06 c3:0.01	LS-2626:0.1 LA-63A:0.2 HBP:0.5
Ex. 13	GMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f3:0.12 c2:0.045	LS-2626:0.1 LA-63A:0.2 HBP:0.5
Ex. 14	GMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f3:0.13 c2:0.045 s1:0.03	-
Comp. Ex. 1	-	4PG:50	3G:50	-	1	f2:0.12	-
Comp. Ex. 2	GMA:10	3PG:90	-	-	1	f2:0.12	-
Comp. Ex. 3	GMA:10	-	3G:45, 4G:45	-	1	f2:0.12	-

Ex. : Example

Comp. Ex. : Comparative Example

Table 2

No.	Developed color	Density of developed color	T _{1/2} (hours)	Light transmittance (%)	Surface hardness	Saturation water absorption (%)	Change in developed color density by water absorption of cured material (%)	Shrinkage after polymerization (%)	Yield in polymerization	Falling ball test (g)
Ex. 1	Red purple	1.0	230	92	94	2.7	5	11	○	80
Ex. 2	Red purple	1.0	255	92	94	2.9	5	11	○	81
Ex. 3	Red purple	1.0	245	92	92	2.7	5	11	○	78
Ex. 4	Red purple	1.0	260	92	92	2.6	5	11	○	85
Ex. 5	Red purple	1.0	225	92	90	3.0	6	11	○	80
Ex. 6	Red purple	1.0	230	92	97	2.1	3	11	○	60
Ex. 7	Red purple	1.0	243	91	93	2.5	4	11	○	75
Ex. 8	Red purple	0.9	270	92	95	2.6	4	11	○	77
Ex. 9	Red purple	0.9	262	92	93	2.6	4	11	○	75
Ex. 10	Red purple	1.0	258	92	90	2.1	4	11	○	74

Ex. : Example

Comp. Ex. Ex. 1: Comparative Example

(to be continued)

Table 2 (continued)

No.	Developed color	Density of developed color	T _{1/2} (hours)	Light transmittance (%)	Surface hardness	Saturation water absorption (%)	Change in developed color density by water absorption of cured material (%)	Shrinkage during polymerization (%)	Yield of curing	Falling ball test (g)
Ex. 11	Brown	0.8	253	92	94	2.9	5	11	○	82
Ex. 12	Brown	0.8	250	92	94	2.9	5	11	○	78
Ex. 13	Gray	0.8	248	92	94	2.9	5	11	○	80
Ex. 14	Gray	0.8	300	91	94	2.9	5	11	○	80
Comp. Ex. 1	Red purple	1.0	88	92	94	2.8	5	11	△	77
Comp. Ex. 2	Red purple	1.0	120	92	99	1.8	2	10	○	35
Comp. Ex. 3	Red purple	1.0	250	92	95	4.5	13	13	×	70

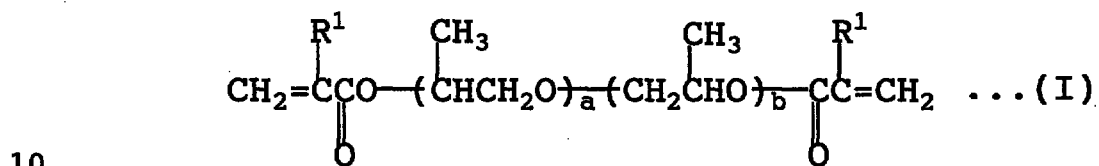
Ex. : Example

Comp. Ex.: Comparative Example

Claims

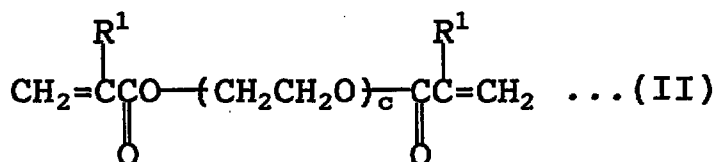
1. A photochromic curable composition comprising
a polymerizable monomer composed of 0.1 to 30 parts by
weight of (A) a compound having at least one epoxy group in
the molecule,

30 to 70 parts by weight of (B) a polypropylene glycol di(meth)acrylate monomer represented by the following general formula (I):



[wherein R^1 is a hydrogen atom or a methyl group, and a and b are each independently a number of 0 to 7 with a proviso that $(a+b) = 2$ to 7],

- 20 to 60 parts by weight of (C) a polyethylene glycol di(meth)acrylate monomer represented by the following general formula (II):



(wherein R^1 is a hydrogen atom or a methyl group, and c is an integer of 2 to 9), and

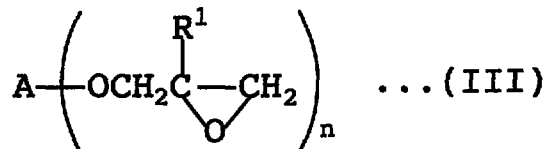
- 0 to 35 parts by weight of (D) a (meth)acrylate monomer and/or a styryl monomer,
the total of the components (A), (B), (C) and (D) being 100 parts by weight,
and

- 0.1 to 2 parts by weight, based on 100 parts by weight of the polymerizable monomer, of (E) an α -methylstyrene dimer, and

0.001 to 10 parts by weight, based on 100 parts by weight of the polymerizable monomer, of (F) a photochromic compound.

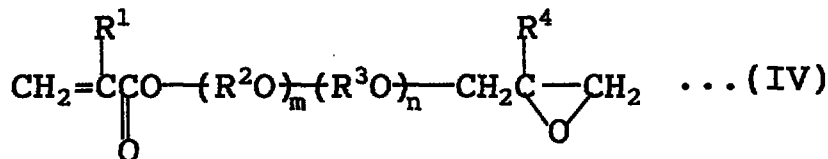


2. A curable composition according to Claim 1, wherein the compound having at least one epoxy group in the molecule is a compound represented by the following formula (III):

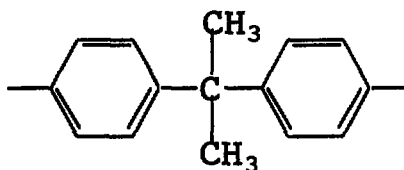


5 (wherein A is a residue of an n-valent alcoholic hydroxyl group-containing compound, a residue of an n-valent phenolic hydroxyl group-containing compound, or an n-valent carboxylic acid residue; R¹ is a hydrogen atom or a methyl group; and n is an integer of 1 to 4).

10 3. A curable composition Claim 1, wherein the compound having at least one epoxy group in the molecule is a compound represented by the following formula (IV):



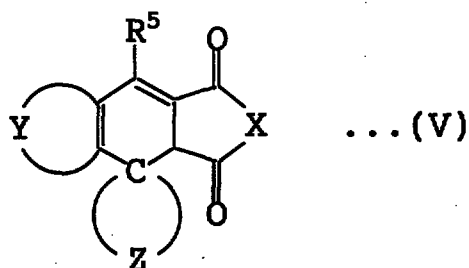
15 (wherein R¹ and R⁴ are each a hydrogen atom or a methyl group; R² and R³ may be the same or different and are each an alkylene group having 1 to 4 carbon atoms which may be substituted with a hydroxyl group(s), or a group represented by the following formula



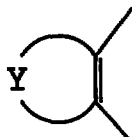
20 and m and n are each 0 or 1).

4. A curable composition according to Claim 1, wherein the photochromic compound is a fulgide compound represented by the following general formula (V):



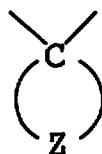


[wherein the group represented by the following formula

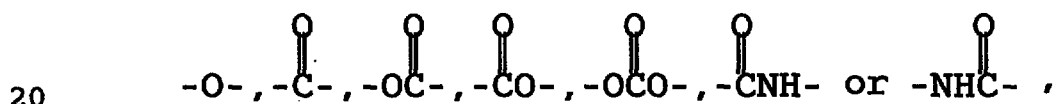


is a substituted or unsubstituted bivalent aromatic

- 5 hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group; R^5 is an alkyl group, an aryl group or a monovalent heterocyclic group; the group represented by the following formula:



- 10 is a norbornylidene group or an adamantylidene group; and X is an oxygen atom, a group represented by $>N-R^6$, a group represented by $>N-A_1-B_1-(A_2)-(B_2)-R^7$, a group represented by $>N-A_3-A_4$ or a group represented by $>N-A_3-R^8$ (R^6 is a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group; A_1 , A_2 and A_3 may be
- 15 the same or different and are each an alkylene group, an alkylidene group, a cycloalkylene group or an alkylcycloalkan-diyl group; B_1 and B_2 may be the same or different and are each a group represented by the following group:

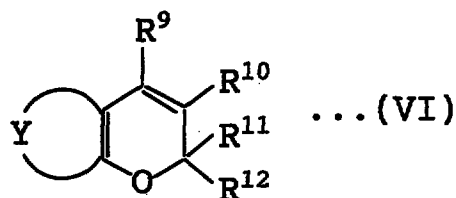


m and n are each independently 0 or 1 with a proviso that when m is 0, n is 0); R^7 is an alkyl group, a naphthyl group or a naphthylalkyl group; A_4 is a naphthyl group; and R^8 is a halogen atom, a cyano group or a nitro group)].

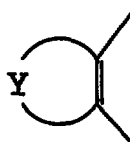
THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



5. A curable composition according to Claim 1, wherein the photochromic compound is a chromene compound represented by the following formula (VI):



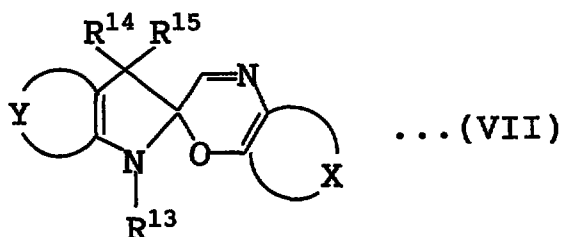
5 (wherein R^9 , R^{10} , R^{11} and R^{12} may be the same or different and are each a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a substituted amino group or a saturated heterocyclic group and R^{11} and R^{12} may form a ring together; and the group represented by the following formula:



10

is a substituted or unsubstituted bivalent aromatic hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group).

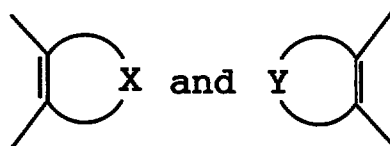
6. A curable composition according to Claim 1, wherein the photochromic compound is a spirooxazine compound represented by the following formula (VII):



(wherein R^{13} , R^{14} and R^{15} may be the same or different and are each an alkyl group, a cycloalkyl group, a cycloaralkyl group, an alkoxy group, an alkyleneoxyalkyl group, an alkoxycarbonyl group, an alkoxycarbonylalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, an aryloxy group, an alkyleneethioalkyl group, an acyl group, an acyloxy group or an amino group, R^{14} and R^{15} may together form a ring, and R^{13} , R^{14} and R^{15} may each have a substituent(s); and the groups represented by the



following formula



are each independently a substituted or unsubstituted
bivalent aromatic hydrocarbon group or a substituted or
5 unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group).

7. A curable composition according to Claim 1, wherein the
photochromic compound is a combination of a fulgide compound
represented by the formula (V), a chromene compound
represented by the formula (VI) and a spirooxazine compound
10 represented by the formula (VII).



ABSTRACT

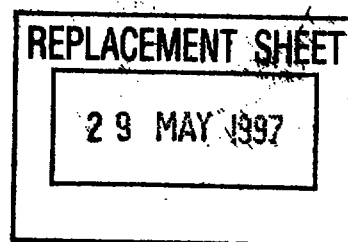
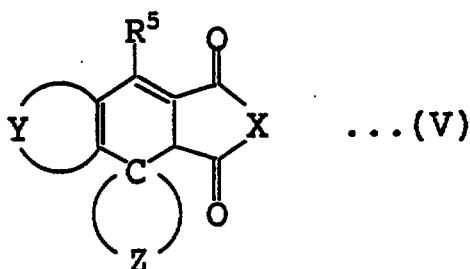
A photochromic curable composition obtained by adding
5 (E) an α -methylstyrene dimer and (F) a photochromic compound
to polymerizable monomers comprising (A) a compound having
at least one epoxy group in the molecule, such as glycidyl
methacrylate or the like, (B) a polypropylene glycol
di(meth)acrylate monomer, (C) a polyethylene glycol
10 di(meth)acrylate monomer and (D) a (meth)acrylate monomer
and/or a styryl monomer. This composition is superior in
moldability when cured and gives a cured product of excellent
durability in photochromism.

1-303217

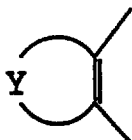
10-7-73

compounds, spirooxazine compounds and the like are well known, and these photochromic compounds can be used in the present invention. As the fulgide compounds and chromene compounds, there can be preferably used those compounds disclosed in, for example, U.S. Patent Nos. 4,882,438, 4,960,678, 5,130,058 and 5,106,998.

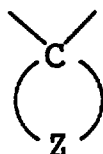
In the present composition, a fulgide compound can be used preferably because fulgide compounds, as compared with other photochromic compounds, are particularly high in photochromism durability improvement intended by the present invention. The fulgide compounds suitably used in the present invention can be represented by the following general formula (V):



[wherein the group represented by the following formula



is a substituted or unsubstituted bivalent aromatic hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group; R⁵ is an alkyl group, an aryl group, or a monovalent heterocyclic group; the group represented by the following formula:



is a norbornylidene group or an adamantylidene group; and X is an oxygen atom, a group represented by >N-R⁶, a group represented by >N-A₁-B₁-(A₂)_m-(B₂)_n-R⁷, a group represented by

29 MAY 1997

Fulgide compounds:

- (1) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methyl-2-phenylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- 5 (2) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-2-(p-methoxyphenyl)-4-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- (3) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo-
- 10 [3.3.1.1]decane)
- (4) 6,7-dihydro-N-methoxycarbonylmethyl-4-methyl-2-phenylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- (5) 6,7-dihydro-4-methyl-2-(p-methylphenyl)-N-
- 15 nitromethylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- (6) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-cyclopropyl-3-methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)
- 20 (7) N-cyanomethyl-6,7-dihydro-4-cyclopropyl-spiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxyimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]decane)

Chromene compounds:

- (1) spiro[norbornane-2,2'-[2H]benzo[h]chromene]
- 25 (2) spiro[bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-[2H]benzo[h]chromene]
- (3) 7'-methoxyspiro[bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-[2H]benzo[h]chromene]
- (4) 7'-methoxyspiro[norbornane-2,3'-[3H]benzo[f]chromene]
- (5) 2,2-dimethyl-7-octoxy[2H]benzo[h]chromene.

30 Besides the fulgide compound and the chromene compound, there may be used a spirooxazine compound (hereinafter abbreviated to an oxazine compound). The oxazine compound may be any known compound having a spirooxazine skeleton and showing a photochromic property. A spirooxazine compound

35 represented by the following general formula (VII) can be used

29 MAY 1997

(wherein R^{16} and R^{17} are each an alkyl group, an alkoxy group, an allyl group or the like, each of which may be substituted; and R^{16} and R^{17} may be bonded and cyclized with each other to form a nitrogen-containing heterocyclic ring) is preferable from the standpoint of high density of its developed color in the initial photochromic performance.

Specific examples of the oxazine compound, preferably usable in the present invention are as follows.

- (1) 1'-Methoxycarbonylmethyl-8"-methoxy-6"-(4-methylpiperazino)dispiro(cyclohexane-1,3'-(3H)indole-2'-(2H),3"-(3H)naphtho(3,2-a)(1,4)oxazine)
- (2) 6'-Fluoro-1',5'-dimethyl-6"-morpholinodispiro(cyclohexane-1,3'-(3H)indole-2'-(2H),3"-(3H)naphtho(3,2-a)(1,4)oxazine)
- (3) 6'-Fluoro-5'-methyl-1'-isobutyl-6"-morpholinodispiro(cyclohexane-1,3'-(3H)indole-2'-(2H),3"-(3H)naphtho(3,2a)(1,4)oxazine)

In the present invention, even when the amount of the photochromic compound [the component (F)] is small, the durability in photochromism of the photochromic compound is not impaired owing to the contribution of the epoxy compound [the component (A)] and the polyethylene glycol di(meth)acrylate monomer [the component (C)]. However, when the amount of the photochromic compound is too large, the compound causes condensation, resulting in large reduction in the durability. Therefore, the photochromic compound is used in an amount of preferably 0.001 to 10 parts by weight, more preferably 0.01 to 5 parts by weight, particularly preferably 0.01 to 1 part by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer. In this range, the best photochromic performance is obtained.

In the photochromic curable composition of the present invention, there can be further contained, if required, various stabilizers and additives such as a mold-releasing agent, ultraviolet absorber, infrared absorber, ultraviolet

29 MAY 1997

compound, an anthraquinone compound and an aluminum compound. A diimmonium compound is preferred because it has a large molecular absorptivity coefficient and can show an effect in a small amount.

5 The amount of the infrared absorber used is preferably 0.0001 to 1 part by weight, more preferably 0.001 to 0.01 part by weight, per 100 parts by weight of the whole polymerizable monomer.

10 The polymerization process for obtaining a cured product from the photochromic curable composition of the present invention is not particularly restricted, and a known radical polymerization process can be used. The polymerization can be initiated by the use of a radical polymerization initiator such as peroxide, azo compound or the like, or by the
15 application of ultraviolet light, α -ray, β -ray, γ -ray or the like, or by the combination use of the above two means. In a typical polymerization process, cast polymerization can be employed; that is, the photochromic curable composition of the present invention containing a radical polymerization
20 initiator is poured into a mold held by an elastomer gasket or spacer, the mold is placed in an air furnace to give rise to polymerization of the composition, and then the resulting material is taken out.

25 The radical polymerization initiator is not particularly restricted and can be a known radical polymerization initiator. Typical examples thereof are diacyl peroxides such as benzoyl peroxide, p-chlorobenzoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, acetyl peroxide and the like; peroxy esters such as t-butyl peroxy-2-ethylhexanoate, t-
30 butyl peroxyneodecanoate, cumyl peroxyneodecanoate, t-butyl peroxybenzoate and the like; percarbonates such as diisopropyl peroxydicarbonate, di-sec-butyl peroxydicarbonate and the like; and azo compounds such as azobisisobutyronitrile and the like.

3G: Triethylene glycol dimethacrylate

4G: Tetraethylene glycol dimethacrylate (a monomer
mixture of polyethylene glycol dimethacrylates,
having four (on an average) moles of oxyethylene
5 chains

(D) (Meth)acrylate monomers and styryl monomers

MMA: Methyl methacrylate

MS: α -Methylstyrene

BzMA: Benzyl methacrylate

10 HEMA: 2-Hydroxyethyl methacrylate

(E) α -Methylstyrene dimer

(F) Photochromic compounds

[Fulgide compounds]

f1: N-Cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methyl-2-phenylspiro(5,6-
15 benzo[b]thiophenedicarboxiimido-7,2-tricyclo[3.3.1.1]
decane)

f2: N-Cyanomethyl-6,7-dihydro-2-(p-methoxyphenyl)-4-
methylspiro(5,6-benzo[b]thiophenedicarboxiimido-7,2-
tricyclo[3.3.1.1]decane)

20 f3: N-Cyanomethyl-6,7-dihydro-4-methylspiro(5,6-
benzo[b]thiophenedicarboxiimido-7,2-tricyclo-
[3.3.1.1]decane)

[Chromene compounds]

c1: Spiro(norbornane-2,2'-[2H]benzo[h]chromene)

25 c2: Spiro(bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-[2H]benzo[h]chromene)

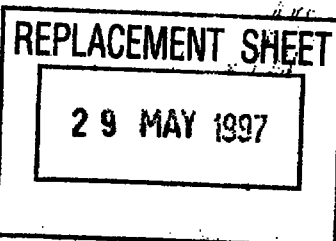
c3: 7'-Methoxyspiro(bicyclo[3.3.1]nonane-9,2'-
[2H]benzo[h]chromene)

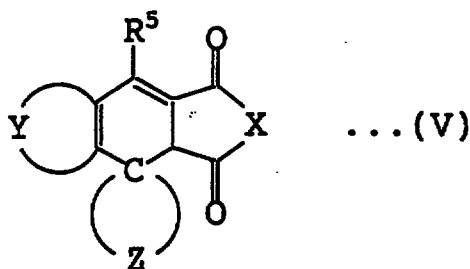
[Spirooxazine compound]

s1: 6'-Fluoro-1',5'-dimethyl-6"-morpholinodispiro(cyclo
30 hexane-1,3'-[3H]indole-2'-[2H],3"-[3H]naphtho[3,2-
a)[1,4]oxazine)

(G) Ultraviolet stabilizers

LS-2626: Sanol LS-2626 (trade name, a product of Sankyo Co.,
Ltd.)

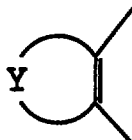




REPLACEMENT SHEET

29 MAY 1997

[wherein the group represented by the following formula

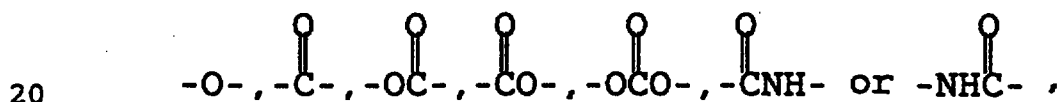


is a substituted or unsubstituted bivalent aromatic

- 5 hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted bivalent unsaturated heterocyclic group; R^5 is an alkyl group, an aryl group or a monovalent heterocyclic group; the group represented by the following formula:



- 10 is a norbornylidene group or an adamantylidene group; and X is an oxygen atom, a group represented by $>N-R^6$, a group represented by $>N-A_1-B_1-(A_2)_m-(B_2)_n-R^7$, a group represented by $>N-A_3-A_4$ or a group represented by $>N-A_3-R^8$ (R^6 is a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group; A_1 , A_2 and A_3 may be
- 15 the same or different and are each an alkylene group, an alkylidene group, a cycloalkylene group or an alkylcycloalkan-diyl group; B_1 and B_2 may be the same or different and are each a group represented by the following group:



m and n are each independently 0 or 1 with a proviso that when m is 0, n is 0); R^7 is an alkyl group, a naphthyl group or a naphthylalkyl group; A_4 is a naphthyl group; and R^8 is a halogen atom, a cyano group or a nitro group)].



- 1 -

明 細 書

フォトクロミック硬化性組成物

技術分野

本発明は、フォトクロミック作用の耐久性の優れたフォトクロミック硬化体の製造に好適に使用しうる硬化性組成物に関する。

背景技術

フォトクロミズムとは、ここ数年来注目をひいてきた現象であって、ある化合物に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、光の照射を止めて暗所に置くと元の色に戻る可逆作用のことである。この性質を有する化合物は、

10 フォトクロミック化合物と呼ばれ、従来から種々の構造の化合物が合成されてきたが、これらのフォトクロミック化合物は、可逆的な耐久性に乏しいという欠点をもっている。

新規な耐久性が改善されたフォトクロミック化合物としてフルギド系フォトクロミック化合物（以下、単にフルギド化合物と略す）およびクロメン系フォトクロミック化合物（以下、単にクロメン化合物と略す）等が種々知られている。（米国特許第4,882,438、4,960,678、5,130,058および5,106,998号明細書、特開平2-28154号、特開平3-11074号および特開平3-133988号公報参照）。

15 20

特開平5-306392号公報では、フルギド化合物の耐久性をさらに向上させる成分として、エポキシ基を有する化合物を併用することが提案されている。

これらのフォトクロミック化合物およびそれらを含むフォトクロミック硬化性組成物を重合、硬化させた硬化体は一般に優れた可逆的な耐久性を示す。しかしながら、これらの化合物と重合性単量体

25

とを混合して重合を行い得られたフォトクロミック硬化体を各種の用途に使用するためには、良好なフォトクロミック作用の可逆的な耐久性ばかりでなく、成形性に優れた組成物でありしかも得られる硬化体の物性に優れているフォトクロミック硬化性組成物が要求される。

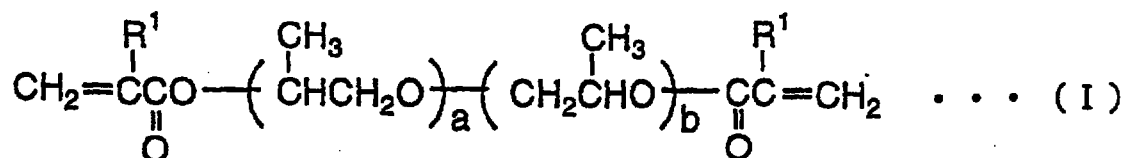
上記特開平 5-306392 号公報では、エポキシ基を有する化合物、上記したフォトクロミック化合物および重合性単量体としてポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを用いるフォトクロミック硬化性組成物が提案されているが、その組成物を重合、硬化させた硬化体はフォトクロミック作用の可逆的な耐久性は優れているものの、フォトクロミック硬化体の吸水率が高いため、長期間保存しておくで硬化体の吸水による経時変化により初期のフォトクロミック性能が一定でなく、また重合収縮率が高いためにその組成物を硬化させる際に型からのハガレが起きやすく、表面状態の悪い不良品を生じ、重合歩留まりを低下させる等の問題点を有している。

発明の開示

本発明者らは、上記したフォトクロミック化合物を重合性単量体と混合して重合を行い、フォトクロミックレンズに代表されるフォトクロミック硬化体を得るための硬化性組成物について鋭意研究を続けた。その結果、下記特定組成のフォトクロミック硬化性組成物を用いることにより、フォトクロミック作用の耐久性が優れているばかりでなく、成形性に優れた組成物であり且つ硬化体の物性が優れていることを見い出し、本発明を完成させるに至った。

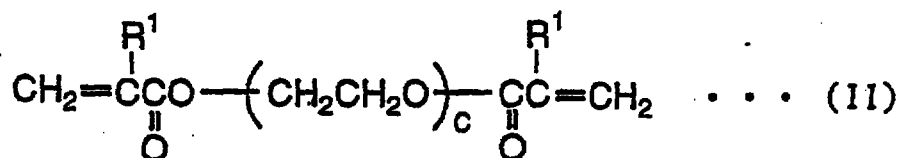
即ち、本発明は、(A) 分子中に少なくとも 1 個のエポキシ基を有する化合物 0.1 ~ 30 重量部、

(B) 下記一般式 (I) で表されるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート単量体 30 ~ 70 重量部、



ここで、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 a および b は互いに独立に0～7の数である、但し、 $a+b=2\sim7$ である、

- (C) 下記一般式 (II) で表されるポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート単量体 20～60 重量部、



ここで、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 c は2～9の整数である、

- および (D) (メタ) アクリレート単量体および/またはスチリル単量体 0～35 重量部からなる重合性単量体、但し、(A)、(B)、(C) および (D) の合計は100重量部である、

(E) α -メチルスチレンダイマーを重合性単量体100重量部に対して0.1～2重量部、並びに

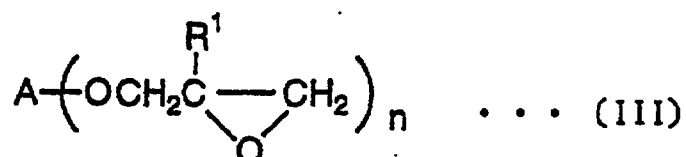
- (F) フォトクロミック化合物を重合性単量体100重量部に対して0.001～10重量部

を含有してなることを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物である。

- 本発明の組成物中に (A) 成分の分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物 (以下、エポキシ化合物という) を配合することにより、その硬化体において、(F) 成分のフォトクロミック化合物の、特にフルギド化合物の可逆的な耐久性を向上させることができる。

本発明で用いられる (A) 成分のエポキシ化合物としては、公知

- の化合物を何ら制限なく採用される。例えば、一価、二価、三価アルコール等のアルコール性水酸基含有化合物、またはフェノール、
 ハイドロキノン等のフェノール性水酸基含有化合物とエピクロロヒ
 ドリンとの反応生成物、或は安息香酸、テレフタル酸等のカルボン
 5 酸とエピクロロヒドリンとの反応生成物等を挙げることができる。
 代表的なエポキシ化合物は、下記一般式 (III) で表わされる。



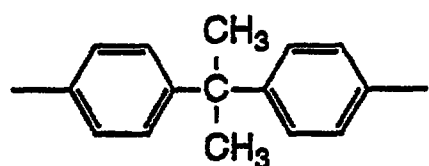
- (但し、Aは、n価のアルコール性水酸基含有化合物の残基、n価
 のフェノール性水酸基含有化合物の残基、または、n価のカルボン
 10 酸残基であり、R¹は水素原子またはメチル基であり、nは1～4の
 整数である。)

- 本発明におけるエポキシ化合物は、分子中にさらに少なくとも1
 個の不飽和二重結合基をも有するものであることが好ましい。この
 ような不飽和二重結合基とエポキシ基とを有するエポキシ化合物を
 15 使用してフォトリソミック硬化体を製造すれば、当該エポキシ化合
 物が重合性単量体共々重合して高分子マトリックスに3次元的に固
 定されるために、該エポキシ化合物を大量に使用してもフォトリ
 ソミック硬化体の物性を損なうことがない。

- 不飽和二重結合基としては、例えばビニル基、アリル基、アクリ
 20 ロイル基、メタクリロイル基等をあげることができるが、良好なフ
 ォトリソミック物性を得るためにはアクリロイル基またはメタクリ
 ロイル基が好ましい。

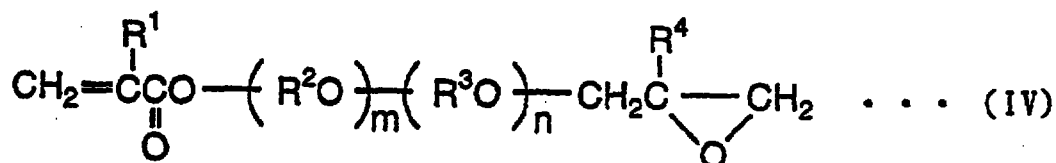
- 不飽和二重結合基を有さないエポキシ化合物としては、前記した
 一般式 (III) において、nは1または2であり、Aは、nが1のと
 25 きは水酸基で置換されていてもよい炭素数2～20のアルキル基、
 -R-(OR)_n-OH (但し、Rは炭素数2～4のアルキレン基で

- あり、 m は1～20の整数である。)で示される基、水酸基で置換されていてもよい炭素数6～7のシクロアルキル基、水酸基で置換されていてもよいフェニル基、またはカルボキシ基で置換されていてもよいベンゾイル基であり； n が2のときは水酸基で置換されていてもよい炭素数2～20のアルキレン基、 $-R-(OR)_m-$ (但し、 R は炭素数2～4のアルキレン基であり、 m は1～20の整数である。)で示される基、水酸基で置換されていてもよい炭素数6～7のシクロアルキレン基、水酸基で置換されていてもよいフェニレン基、またはフタロイル基、イソフタロイル基、もしくはテレフタロイル基、または下記式
- 10

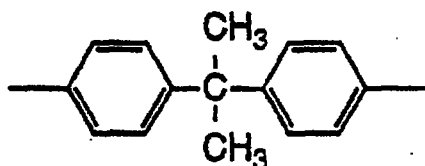


で示される基である化合物である。

- 少なくとも1個の不飽和二重結合基をも有するエポキシ化合物としては、本発明において好適に使用できる代表的な化合物として、
- 15 下記一般式 (IV) で示される化合物を挙げることができる。



(ただし、 R^1 および R^4 は、それぞれ水素原子またはメチル基であり、 R^2 および R^3 は、それぞれ同種または異種のヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基、または下記式



で示される基であり、 m および n は、それぞれ0または1である。)

上記式中の R^2 で示されるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等を例示することができる。

- 5 エポキシ化合物として、本発明において好適に使用できる化合物を具体的に示すと次のとおりである。

分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するが不飽和二重結合基を有さない化合物としては、例えば、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセ
10 ロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘ
15 キサンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAまたは水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、テレフタル酸ジグリシジルエステル、スピログリコールジグリシジルエーテル、
 ハイドロキノンジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

また、分子中に少なくとも1個の不飽和二重結合基と少なくとも
20 1個のエポキシ基とを有する化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート、 β -メチ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、4-グリシジルオキシブチルメタクリレート、3-(グリシジル-2-オキシエ
25 ドキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のメタクリレート化合物またはアクリレート化合物を挙げることができる。

本発明のエポキシ化合物の配合比は、フォトクロミック硬化体を使用する用途に合わせ適宜使用量を決めればよいが、わずかな量を用いることで効果を発揮するため、配合比は幅広い中から選択することができる。一般には全重合性単量体 100 重量部中に、エポキシ化合物を 0.1 ~ 30 重量部、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部使用すれば本発明の効果が発揮される。但し、不飽和二重結合基を有さないエポキシ化合物を用いる場合、不飽和二重結合基を有さないエポキシ化合物の量が多すぎると硬化体の硬化の妨げになるため、全重合性単量体 100 重量部中に 0.1 ~ 10 重量部、さらに 0.1 ~ 5 重量部の範囲であることが好適である。

なお上記した重合性単量体とは、ラジカル重合を起こしうるエポキシ基および／または不飽和二重結合基を有する化合物を示し、全重合性単量体とは本発明の硬化性組成物中、(A)、(B)、(C) および (D) 成分の総量を云う。従って、(E) 成分の α -メチルスチレンダイマーは重合調製剤としての働きをなし重合性単量体には含まれない。以下に述べる場合も、これに準じる。

本発明における (B) 成分である前記一般式 (I) で表されるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート単量体を配合することにより、そのフォトクロミック硬化体の吸水率が低下し且つ重合収縮率が低下する。その効果は、上記一般式 (I) 中の側鎖メチル基の寄与によるものと推定されるが、側鎖がメチル基より炭素数の多い化合物の場合、工業的に入手が困難であり、値段が高価であるためメチル基のものが採用される。本発明で (B) 成分の配合比が多すぎる場合、その硬化体において、(F) 成分のフォトクロミック化合物、特にフルキミド化合物の可逆的な耐久性が低下し、また少なすぎる場合は上記した効果が発現しにくいため、全重合性単量体 100 重量部中に、30 ~ 70 重量部が好適であり、40 ~ 65 重量部がより好ましい。上記一般式 (I) 中の $a + b$ は、オキシプロピレン鎖の鎖長を示すが、 $a + b$ の数が長すぎると本発明の組

- 成物よりなるフォトクロミック硬化体の耐熱性が十分でないために、硬化体を加熱した際に寸法変形が起こり好ましくない。また短すぎる場合、硬化体の耐衝撃性が十分でない。従って $a + b$ の数は 2 ～ 7 の化合物が好適であり、 $a + b$ が 3、4 の化合物を用いるのがより好ましい。また本発明の (B) 成分は $a + b$ の数が単一のものを用いてもよいが、 $a + b$ の数が 2 ～ 7 の化合物の混合物を用いても何等差し支えない。なお、本発明において (メタ) アクリレート単量体と称した場合は、メタクリレート化合物とアクリレート化合物の総称を意味する。
- 10 本発明における (C) 成分である上記一般式 (I) で表されるポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート単量体を配合することにより、(B) 成分のポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート単量体を配合した場合でも、(F) 成分のフォトクロミック化合物の可逆的な耐久性を損なわれない。本発明における (C)
- 15 成分の配合比は、少なすぎる場合フォトクロミック化合物の可逆的な耐久性が低下し、また多すぎる場合は硬化体の吸水率、重合収縮率が高くなりすぎるため、全重合性単量体 100 重量部中に、20 ～ 60 重量部の範囲がよく、さらに 25 ～ 50 重量部がより好ましく、40 ～ 50 重量部の配合比が最も好適である。上記一般式 (II) 中の c は、オキシエチレン鎖の鎖長を示すが、 c の数が長すぎると本発明の組成物よりなるフォトクロミック硬化体の耐熱性が十分でなくなるために、硬化体を加熱した際に寸法変形が起こり好ましくない。また短すぎる場合、硬化体の耐衝撃性が十分でない。従って c の数は 2 ～ 9 の化合物が好適であり、 c が 3、4 の化合物を用いるのがより好ましい。本発明における (C) 成分としては、 c の数が単一のものを用いることができ、また c の数が 2 ～ 9 の化合物の混合物を用いることもできる。
- 20
- 25

本発明の組成物において、上記した (A)、(B) および (C) 成分の他に (D) 成分として (メタ) アクリレート単量体および／

- またはスチリル単量体単量体を、目的に応じて添加してもよい。好適に用いられる単量体を例示すれば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、イソボルニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、トリフロロメチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート単量体；ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパンのアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、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)プロパンのアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、2,2'-ビス(4-メタクリロイルオキシ・ポリプロポキシフェニル)プロパンのアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、2,2'-ビス(4-メタクリロイルオキシ・ポリブ
- 20 ロポキシフェニル)プロパンのアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、2,2'-ビス(3,5-ジブロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシ)プロパンのアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、水添加ビスフェノールAエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物のアクリル酸およびメタクリル酸エステル化合物、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンポリエトキシジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコールまたはポリエチレングリコールとグリシジル(メタ)アクリレートの

- 反応生成物、プロピレングリコールまたはポリプロピレングリコールとグリシジル（メタ）アクリレートの反応生成物、ビスフェノールAエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物とグリシジル（メタ）アクリレートの反応生成物、水添加ビスフェノールAエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物とグリシジル（メタ）アクリレートの反応生成物、ウレタンアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート単量体；スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、イソプロベニルナフタレン、プロモスチレン、ジビニルベンゼン等のスチリル単量体である。
- 10 これらの（メタ）アクリレート単量体および／またはスチリル単量体は一種または二種以上を混合して使用でき、その配合比は使用する用途に応じて、決定していけばよいが、あまり多すぎると本発明の効果を損ねるため、全重合性単量体100重量部中に、通常0～35重量部、好ましくは0～25重量部、より好ましくは0～15重量部になるように選択するのが好適である。

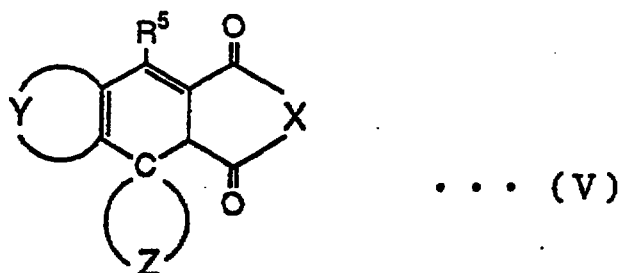
- 次に、本発明における（E）成分である α -メチルスチレンダイマーは、本発明の組成物を硬化させる際の、重合調整剤として配合される。その働きは α -メチルスチレンダイマーの連鎖移動作用により、硬化中の急激な重合、硬化を防止し、ゆるやかに重合、硬化を進行させることができるため、硬化体の重合による歪みを生じにくく、重合歩留まりを向上させる。配合比は、あまり多すぎると、その硬化体において（F）成分のフォトクロミック化合物の可逆的な耐久性が低下するため、全重合性単量体100重量部に対して、0.1～2重量部が好適であり、0.5～1重量部がより好ましい。

- 25 次に、本発明における（F）成分であるフォトクロミック化合物としては、フォトクロミック作用を示す化合物を何ら制限なく採用することができる。例えば、フルギド化合物、クロメン化合物およびスピロオキサジン化合物等のフォトクロミック化合物がよく知られており、本発明においてはこれらのフォトクロミック化合物を使

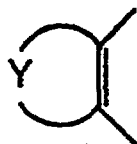
用することができる。上記のフルギド化合物およびクロメン化合物としては、米国特許第4,882,438、4,960,678、5,130,058および5,106,998号明細書等で公知の化合物が好適に使用できる。

- 5 本発明において、フルギド化合物は、本発明によるフォトクロミック性の耐久性の向上効果が他のフォトクロミック化合物に比べて特に大きいために好適に使用することができる。本発明において好適に使用できるフルギド化合物を一般式で示すと、次一般式(V)で示すことができる。

10



[ここで、下記式



で示される基はそれぞれ置換基を有していてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基であり、R⁵は、アルキル基、

- 15 アリール基または一価の複素環基であり、下記式



で示される基は、ノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基であり、Xは、酸素原子、

基 $>N-R^6$ 、

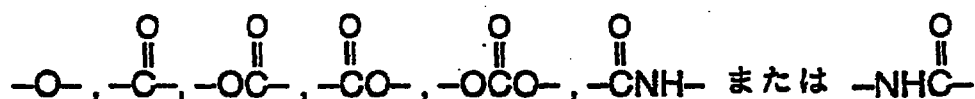
基 $\rightarrow N-A_1-B_1-(A_2)-(B_2)-R^7$ 、

5 基 $>N-A_3-A_4$ 、または

基 $>N-A_3-R^8$ であり、

(ここで、 R^6 は、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、 A_1 、 A_2 および A_3 は、同一もしくは異なり、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカンージ

10 イル基であり、 B_1 および B_2 は、同一もしくは異なり、下記式



で示される基であり、mおよびnは、それぞれ独立して0または1を示すが、mが0のときはnは0であり、 R^7 は、アルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基であり、 A_4 は、ナフチル基であり、
15 R^8 は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基である。)]

上記一般式(V)中、下記式



で示される二価の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン環1個またはその2～3個の縮合環から誘導される二価の基を挙げることができ、また、二価の不飽和複素環基としては、例えば酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～7員環またはこれとベンゼン環との縮合環から誘導される二価の基
20

を挙げることができる。二価の芳香族炭化水素基を具体的に例示すると、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環等から誘導される炭素数6～14の基をあげることができ、また、二価の不飽和複素環基を具体的に例示すると、フラン環、ベンゾフラン環、ピリジン環、キノリン環、イソキノリン環、ピロール環、チオフェン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環等から誘導される炭素数4～9の基を挙げることができる。

これらの置換基としては、特に制限されないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子：メチル基、エチル基等の炭素数1～4のアルキル基：メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基：フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基：炭素数7～14のアルコキシアリール基（炭素数1～4のアルコキシ基で置換された炭素数6～10のアリール基）：アミノ基：ニトロ基：シアノ基等を例示することができる。

上記一般式(V)中、 R^5 で示されるアルキル基、アリール基および複素環基は、上記した炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、および、酸素原子、窒素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～7員環またはこれとベンゼン環との縮合環から誘導される一価の基を挙げることができる。

上記一般式(V)中、 R^6 で示されるアルキル基、アリール基は上記 R^5 と同様である。 A_1 、 A_2 および A_3 で示されるアルキレン基は、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1～4の基であることが好ましく、アルキリデン基は、例えばエチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基等の炭素数2～4の基であることが好ましく、また、シクロアルキレン基は、例えばシクロヘキシレン基であることが好ましく、さらにアルキルシクロアルカンジイル基としては、例えばジメチルシクロヘキサジイル基が好ましい。

また、上記一般式(V)中、 R^7 で示されるアルキル基は上記 R^5

と同様であり、ナフチルアルキル基は、例えばナフチルメチル基、ナフチルエチル基等の炭素数 11～14 の基であることが好ましい。

- 上記一般式 (V) で示されるフルギド化合物のなかでも、フォトクロミック作用の耐久性等を勘案すると、 R^5 がアルキル基であり、
 5 X が $>N-R$ であり、R は炭素数 1～4 のシアノアルキル基、炭素数 1～4 のニトロアルキル基、または炭素数 3～9 のアルコキシカルボニルアルキル基（炭素数 1～4 のアルコキシ基と炭素数 1～4 のアルキレン基を含む）であり、下記式



- 10 で示される基はアダマンチリデン基であり、下記式

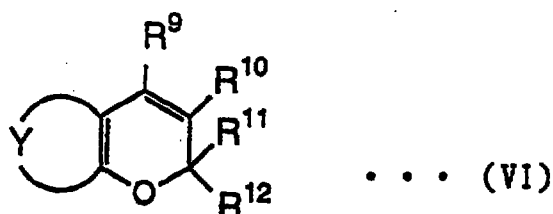


- で示される基は、炭素数 6～10 のアリール基、または炭素数 7～14 のアルコキシアリール基（炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換された炭素数 6～10 のアリール基）で置換されていてもよい複素
 15 環基、特にチオフェン環から誘導される基である化合物が好ましい。

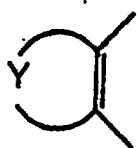
- フォトクロミック化合物をメガネレンズに使用する場合は、グレーまたはブラウン等の色調が好まれるが、このような色調は単一のフォトクロミック化合物では得られないために、二種以上の異なる
 フォトクロミック化合物を混合する方法が採用される。上記したフルギド化合物は一般に橙～青に発色するが、これに黄～橙に発色するクロメン化合物を混合することにより、グレー、ブラウン等の中間色を得ることができる。しかし、上記したフルギド化合物は、ク
 20 ロメン化合物に比べてフォトクロミック性の耐久性に乏しい化合物

であるために、時間の経過に伴って色調の変化が生じ、このために、フルギド化合物とクロメン化合物との混合色も経時的に変化するという問題があった。しかし、本発明に従って、フルギド化合物のフォトクロミック性の耐久性を向上させてクロメン化合物の耐久性に近付けることにより、経時的な色調のずれを少なくすることができる。

フルギド化合物と混合して中間色を得るために好適に使用されるクロメン化合物は、下記一般式 (VI) で示すことができる。



- 10 (但し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ同一または異なる水素原子、アルキル基、アリール基、置換アミノ基または飽和複素環基であり、 R^{11} および R^{12} は、一緒になって環を形成していてもよく、下記式



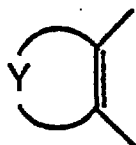
- 15 で示される基は、それぞれ二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基である。)

- 上記一般式 (VI) 中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} で示されるアルキル基、アリール基は、前記式 (V) について説明したアルキル基およびアリール基と同じものを採用でき、置換アミノ基は、上記したようなアルキル基またはアリール基で水素原子の少なくとも1つが置換されたアミノ基を挙げることができ、また、飽和複素環基は、
 20 ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、

モルホリン環等の窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を環構成原子として1～2個含む5～6員環から誘導される一価の基を挙げることができる。

- 上記一般式 (VI) 中、 R^{11} および R^{12} が一緒になって形成する環は、ノルボルニリデン基、ビシクロ[3.3.1]9-ノニリデン基等をあげることができる。

また、上記式 (VI) 中、下記式



- で示される二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基は、前記式 (V) における基と同様であり、これらの各基の置換基は特に制限されないが、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子：メチル基、エチル基等の炭素数1～20のアルキル基：メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基：フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基：アミノ基：ニトロ基：シアノ基等を例示することができる。

- クロメン化合物としては、特に R^9 および R^{10} は共に水素原子であり、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ同一または異なる炭素数1～4のアルキル基であるか、これらが一緒になって形成されたビシクロ[3.3.1]9-ノニリデン基またはノルボルニリデン基であり、下記式



で示される基は、炭素数1～20のアルキル基または炭素数1～20のアルコキシ基で置換されていてもよいナフタレン環から誘導さ

れる基である化合物が好適に使用できる。

本発明において好適に使用できるフルギド化合物およびクロメン化合物を示すと、次のような化合物を例示することができる。

フルギド化合物：

- 5 (1) N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)
- (2) N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-4-メチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)
- 10 (3) N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-メチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)
- (4) 6,7-ジヒドロ-N-メトキシカルボニルメチル-4-メチル-2-フェニルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)
- 15 (5) 6,7-ジヒドロ-4-メチル-2-(p-メチルフェニル)-N-ニトロメチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)
- 20 (6) N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-シクロプロピル-3-メチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)
- (7) N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-シクロプロピルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)
- 25

クロメン化合物：

- (1) スピロ(ノルボルナン-2,2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン)
- (2) スピロ(ビシクロ[3.3.1]ノナン-9,2'-[2H]ベ

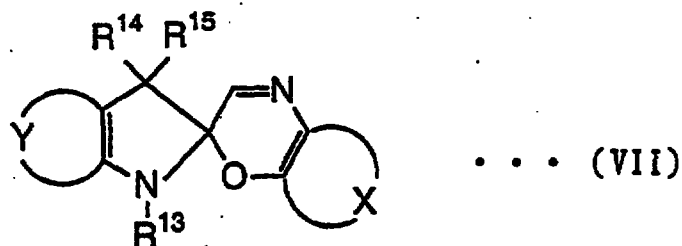
ンゾ [f] クロメン)

(3) 7' -メトキシスピロ (ビシクロ [3.3.1] ノナン-9,2' - [2H] ベンゾ [f] クロメン)

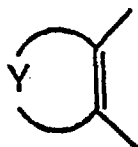
(4) 7' -メトキシスピロ (ノルボルナン-2,2' - [2H] ベンゾ [f] クロメン)

(5) 2,2-ジメチル-7-オクトキシ [2H] ベンゾ [h] クロメン

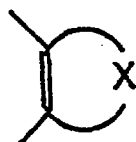
またフルギミド化合物、クロメン化合物の他にスピロオキサジン化合物 (以下オキサジン化合物と略す) を用いてもよい。オキサジン化合物は、スピロオキサジン骨格を有し、フォトクロミック性を有する公知の化合物が何等制限なく採用でき、下記一般式 (VII) で示されるスピロオキサジン化合物が好適に使用される。



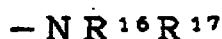
ここで、一般式 (VII) において、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ同一または異なるアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルアルキル基、アルコキシ基、アルキレンオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基、アルキレンチオアルキル基、アシル基、アシロキシ基またはアミノ基であり、 R^{14} および R^{15} は、一緒になって環を形成してもよく、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は置換基を有してもよく、置換基としては上記のような基のほかに、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または複素環基等が挙げられる。また、下記式



で示される基は、それぞれ置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基であり、下記式



- 5 5 で示される基は、それぞれ置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基であり、具体的には、前記式 (V) で例示されたものが同じく採用される。。置換基としては上記の R^{13} 、 R^{14} および R^{15} で述べたものと同じ基を選択できるが、
 10 中でも下記式



(但し、 R^{16} および R^{17} は置換されてもよい、アルキル基、アルコキシ基またはアリル基等であり、また R^{16} および R^{17} は互いに結合、環化し、含窒素複素環を形成してもよい。)

- 15 で示される基が初期のフォトクロミック性能においてその発色濃度が高い点で好適である。

本発明において、好適に使用できるオキサジン化合物を具体的に示すと、次のような化合物を例示することができる。

- (1) 1'-メトキシカルボニルメチル-8''-メトキシ-6''-(4-メチルピペラジノ)ジスピロ(シクロヘキサン-1,3'-
 20 [3H]インドール-2'-[1'H],3''-[3H]ナフト[3,2-a][1,4]オキサジン)

(2) 6'-フルオロ-1', 5'-ジメチル-6''-モルホリノジスピロ(シクロヘキサン-1, 3'-[3H]インドール-2'-[1'H], 3''-[3H]ナフト[3, 2-a][1, 4]オキサジン)-

- 5 (3) 6'-フルオロ-5'-メチル-1'-イソブチル-6''-モルホリノジスピロ(シクロヘキサン-1, 3'-[3H]インドール-2'-[1'H], 3''-[3H]ナフト[3, 2-a][1, 4]オキサジン)

- 本発明において、(F)成分であるフォトクロミック化合物の配
10 合比は、低配合量であっても(A)成分のエポキシ化合物および
(C)成分のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート単量
体の寄与によりフォトクロミック性能の可逆的な耐久性を損なうこ
とないが、あまりに多いときにはフォトクロミック化合物の凝集が
起き、耐久性が急激に低下する。このため、全重合性単量体100
15 重量部に対して、フォトクロミック化合物は、好ましくは0.001
~10重量部の範囲で用いられ、より好ましくは0.01~5重量部、
特に好ましくは0.01~1重量部の範囲で用いられ、この範囲にお
いて最も良好なフォトクロミック性能が得られる。

- 本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、さらに離型剤、紫
20 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
加剤を必要に応じて混合して使用することができる。

- 上記した紫外線安定剤を混合して使用するとフォトクロミック化
合物の耐久性をさらに向上させることができるために好適である。
25 特に、フルギド化合物は、紫外線安定剤による耐久性向上の効果が
大きいために、前記したようなフルギド化合物とクロメン化合物と
を混合して使用する場合にこれらの化合物の中間色の経時的な変化
を良好に防止することができる。

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

フェノール光安定剤、イオウ系酸化防止剤を好適に使用することができる。

紫外線安定剤の使用量は特に制限されるものではないが、通常は、全重合性単量体100重量部に対して各紫外線安定剤の配合量が0.001~10重量部、さらに0.01~1重量部の範囲であることが好適である。

さらに、フルギド化合物とクロメン化合物とを併用する場合には、亜リン酸エステル化合物を加えることにより、これらのフォトクロミック化合物の混合色の経時的な変化を抑えることができる。従って、フルギド化合物とクロメン化合物とを併用する系に上記した紫外線安定剤と亜リン酸エステル化合物の両者を使用することは、本発明において最も好適である。亜リン酸エステル化合物の配合量は、全重合性単量体100重量部に対して、0.001~10重量部、さらに0.01~1重量部であることが好ましい。

さらにまた、赤外線吸収剤を混合して使用すると、フォトクロミック作用の他にも赤外線吸収能も有するフォトクロミック硬化体を得ることができる。赤外線吸収剤としてはポリメチン系化合物、ジイモニウム系化合物、シアニン系化合物、アントラキノン系化合物、アルミニウム系化合物が使用できるが、分子吸光係数が大きく、少量の添加で効果を発揮するジイモニウム系化合物が好適である。

赤外線吸収剤の配合量は、全重合性単量体100重量部に対して、0.0001~1重量部、さらに0.001~0.01重量部であることが好ましい。

本発明のフォトクロミック硬化体組成物から硬化体を得る重合方法は特に限定的でなく、公知のラジカル重合方法を採用できる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物等のラジカル重合開始剤の使用、または、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガasketまたはスペーサーで保持されているモ

ールド間に、ラジカル重合開始剤を混合した本発明のフォトクロミック硬化体組成物を注入し、空気炉中で酸化させた後、取り外す注型重合が採用される。

ラジカル重合開始剤としては特に限定されず、公知のものが使用
5 できるが、代表的なものを例示すると、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等のジアシル
パーオキサイド；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
10 ネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステ
ル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチ
ルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソ
ブチロニトリル等のアゾ化合物等を挙げることができる。

ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記
15 の単量体の組成によって異なり、一概に限定できないが、一般的に
は、全重合性単量体100重量部に対して0.001～10重量部、
好ましくは0.01～5重量部の範囲が好適である。

重合条件のうち、特に温度は得られるフォトクロミック硬化体の
性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体
20 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
に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合
終了時に高温下に硬化させる所謂テーパー型の2段重合を行うのが好
適である。重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるので、
予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、
25 一般に2～40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好まし
い。

さらに、上記の方法で得られるフォトクロミック硬化体は、その
用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染
料等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や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および2次処理を施すことも可能である。

5 本発明のフォトリソミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、フォトリソミック作用の耐久性に優れるばかりでなく、成形性が優れ、硬化体の長期保管に対しても初期のフォトリソ性能を保つことができる。さらに透明性、表面硬度、耐溶剤性、耐熱性、耐
10 衝撃性、コート性および染色性に優れたフォトリソミック硬化体を得ることができる。

従って、本発明のフォトリソミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、フォトリソミック性を有する有機ガラスとして有用であり、例えば、フォトリソミックレンズ等の用途に好適に使用する
15 ことができる。

実施例

以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を掲げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

以下の例で使用した(A)～(F)成分および(G)成分の紫外
20 線安定剤は下記の化合物である。

(A) エポキシ化合物：

GMA：グリシジルメタクリレート

MGA： β -メチルグリシジルアクリレート

25 BPGMA：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

EGGE：エチレングリコールグリシジルエーテル

(B) ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート：

3PG：トリプロピレングリコールジメタクリレート

4 P G : 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の混合物で、オキシプロピレン鎖の平均モル数が4である単量体)

(C) ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート

5 3 G : トリエチレングリコールジメタクリレート

4 G : テトラエチレングリコールジメタクリレート (ポリエチレングリコールジメタクリレートの混合物で、オキシエチレン鎖の平均モル数が4である単量体)

(D) (メタ) アクリレート単量体およびスチリル単量体

10 MMA : メタクリル酸メチル

MS : α -メチルスチレン

BzMA : メタクリル酸ベンジル

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

(E) α -メチルスチレンダイマー

15 (F) フォトクロミック化合物 :

[フルギド化合物] ;

f 1 : N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ (5,6-ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ [3.3.1.1] デカン)

20 f 2 : N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-2- (p-メトキシフェニル) -4-メチルスピロ (5,6-ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ [3.3.1.1] デカン)

f 3 : N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-メチルスピロ (5,6-ベンゾ [b] チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ [3.3.1.1] デカン)

25

[クロメン化合物] ;

c 1 : スピロ (ノルボルナン-2,2' - [2H] ベンゾ [h] クロメン)

c 2 : スピロ (ビシクロ [3.3.1] ノナン-9,2' - [2H] ベ

ンゾ [h] クロメン)

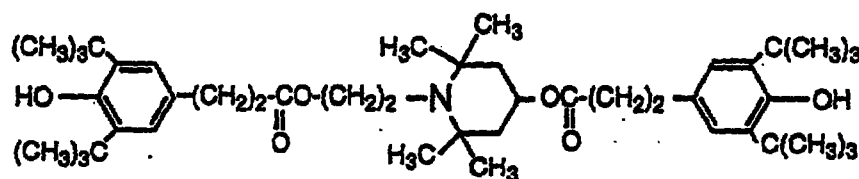
c 3 : 7' - メトキシスピロ (ビシクロ [3.3.1] ノナン - 9, 2' - [2H] ベンゾ [h] クロメン)

〔スピロオキサジン化合物〕 ;

- 5 s 1 : 6' - フルオロ - 1' , 5' - ジメチル - 6'' - モルホリノジスピロ (シクロヘキサン - 1, 3' - [3H] インドール - 2' - [1' H] , 3'' - [3H] ナフト [3, 2-a] [1, 4] オキサジン)

(G) 紫外線安定剤

- 10 LS - 2626 : サノール LS - 2626 (商品名 : 三共 (株) 社製)



- LA - 63A : LA - 63A (商品名 : 旭電化社製) ; 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸と 1, 2, 2, 6, 6, - ペンタメチル - 4 -
15 ビペリジノールと $\beta, \beta, \beta', \beta'$ - テトラメチル - 3, 9 - (2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン) ジエタノールとの縮合物

HBP : HBP [商品名 : 城北化学工業 (株) 社製] ; 水添ビスフェノール A ・ ホスファイトポリマー

- 20 実施例 1 ~ 14、比較例 1 ~ 3

表 1 に示した (A) ~ (F) 成分および (G) 成分として紫外線安定剤よりなる硬化性組成物に、ラジカル重合開始剤として t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサネートを 1 重量部添加してよく混合した。この混合液をガラス板とエチレン - 酢酸ビニル共重合体
25 からなるガスケットで構成された鋳型の中へ注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、30℃から90℃で18時間かけ、徐

々に温度を上げていき、90℃に2時間保持した。重合終了後、鋳型を空気炉から取り外し、放冷後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。

- 5 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、硬化体の物性および重合歩留まりを以下の方法で試験した。結果を表2に示した。

(1) 発色色調および発色濃度

- 10 得られたフォトクロミック硬化体(厚み2mm)に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℃、フォトクロミック硬化体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm²、245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、目視で発色色調を判断した。また、 $\epsilon(120\text{秒}) - \epsilon(0\text{秒})$ の値を求め、発色濃度とした。但し、 $\epsilon(120\text{秒})$ は、最大
15 吸収波長におけるフォトクロミック硬化体の上記条件下での光照射120秒間の後の吸光度であり、 $\epsilon(0\text{秒})$ は、光照射時の最大吸収波長における未照射硬化体の吸光度である。

(2) 耐久性

- 20 スガ試験機(株)製キセノンフェードメーターFAC-25AX-HCにより疲労寿命を測定した。疲労寿命($T_{1/2}$)は、フォトクロミック化合物に基づく最大吸収波長における吸光度が初期(T_0)の吸光度の1/2に低下するのに要する時間で表した。但し、 T_0 および $T_{1/2}$ の吸光度は、いずれも最大吸収波長における未照射硬化体の吸光度を引いた値である。

25 (3) 光線透過率

光線透過率は(株)日立製作所製の分光光度計22.0Aを用いて500nmの光線透過率を測定した。

(4) 表面硬度

ロックウェル硬度計を用い、厚さ2mmの硬化体についてLース

ケールでの値を測定した。

(5) 飽和吸水率

厚み 2 mm の円盤平板状の硬化体を用いて、50℃の温水に含浸し飽和吸水率に達した時の増加重量から算出した。

5 (6) 吸水した硬化体の発色濃度変化

フォトリソミック硬化体の長期保管を想定した過酷条件下の促進試験として、以下の方法で吸水した硬化体の発色濃度変化を測定した。重合終了直後の厚み 2 mm の硬化体を上記(1)発色濃度測定法に従い発色濃度(初期)を測定した。さらにその硬化体に光を当てることなく50℃の温水に含浸し飽和吸水率に達した時の発色濃度(吸水後)を測定した。変化率を下記式に基づき計算した。

変化率(%)

$$= \{ [\text{発色濃度(吸水後)} - \text{発色濃度(初期)}] / \text{発色濃度(初期)} \} \times 100$$

15 (7) 重合収縮率

フォトリソミック硬化性組成物の比重および硬化体の比重より算出した。

(8) 重合歩留まり

20 直径 70 mm の円形状レンズで中心厚 2 mm、周辺部の厚み 10 mm の硬化体を作成した際の重合歩留まりについて下記ランクに分類した。

○: 10 枚作成した中で、すべて重合ハガレを生じず表面状態の良好なものが得られた。

△: 10 枚作成した中で、重合ハガレが生じなかった良品が 5 ~ 9 枚であった。

×: 10 枚作成した中で、重合ハガレが生じなかった良品が 5 枚以下であった。

(9) 落球試験

中心厚 2 mm のレンズ 10 枚の中心に 127 cm の高さから鋼球

を落下させた際に、レンズが破損またはヒビが入った鋼球の重量の平均値を示した。

表 1

No	フォトクロミック組成物の配合比 (重量部)						
	(A) 化合物	(B) α -ブチル ゲマール (14)77917	(C) α -ブチル ゲマール (14)77917	(D) α -ブチル ゲマール 単量体	(E) α -ブチル ゲマール	(F) α -ブチル ゲマール 化合物	(G) 紫外線 安定剤
実施例 1	GMA:1	4PG:50	3G:49	-	1	12:0.12	-
実施例 2	GMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	12:0.12	-
実施例 3	MEA:10	3PG:45	4G:45	-	1	12:0.12	-
実施例 4	BPMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	12:0.12	-
実施例 5	EGGE:5	3PG:50	4G:45	-	1	12:0.12	-
実施例 6	GMA:10	3PG:61	4G:25	MS:4	1	12:0.12	-
実施例 7	GMA:10	3PG:40	4G:40	MS:10	1	12:0.12	-
実施例 8	GMA:10	3PG:45	4G:40	BMA:5	1	12:0.12	-
実施例 9	GMA:10	3PG:45	4G:40	BzMA:5	1	12:0.12	-
実施例 10	GMA:10	4PG:63	3G:25	HEMA:2	1	12:0.12	-

表1 (つづき)

No	フोटクロミック組成物の配合比 (重量部)						
	(A)モノ 化合物	(B)モノ 化合物 (モノ)799-1	(C)モノ 化合物 (モノ)799-2	(D)モノ 化合物 系,799-3系	(E)モノ 化合物	(F)モノ 化合物	(G)紫外線 安定剤
実施例 1 1	GMA:10	3P6:45	4G:45	-	1	f1:0.06 f3:0.06 c1:0.065	LS-2626:0.1 LA-63A:0.2 HBP:0.5
実施例 1 2	GMA:10	3P6:45	4G:45	-	1	f2:0.06 f3:0.06 c2:0.06 c3:0.01	LS-2626:0.1 LA-63A:0.2 HBP:0.5
実施例 1 3	GMA:10	3P6:45	4G:45	-	1	f3:0.12 c2:0.045	LS-2626:0.1 LA-63A:0.2 HBP:0.5
実施例 1 4	GMA:10	3P6:45	4G:45	-	1	f3:0.13 c2:0.045 s1:0.03	-
比較例 1	-	4P6:50	3G:50	-	1	f2:0.12	-
比較例 2	GMA:10	3P6:90	-	-	1	f2:0.12	-
比較例 3	GMA:10	-	3G:45,4G:45	-	1	f2:0.12	-

表2

No	発色色調	発色濃度	T _{1/2} (時間)	光線透過率 (%)	表面硬度	飽和吸水率 (%)	収れん係数 (%)	重合収縮率 (%)	重合歩留 まり	溶球試験 (g)
実施例1	赤紫色	1.0	230	92	94	2.7	5	11	0	80
実施例2	赤紫色	1.0	255	92	94	2.9	5	11	0	81
実施例3	赤紫色	1.0	245	92	92	2.7	5	11	0	78
実施例4	赤紫色	1.0	260	92	92	2.6	5	11	0	85
実施例5	赤紫色	1.0	225	92	90	3.0	6	11	0	80
実施例6	赤紫色	1.0	230	92	97	2.1	3	11	0	60
実施例7	赤紫色	1.0	243	91	93	2.5	4	11	0	75
実施例8	赤紫色	0.9	270	92	95	2.6	4	11	0	77
実施例9	赤紫色	0.9	262	92	93	2.6	4	11	0	75
実施例10	赤紫色	1.0	258	92	90	2.1	4	11	0	74
実施例11	ブラウン	0.8	253	92	94	2.9	5	11	0	82
実施例12	ブラウン	0.8	250	92	94	2.9	5	11	0	78
実施例13	グレー	0.8	248	92	94	2.9	5	11	0	80
実施例14	グレー	0.8	300	91	94	2.9	5	11	0	80

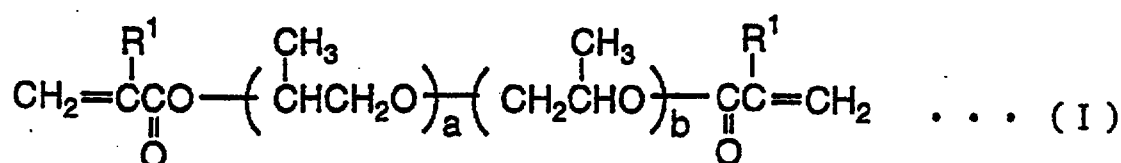
表2 (つづき)

No	発色剤	発色濃度	T _{1/2} (時間)	光線透過率 (%)	表面硬度	飽和吸水率 (%)	膨れ膨れ 率 (%)	重合収縮率 (%)	重合歩留 率 %	落球試験 (g)
比較例1	赤紫色	1.0	88	92	94	2.8	5	11	Δ	77
比較例2	赤紫色	1.0	120	92	99	1.8	2	10	○	35
比較例3	赤紫色	1.0	250	92	95	4.5	13	13	x	70

請求の範囲

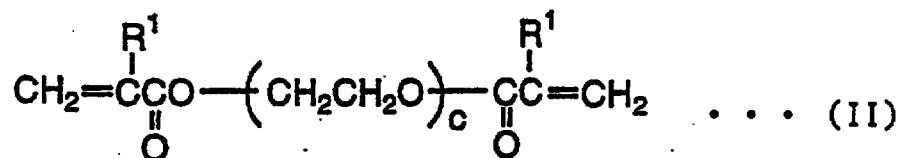
1. (A) 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物0.1～30重量部、

(B) 下記一般式(I)で表されるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート単量体30～70重量部、



ここで、R¹は水素原子またはメチル基であり、aおよびbは互いに独立に0～7の数である、但し、a+b=2～7である、

(C) 下記一般式(II)で表されるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート単量体20～60重量部、



ここで、R¹は水素原子またはメチル基であり、cは2～9の整数である、

および(D) (メタ)アクリレート単量体および/またはスチリル単量体0～35重量部からなる重合性単量体、但し、(A)、(B)、(C)および(D)の合計は100重量部である、

(E) α-メチルスチレンダイマーを重合性単量体100重量部に対して0.1～2重量部、並びに

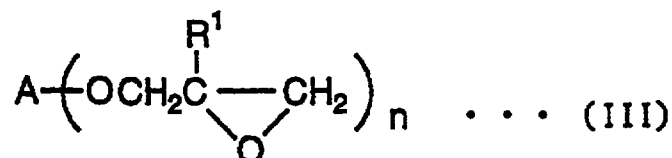
(F) フォトクロミック化合物を重合性単量体100重量部に対して0.001～10重量部

を含有してなることを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物。

2. 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物が下記式



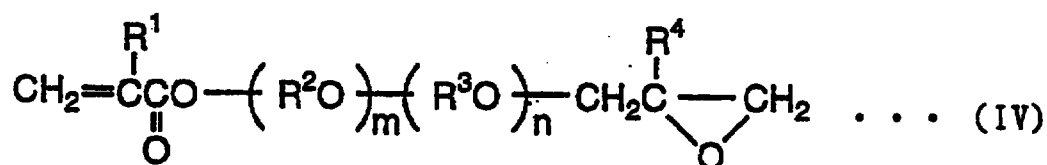
(III)



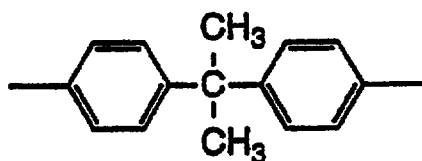
- (但し、Aは、n価のアルコール性水酸基含有化合物の残基、n価のフェノール性水酸基含有化合物の残基、または、n価のカルボン酸残基であり、R¹は水素原子またはメチル基であり、nは1～4の整数である。)

で表される化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。

3. 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物が下記式(IV)

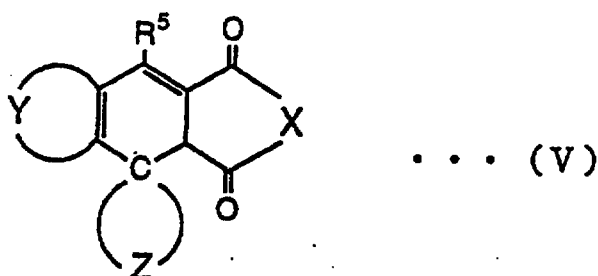


- (ただし、R¹およびR⁴は、それぞれ水素原子またはメチル基であり、R²およびR³は、それぞれ同種または異種のヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基、または下記式

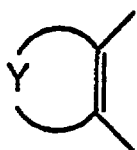


- で示される基であり、mおよびnは、それぞれ0または1である。) で表される化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。
- 15 4. フォトクロミック化合物が下記一般式(V)





[ここで、下記式



- で示される基はそれぞれ置換基を有していてもよい二価の芳香族炭
 5 化水素基または二価の不飽和複素環基であり、 R^5 は、アルキル基、
 アリール基または一価の複素環基であり、下記式



で示される基は、ノルボルニリデン基またはアダマンチリデン基で
 あり、Xは、酸素原子、

- 10 基 $>N-R^6$ 、

基 $>N-A_1-B_1-(A_2)-(B_2)-R^7$ 、

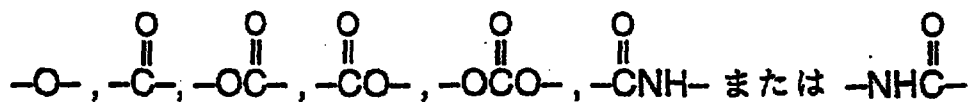
基 $>N-A_3-A_4$ 、または

基 $>N-A_3-R^8$ であり、

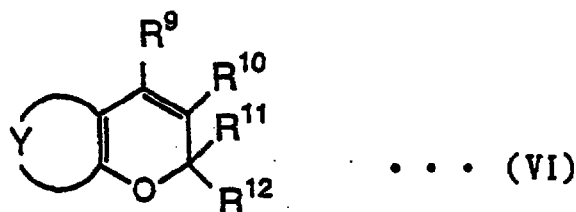
(ここで、 R^6 は、水素原子、アルキル基またはアリール基であり、

- 15 A_1 、 A_2 および A_3 は、同一もしくは異なり、アルキレン基、アルキ
 リデン基、シクロアルキレン基またはアルキルシクロアルカンージ
 イル基であり、 B_1 および B_2 は、同一もしくは異なり、下記式

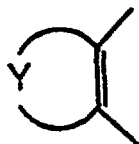




- で示される基であり、mおよびnは、それぞれ独立して0または1を示すが、mが0のときはnは0であり、R⁷は、アルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基であり、A₄は、ナフチル基であり、
- 5 R⁸は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基である。)]
- で表されるフルギド化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。
5. フォトクロミック化合物が下記式 (VI)

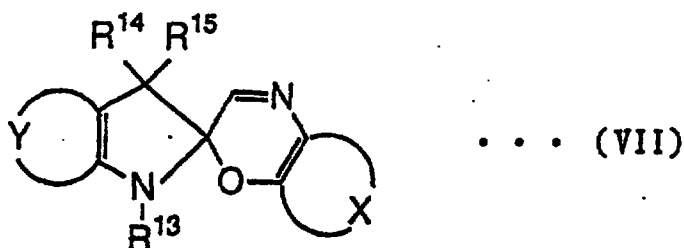


- ここで、R⁹、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、それぞれ同一または異なる水素原子、アルキル基、アリール基、置換アミノ基または飽和複素環基であり、R¹¹およびR¹²は、一緒になって環を形成していてもよく、下記式
- 10



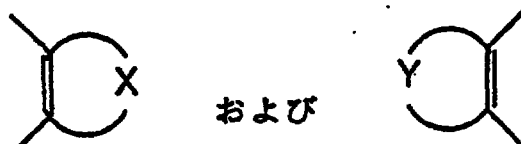
- で示される基は、それぞれ置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基である、
- 15
- で表されるクロメン化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。
6. フォトクロミック化合物が下記式 (VII)





- ここで、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ同一または異なり、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルアルキル基、アルコキシ基、アルキレンオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基、アルキレンチオアルキル基、アシル基、アシロキシ基またはアミノ基であり、 R^{14} および R^{15} は、一緒になって環を形成してもよく、また R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は置換基を有してもよく、そして下記式

10



で示される部分は、それぞれ独立に、それぞれ置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基である、で表されるスピロオキサジン化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。

- 15 7. フォトクロミック化合物が、上記式(V)で表されるフルギド化合物、上記式(VI)で表されるクロメン化合物および上記式(VII)で表されるスピロオキサジン化合物の組合せである請求項1に記載の硬化性組成物。

