

明 細 書

発明の名称 : フォトクロミック組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フォトクロミック性接着剤、特にポリカーボネート樹脂製の光学シート又はフィルムどうしを接合するためのフォトクロミック性接着剤として好適に使用できる新規なフォトクロミック組成物に関する。また、本発明は、該フォトクロミック組成物からなる接着層を介して光学シート又はフィルムが互いに接合されてなる積層構造を含む光学物品に関する。

背景技術

[0002] 近年米国を中心として、防眩性を有するサングラスなどに、透明で優れた耐衝撃性を有するポリカーボネートを用いたプラスチック基材の需要が急速に高まっている。そして、このようなプラスチック製サングラスにおいては、フォトクロミック色素と組み合わせることによって、周囲の明るさに応じて透過率が変化することにより防眩性を調節できるプラスチック製フォトクロミックサングラスが急速に人気を得ている。このようなサングラスは以下の方法により製造されている。

[0003] 例えば、耐衝撃性の高いプラスチック製フォトクロミックサングラスを製造する方法として、ウレタンーウレア樹脂中にフォトクロミック化合物を分散させることにより、該サングラスを製造する方法が知られている（特許文献1～4参照）。これら文献には、ウレタンーウレア樹脂、及びフォトクロミック化合物とを含む組成物をそのままサングラスにする方法（練り込み法）、または他の材質からなる基材上に該組成物をコーティングしてサングラスにする方法（コーティング法）が記載されている。これらの方法によれば、ウレタンーウレア樹脂中にフォトクロミック化合物が分散しているため、耐衝撃性が高く、優れたフォトクロミック特性を有するサングラスを製造することができる。

[0004] しかしながら、これらの方法は、直接サングラスを製造する方法であるた

め、それ以外の用途に広く使用することができなかった。例えば、練り込み法は組成物をレンズ型に流し込むため、それ以外の形状にすることができなかった。また、コーティング法においても、レンズ基材上に塗布してコーティング層を形成するため、それ以外の形状にすることができなかった。

[0005] 以上の様な点を改善するため、次のような提案が行われている。例えば、様々な形状の基材にフォトクロミック性を付与するために、フォトクロミック化合物を含むポリウレタン接着層を使用する方法が数多く検討されている。具体的には、“フォトクロミック色素を含有するポリウレタン樹脂接着層によりポリカーボネートシートを接合した積層シート”を用いる方法である（特許文献5及び特許文献6参照）。このような積層シートを用いることにより、形状にとらわれず、様々な基材へフォトクロミック性を付与することが可能となる。この積層シートを利用してサングラスを製造する具体的な方法としては、たとえば、該積層シートを金型内に装着し、ポリカーボネート樹脂を射出成形する方法が挙げられる。

[0006] しかし、これら従来の方法では、上記積層シートにおけるポリカーボネートシートの接着性や、接着層そのものの耐熱性が不十分であった。このため、上記積層シートを金型に装着し、次いで該金型にポリカーボネート樹脂を射出成形することによって光学物品を製造した場合、得られる光学物品において剥離が生じたり、光学歪が生じたりするといった問題があった。

[0007] また、本発明者等の検討によれば、前記積層シートを使用する方法において、ポリウレタン樹脂接着層に、特許文献1～4に記載されたウレタン－ウレア樹脂を使用したところ、例えば、ポリカーボネートへの接着性が十分でないことが分かった。

[0008] さらに、フォトクロミックサングラスは、その使用状況によって“耐汗性”が求められる（人間の汗が接触しても、その状態変化のないサングラスが求められる）場合があるが、従来の積層シートを使用したサングラスにおいては、ポリカーボネートシート等の剥離が見られ、十分にその要求に応えられるものがなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2007-138186号公報
特許文献2：特開2005-509704号公報
特許文献3：特表2005-520034号公報
特許文献4：特表2006-513276号公報
特許文献5：特表2003-519398号公報
特許文献6：米国特許出願公開第2004-096666号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の目的は、第一に、光学シート又は光学フィルムを接合するときの接着層として使用した場合に、優れた接着性（耐汗性）、耐熱性を有し、優れたフォトリソミック性を発揮するフォトリソミック組成物を提供することである。
- [0011] また、本発明の第二の目的は、光学シート又は光学フィルムがフォトリソミック性を有する接着層により接合された積層構造を含んでなる光学物品であって、該積層構造における優れた接着性、並びに優れた耐熱性および優れたフォトリソミック特性を有する光学物品を提供することである。
- [0012] さらに、本発明の第三の目的は、上記したような光学物品を製造するに当たり、光学シート又は光学フィルムとしてポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂からなるものを使用した場合であっても外観不良を起こすことなく光学物品を製造することができる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明者等は上記課題を解決すべく、フォトリソミック性ポリウレタンーウレア樹脂接着層の構造と得られる光学物品の特性との関係について鋭意検討を行った。その結果、（１）特定のポリウレタンーウレア樹脂を使用して形成したフォトリソミック性ポリウレタンーウレア樹脂接着層を用いた場合

には、得られる積層シートの接着性、耐熱性、耐汗性、フォトクロミック性およびその耐久性などが優れたものとなることを見出し本発明を完成するに至った。

[0014] 即ち、本発明は、(A) 分子鎖中にウレア結合を有し、かつテトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量%であるポリウレタンーウレア樹脂、及び(B) フォトクロミック化合物を含むことを特徴とするフォトクロミック組成物である。

発明の効果

[0015] 本発明のフォトクロミック組成物は、接着剤またはバインダーとして機能し、該組成物からなる接着層によりポリカーボネート樹脂などからなる光学シート又はフィルムを接合して積層シートを製造した場合、得られた積層シートは優れた接着性およびフォトクロミック特性を示す。また、得られた積層シートは、耐汗性も高い。すなわち、人口汗と接触させた後であっても、優れた接着性を示す。

[0016] さらに、上記接着層は優れた耐熱性を示すため、上記積層シートを金型に装着し、次いで該金型にポリカーボネート樹脂などの熱可塑性樹脂を射出成形することによって光学物品を製造した場合でも接着性やフォトクロミック特性が低下し難く、光学歪が生じ難い。

[0017] また、本発明の方法によれば、光学シート又はフィルムとして耐溶剤性に劣るポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を使用しても、溶媒による悪影響が回避できるので、フォトクロミック性を低下させることがない。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1で使用した(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂(U1)のGPCチャートと、(U1)を橋架けさせて得られた実施例1の(A)ポリウレタンーウレア樹脂のGPCチャートである。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のフォトクロミック組成物は、(A) 分子鎖中にウレア結合を有し、テトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量%であるポリウレタ

ソーウレア樹脂（以下、単にA成分ともいう。）並びに（B）フォトクロミック化合物（以下、単にB成分ともいう。）を含んでなることを特徴とする。以下、これらA成分およびB成分について説明する。

[0020] A成分：ポリウレタンソーウレア樹脂

本発明のフォトクロミック組成物のA成分は、分子鎖中にウレア結合（ $-R-NH-CO-NH-$ ）を有し、かつテトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量%であるポリウレタンソーウレア樹脂である。なお、このテトラヒドロフラン不溶分は、下記の方法で記載したソックスレー抽出器にて測定した値である。A成分のテトラヒドロフラン可溶分は、10.0～80.0質量%であり、不溶分と可溶分との合計質量は100質量%である。

[0021] テトラヒドロフラン不溶分の測定は、次の方法により確認した値である。具体的には、ソックスレー抽出器内に、フィルム状サンプル約1g（サンプル形状；膜厚40～50 μm 、約10cm $\times$ 15cm）を仕込んだガラス繊維製円筒フィルター（保留粒子径1 μm ）を設置し、約100mlのテトラヒドロフランを6時間還流させることにより実施した。還流終了後、フィルター内に残存する不溶分をフィルターごと乾燥させて重量を測定し、試験開始前のフィルター重量との差分を不溶分の重量とした。この重量を、仕込んだサンプル量で割ることにより、テトラヒドロフラン不溶分を算出した。

[0022] 本発明は、A成分を使用することにより優れた効果を発揮する。つまり、ウレア結合を有し、テトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量%であるポリウレタンソーウレア樹脂を使用するため、優れた効果を発揮する。テトラヒドロフラン不溶分を含むことは、高分子量物を含むこと、およびウレア結合を多く含むことを指す。高分子量物（例えば、架橋物）となるとテトラヒドロフランに不溶になり易い。また、高分子量化され、ウレア結合を多く有するとテトラヒドロフランに不溶になり易い。

[0023] このようなA成分を使用することにより優れた効果が発揮される理由は明らかではないが、本発明者等は以下の通り推定している。まず、A成分がウレア結合を有することにより、分子の剛直性が高くなると共に、分子鎖間の

水素結合がより強固となるため、耐熱性が向上したものと推定している。また、テトラヒドロフラン不溶分が存在するため（架橋構造を有する高分子量物を多く含むため）、さらに耐熱性が向上するものと考えられる。

[0024] また、優れたフォトクロミック特性を示す理由は、以下の通り推定している。フォトクロミック化合物の耐久性が向上することに関しては、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合がより強固となること、さらにはテトラヒドロフラン不溶分（架橋構造を有する高分子量物）を含むことによって、空気中の酸素が該ポリウレタンーウレア樹脂（A成分）中へ拡散し難くなり、フォトクロミック化合物の一般的な劣化機構として知られている光酸化劣化が抑制されたためであると推定している。

[0025] さらに、A成分を含むフォトクロミック組成物が光学シート又はフィルムとの接着強度が向上することに関しても、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合が強固となったこと、さらにはテトラヒドロフラン不溶分（架橋構造を有する高分子量物）を含むことによって、樹脂の凝集破壊が起こりにくくなったためであると推定している。特に、疑似汗（人口汗）と接触させた後であっても、光学シート又はフィルムとの接着強度を高く維持できるのは、ウレア結合、及び特定量のテトラヒドロフラン不溶分を有することに起因していると考えられる。

[0026] 本発明で使用するA成分は、テトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量%である。テトラヒドロフラン不溶分が90質量%を超える場合には、光学シート又はフィルムとの接着強度が低下するため好ましくない。一方、テトラヒドロフラン不溶分が20.0質量%未満となる場合には、接着強度、特に、人口汗と接触させた後の接着強度（以下、単に「耐汗性」とする場合もある）が低下するため好ましくない。通常状態における接着強度、耐汗性を向上させるためには、A成分に含まれるテトラヒドロフラン不溶分は、25.0～80.0質量%であることが好ましく、さらに、30.0～70.0質量%であることが好ましい。

[0027] A成分として使用するポリウレタンーウレア樹脂は、分子鎖中にウレア結

合を有し、テトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量%であるポリウレタンーウレア樹脂であれば、その製造方法は特に制限されるものではない。例えば、ポリウレタンーウレア樹脂を架橋したり、高分子量化することにより、テトラヒドロフラン不溶分が前記範囲を満足するように調整すればよい。中でも、フォトクロミック特性、及び接着性が良好であるという理由から、A成分は、(A')分子鎖中にウレア結合を有し、テトラヒドロフランに可溶な可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と、(C)分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物との反応生成物を含むことが好ましい。

以下、これらの成分について説明する。

[0028] A'成分：可溶性ポリウレタンーウレア樹脂

可溶性ポリウレタンーウレア樹脂(A'成分)は、テトラヒドロフランに100質量%可溶である。テトラヒドロフランに可溶であるか否かは、下記の実施例で記載したテトラヒドロフランを使用したソックスレー抽出によって確認できる。この可溶性ポリウレタンーウレア樹脂(A'成分)は、分子鎖中にウレア結合を有し、かつテトラヒドロフランに可溶であれば特に制限されるものではないが、接着性、及びフォトクロミック特性の観点から、

(A1) ポリカーボネートポリオール、及びポリカプロラクトンポリオールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のポリオール化合物(以下、単にA1成分ともいう。)と、

(A2) 分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物(以下、単にA2成分ともいう。)と、

(A3) 分子内に2つ以上のアミノ基を有するアミノ基含有化合物(以下、単にA3成分ともいう。)と、

(A4) 分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つまたは2つ有し、かつ、分子内にピペリジン構造を有する機能性付与化合物とを反応して得られるものであることが好ましい。このような可溶性ポリウレタンーウレア樹脂(A'成分)においては、原料であるA3成分としてア

ミノ基含有化合物を使用することに起因して、分子内にウレア結合が導入される。以下、これら成分について説明する。

[0029] A 1 成分：ポリオール化合物

A 1 成分のポリオール化合物としては、生成する可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A' 成分）が高架橋体になり過ぎないという理由から分子中に含まれる水酸基数が 2～6 であることが好ましく、有機溶剤への溶解性を考慮すれば、分子中に含まれる水酸基数は 2～3 であることがより好ましい。また、前述のポリカーボネートポリオール、及びポリカプロラクトンポリオールなどのポリオール化合物は、単独で使用しても良く、2 種類以上を併用しても構わないが、耐熱性、接着性、耐候性、耐加水分解性などの観点から、特にポリカーボネートポリオールを使用することが好ましい。

以下、A 1 成分として使用される各種化合物について詳しく説明する。

[0030] ポリカーボネートポリオール： A 1 成分として使用されるポリカーボネートポリオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-4-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノール A のエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス（ β -ヒドロキシエチル）ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール類の 1 種類以上のホスゲン化より得られるポリカーボネートポリオール、或いはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、及びジフェニルカーボネート等によるエステル交換法により得られるポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。この低

分子ポリオール類なかでも、最終的に得られるポリウレタンーウレア樹脂（A成分）の接着性、及び発色濃度の観点から、直鎖のアルキル鎖を有する低分子ポリオール類がより好ましく、側鎖にアルキル基を有する低分子ポリオールから合成されたポリカーボネートポリオールは、接着性、及びフォトリソミック特性が低下する傾向が見られる。

[0031] A1成分としてのポリカーボネートポリオールにおいては、最終的に得られるポリウレタンーウレア樹脂（A成分）の耐熱性、及びフォトリソミック特性（発色濃度、退色速度、耐候性など）、特にフォトリソミック化合物の耐候性の観点から、数平均分子量は好ましくは400～2000、より好ましくは500～1500、最も好ましくは600～1200である。

[0032] これらポリカーボネートポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノール（登録商標）」シリーズ、株式会社クラレ製「クラレポリオール（登録商標）」シリーズ、ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル（登録商標）」シリーズ、日本ポリウレタン工業株式会社製「ニッポラン（登録商標）」シリーズ、宇部興産株式会社製「ETERNACOLL（登録商標）」シリーズなどを挙げることができる。

[0033] ポリカプロラクトンポリオール： A1成分として使用されるポリカプロラクトンポリオールとしては、 ϵ -カプロラクトンの開環重合により得られる化合物が使用できる。A1成分としてのポリカプロラクトンポリオールにおいては、ポリカーボネートポリオールにおける場合と同様な理由から、数平均分子量は好ましくは400～2000、より好ましくは500～1500、最も好ましくは600～1200である。

[0034] このようなポリカプロラクトンポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、ダイセル化学工業株式会社製「プラクセル（登録商標）」シリーズなどを挙げることができる。

[0035] また、ポリオール化合物としては、本発明のA1成分に加えて、下記のポリエーテルポリオール、及びポリエステルポリオールなどを併用することも

できる。

[0036] ポリエーテルポリオール： ポリエーテルポリオールとしては、分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物とアルキレンオキサイドとの反応により得られるポリエーテルポリオール化合物及び該ポリエーテルポリオール化合物の変性体である、ポリマーポリオール、ウレタン変性ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルコポリマーポリオール等を挙げることができる。

[0037] なお、上記分子中に活性水素含有基を2個以上有する化合物としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどの分子中に水酸基を1個以上有するグリコール、グリセリン等のポリオール化合物が挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。

[0038] また、前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物が挙げられ、これらは単独で使用しても2種類以上を混合して使用しても構わない。

[0039] ポリエーテルポリオールにおいては、ポリカーボネートポリオールにおける場合と同様な理由から、数平均分子量は好ましくは400～2000、より好ましくは500～1500、最も好ましくは600～1200である。

[0040] このようなポリエーテルポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、旭硝子株式会社製「エクセノール（登録商標）」シリーズ、「エマルスター（登録商標）」、株式会社ADEKA製「アデカポリエーテル」シリーズなどを挙げることができる。

[0041] ポリエステルポリオール： ポリエステルポリオールとしては、多価アルコールと多塩基酸との縮合反応により得られるポリエステルポリオールなどを挙げることができる。ここで、前記多価アルコールとしては、エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-

ブタンジオール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、3,3-ビス(ヒドロキシメチル)ヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。また、前記多塩基酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独で使用しても、2種類以上を混合して使用しても構わない。

ポリエステルポリオールにおいては、ポリカーボネートポリオールにおける場合と同様な理由から、数平均分子量は好ましくは400~2000、より好ましくは500~1500、最も好ましくは600~1200である。

[0042] これらポリエステルポリオールは、試薬としてまたは工業的に入手可能であり、市販されているものを例示すれば、DIC株式会社製「ポリライト（登録商標）」シリーズ、日本ポリウレタン工業株式会社製「ニッポラン（登録商標）」シリーズ、川崎化成工業株式会社製「マキシモール（登録商標）」シリーズなどを挙げるができる。

[0043] A2成分：ジイソシアネート化合物

本発明でA2成分として使用される分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物としては、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物、及びこれらの混合物が使用される。これらの中でも、耐候性の観点から脂肪族ジイソシアネート化合物及び／又は脂環式ジイソシアネート化合物を使用することが好ましい。また、同様の理由からA2成分のジイソシアネート化合物の30~100質量%、特に50~100質量%が脂肪族ジイソシアネート化合物であることが好ましい。

[0044] A2成分として好適に使用できるジイソシアネート化合物を例示すれば、

テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1, 8-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサン-1, 6-ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；シクロブタン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2, 6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）の異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2, 4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 9-ジイソシアナト-5-メチルノナン、1, 1-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2-イソシアナト-4-〔（4-イソシアナトシクロヘキシル）メチル〕-1-メチルシクロヘキサン、2-（3-イソシアナトプロピル）シクロヘキシルイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート化合物；フェニルシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（フェニルイソシアネート）の異性体混合物、トルエン-2, 3-ジイソシアネート、トルエン-2, 4-ジイソシアネート、トルエン-2, 6-ジイソシアネート、フェニレン-1, 3-ジイソシアネート、フェニレン-1, 4-ジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-ジイソシアナトメチルベンゼン、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメトキシ（1, 1'-ビフェニル）、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、1, 2-ジイソシアナトベンゼン、1, 4-ビス（イソシアナトメチル）-2, 3, 5, 6-テトラクロロベンゼン、2-ドデシル-1, 3-ジイソシアナトベンゼン、1-イソシアナト-4-〔（2-イソシアナトシクロヘ

キシル) メチル] 2-メチルベンゼン、1-イソシアナト-3-[(4-イソシアナトフェニル) メチル]-2-メチルベンゼン、4-[(2-イソシアナトフェニル) オキシ] フェニルイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物などを挙げることができる。

[0045] これらの中でも、得られる可溶性ポリウレタン-ウレア樹脂(A'成分)、さらには最終的に得られるポリウレタン-ウレア樹脂(A成分)の耐候性の観点から、上記の通り、A2成分のジイソシアネート化合物の30~100質量%、特に50~100質量%が、脂肪族ジイソシアネート化合物、及び脂環式ジイソシアネート化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート化合物であることが好ましい。好適な化合物を具体的に例示すると、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、オクタメチレン-1,8-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、2,4-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、2,6-メチルシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)の異性体混合物、ヘキサヒドロトルエン-2,4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエン-2,6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1,3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1,4-ジイソシアネートが挙げられる。これらのイソシアネート化合物は、単独で使用してもよく、2種類以上を併用しても構わない。

[0046] A3成分：アミノ基含有化合物

本発明でA3成分として使用されるアミノ基含有化合物は、分子内に2つ以上のアミノ基($-NH_2$ 、または $-NH(R)$ 。但し、Rはアルキル基、特に炭素数1~5のアルキル基を意味する。)を有するアミノ基含有化合物で

ある。

該A3成分は、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A'成分）を合成する際の鎖延長剤として機能するものであり、鎖延長剤として、A3成分を用いることによりポリウレタン樹脂中にウレア結合が導入され、ポリウレタンーウレア樹脂となる。

[0047] 得られる可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A'成分）を適度の硬さにし、また、耐熱性、接着性、フォトクロミック特性を良好に維持するためには、アミノ基含有化合物の分子量は、50～300であることが好ましく、50～250であることがより好ましく、100～220であることが最も好ましい。

[0048] A3成分のアミノ基含有化合物としては、ジアミン、及びトリアミンよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好適に使用し得る。本発明においてアミノ基含有化合物として好適に使用される化合物を具体的に例示すれば、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、ピペラジン、N,N-ビス-(2-アミノエチル)ピペラジン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(4-アミノ-3-ブチルシクロヘキシル)メタン、1,2-、1,3-及び1,4-ジアミノシクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジン、フェニレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタンジアミン、N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジブチルエチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1,2,5-ペンタントリアミン等を挙げることができる。

[0049] アミノ基含有化合物においては、耐熱性、接着性、フォトクロミック化合物の耐久性などの観点から、特にジアミン化合物を使用することが好ましい

。この理由は、A' 成分を合成する際に、アミノ基含有化合物を用いることにより、得られる可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A' 成分）がウレア結合を有することになり、分子の剛直性が高くなると共に、分子鎖間の水素結合がより強固となるため、耐熱性が向上するものと推定している。また、フォトクロミック化合物の耐久性が向上することに関しては、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合がより強固となることによって、空気中の酸素が該可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A' 成分）中へ拡散し難くなり、フォトクロミック化合物の一般的な劣化機構として知られている光酸化劣化が抑制されたためであると推定している。さらに、密着強度が向上することに関しては、ウレア結合の存在により分子鎖間の水素結合が強固となって樹脂の凝集破壊が起こりにくくなったためであると推定している。

[0050] また、前記アミノ基含有化合物のなかにおいて、耐水性、及び耐汗試験への安定性の観点から、イソホロンジアミン、ビスー（4ーアミノシクロヘキシル）メタン、ノルボルナンジアミンを用いることがより好ましく、その中でも、ビスー（4ーアミノシクロヘキシル）メタンを用いることが最も好ましい。

[0051] A 4 成分：機能性付与化合物

本発明において使用される A 4 成分は、分子内にイソシアネート基と反応しうる基を 1 つまたは 2 つ有し、かつ、分子内にピペリジン構造を有する機能性付与化合物である。この機能性付与化合物は、ピペリジン構造の代わりにヒンダードフェノール構造、トリアジン構造、またはベンゾトリアゾール構造を有するものであってもよい。ただし、最も優れた効果を発揮するのは、ピペリジン構造を有する機能性付与化合物である。

[0052] このような機能性付与化合物を用いることによって、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A' 成分）にピペリジン構造を導入することができる。その結果、光安定性能、酸化防止性能、及び紫外線吸収性能等の機能性に優れた可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A' 成分）から、これら機能性に優れたポリウレタンーウレア樹脂（A 成分）を得ることができる。

[0053] 分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つまたは2つ有し、かつ、分子内にピペリジン構造を有する機能性付与化合物

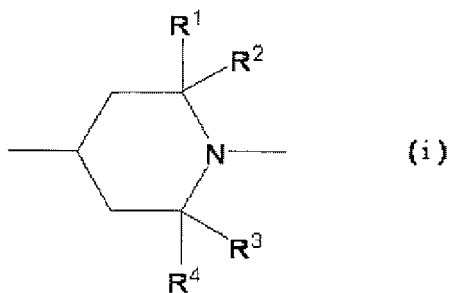
イソシアネート基と反応しうる基とは、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ 、及び $-\text{NH}(\text{R})$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、メルカプト基（ $-\text{SH}$ ：チオール基）、カルボキシル基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 〕、又は酸クロライド基〔 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCl}$ 〕が挙げられる。特に、優れた効果を発揮する可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A'成分）を得るためには、このイソシアネート基と反応しうる基は分子内に1つであることが好ましい。この理由は、明らかではないが、以下のように考えられる。該基が1つであることにより、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A'成分）の側鎖、末端に機能性付与化合物が導入される。そのため、ラジカル等の耐久性を低下させる物質に効率よく、機能性付与化合物が作用できるものと考えられる。

[0054] また、前述のピペリジン構造は、特に光安定化効果を発揮する。この構造を有する化合物を使用することにより、A'成分、またはA成分自体、及びフォトクロミック化合物の耐久性（光安定性）を向上することができる。以下、A4成分として使用される各種化合物について詳しく説明する。

[0055] ピペリジン構造を有する機能性付与化合物

本発明でA4成分として使用されるピペリジン構造を有する機能性付与化合物としては、下記一般式（i）で示される構造を分子内に有する化合物が好適に使用できる。

[0056] [化1]



（式中、

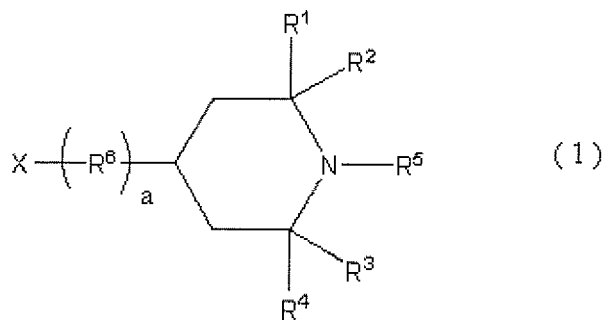
R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基であり、特に、メチル基であることが好ましい。)。

[0057] 上記ピペリジン環の窒素原子、または、4位の炭素原子にイソシアネート基と反応しうる基を有する化合物が、ピペリジン構造を有する機能性付与化合物に該当する。

[0058] 以下、より具体的な化合物について説明する。

本発明でA4成分として使用される機能性付与化合物の中で、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (A' 成分) の末端にピペリジン構造を導入しうる化合物としては、下記一般式 (1) で示される化合物などを挙げられる。

[0059] [化2]



(式中、

R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、前記一般式 (i) におけるものと同義であり、

R^5 は、炭素数1～10のアルキル基、または水素原子であり、

R^6 は炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数3～20のポリメチレン基であり、 a は0または1であり、

X は、イソシアネート基と反応しうる基である。)。

[0060] 上記一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基であるが、4つのアルキル基全てメチル基であることが好ましい。

[0061] R^5 は、炭素数1～10のアルキル基、または水素原子である。中でも、入手の容易さの観点から、炭素数1～4のアルキル基、または水素原子である

ことが好ましい。なお、 $R^1 \sim R^4$ が炭素数1～4のアルキル基であるため、 R^5 が水素原子であっても、立体障害の影響で R^5 が結合している窒素原子とイソシアネート基が反応することはない。

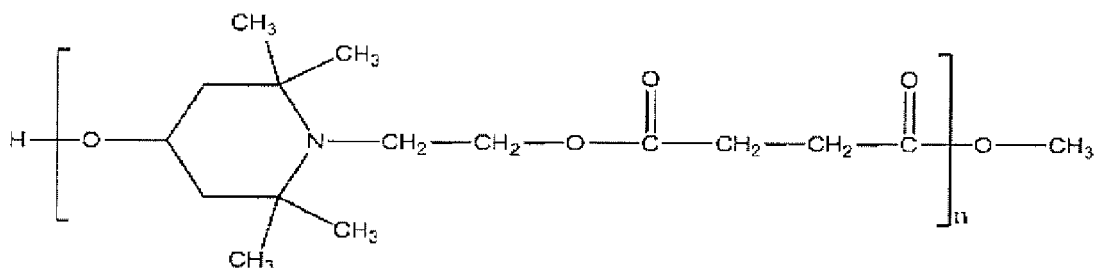
[0062] R^6 は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数3～20のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、又は炭素数3～10のポリメチレン基である。なお、 a は、 R^6 の数を示すが、 a が0の場合は、 X が直接ピペリジン環に結合しているものを指す。

[0063] X は、イソシアネート基と反応しうる基であり、好ましくは、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基である。中でも、イソシアネート基との反応性、入手の容易さなどの観点からアミノ基、及び水酸基であることが好適である。

[0064] 上記式(1)で示される機能性付与化合物を具体的に例示すれば、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アミノピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノブチルピペリジンなどを挙げることができる。

[0065] また、可溶性ポリウレタン-ウレア樹脂(A' 成分)の末端にピペリジン構造を導入しうる化合物としては、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの反応物である下記化合物も使用することが出来る。

[0066] [化3]

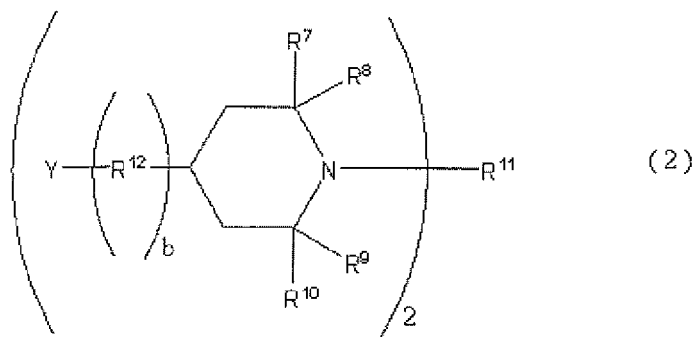


[0067] なお、上記化合物において、 n は5～20の範囲を満足することが好ましい。

[0068] 本発明で使用されるA4成分の中で、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（A'成分）の主鎖中にピペリジン構造を導入しうる化合物としては、下記一般式（2）、（3）、（4）で示される化合物などを使用することが好適である。

[0069] 下記式（2）

[化4]



（式中、

R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基であり、

、

R^{11} は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数3～20のポリメチレン基であり、

R^{12} は、炭素数1～20のアルキレン基、又は炭素数3～20のポリメチレン基であり、 b は0または1であり、

Y は、イソシアネート基と反応しうる基である。）

で示される化合物も好適に使用できる。

[0070] 上記一般式（2）において、 R^7 、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基であるが、4つのアルキル基全てメチル基であることが好ましい。

[0071] R^{11} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメ

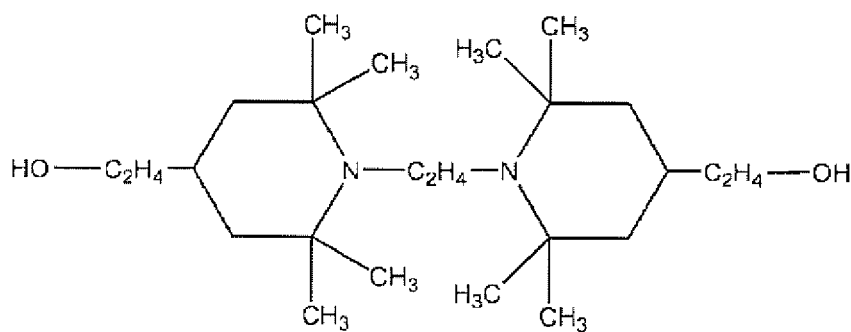
チレン基であり、好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、または炭素数 3 ～ 10 のポリメチレン基である。

[0072] R^{12} は、炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、または炭素数 3 ～ 20 のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、または炭素数 3 ～ 10 のポリメチレン基である。なお、 b が 0 の場合には、 Y が直接ピペリジン環に結合しているものを指す。

[0073] Y は、前記一般式 (1) 中の X と同様である。

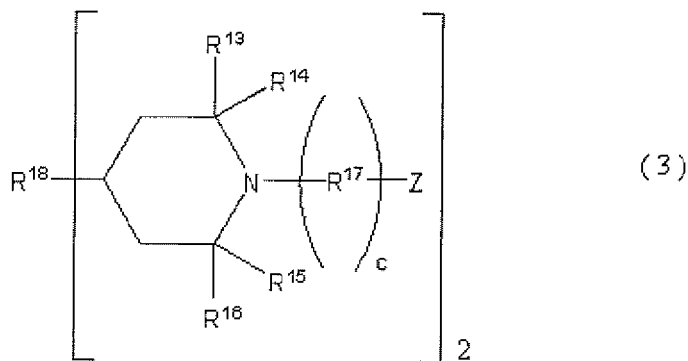
[0074] 上記式 (2) で示される機能性付与化合物を例示すれば、下記化合物などを挙げることができる。

[0075] [化5]



下記式 (3)

[化6]



(式中、

R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル

基であり、

R^{17} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基であり、 c は0または1であり、

R^{18} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基であり、

Z は、イソシアネート基と反応しうる基である。）

で示される化合物も好適に使用できる。

[0076] 上記一般式(3)において、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{16} は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基であるが、4つのアルキル基全てメチル基であることが好ましい。

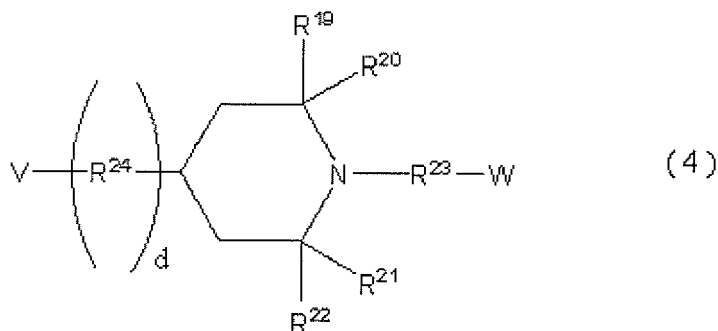
[0077] R^{17} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、または炭素数3～10のポリメチレン基である。なお、 c が0の場合には、 Z が直接ピペリジン環に結合しているものを指す。

[0078] R^{18} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基である。

[0079] Z は、前記一般式(1)中の X と同様である。

[0080] 上記一般式(3)で示されるピペリジン環含有化合物を例示すれば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-メトキシ-4-ピペリジニル)セバケートなどを挙げることができる。

[0081] [化7]



(式中、

R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、及び R^{22} は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基であり、

R^{23} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基であり、 R^{24} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基であり、

V及びWは、それぞれ、イソシアネート基と反応しうる基である。)

[0082] 上記一般式(4)において、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、及び R^{22} は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基であるが、4つのアルキル基全てがメチル基であることが好ましい。

[0083] R^{23} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、または炭素数3～10のポリメチレン基であり、

R^{24} は、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数3～20のポリメチレン基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキレン基、または炭素数3～10のポリメチレン基である。なお、dは0または1であり、dが0の場合には、Vが直接ピペリジン環に結合するものを指す。

[0084] また、V及びWは、前記一般式(1)中のXと同様であり、同一の基であっても、異なる基であってもよい。

[0085] 上記一般式(4)で示されるピペリジン環含有化合物を例示すれば、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールなどを挙げることができる。

[0086] (好適なA4成分、及びその導入位置)

上記A4成分は、ポリウレタン-ウレア樹脂(A成分)、及びフォトクロミック化合物の耐候性の向上を目的として、可溶性ポリウレタン-ウレア樹脂(A'成分)の末端、主鎖、側鎖などのいずれにも導入することが可能である。中でも、(A')可溶性ウレタン-ウレア樹脂自体の耐熱性、機械的強度(接着強度)を損なわないという観点から、(A')可溶性ポリウレタン

ーウレタ樹脂の末端に導入することが好ましい。(A')可溶性ウレタンーウレタ樹脂の耐熱性、接着強度が高くなることにより、(A')可溶性ポリウレタンーウレタ樹脂と下記に詳述する(C)成分とを反応させた反応生成物を含む(A)ポリウレタンーウレタ樹脂の性能をより一層向上できる。

[0087] また、上記A4成分の中でも好適なものは、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ヒドロキシピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-アミノピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ヒドロキシピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-アミノピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-アミノメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-アミノブチルピペリジンが挙げられる。

[0088] A'成分の合成方法

上記A1成分、A2成分、A3成分およびA4成分を反応させて、A'成分を得る場合には、所謂ワンショット法又はプレポリマー法を採用することができ、たとえば次のような方法によって好適にA'成分を得ることができる。

[0089] 合成方法1(末端に機能性付与化合物を有するA'成分)

最初にA1成分とA2成分とを反応させてウレタンプレポリマーを得、次いで該ウレタンプレポリマーとA3成分を反応させることにより、末端にイソシアネート基を有するポリウレタンーウレタ樹脂を合成し、最後にA4成分を加えることで、本発明のA'成分を合成することができる。

[0090] 上記方法において、A1成分とA2成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)などの有機溶媒が使用できる。反応に際しては、ジイソシアネート化合物中のイソシアネート基と不純物としての水との反応を避けるため、各種反応試剤及び溶媒は、予め脱水処理を行い、十分に

乾燥しておくことが好ましい。また、上記反応を行う際には、ジラウリル酸ジブチルスズ、ジメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、テトラメチル-1, 6-ヘキサジアミン、テトラメチル-1, 2-エタレンジアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタンなどの触媒を用いてもよい。触媒を使用する際の添加量としては、該A'成分の合計100質量部に対して0.001～1質量部であることが好ましい。

[0091] このようにして得られたウレタンプレポリマーとA3成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、0～100℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、2-ブタノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

[0092] 上記で得られた末端にイソシアネート基を有するポリウレタン-ウレア樹脂とA4成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、0～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、2-ブタノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

[0093] 合成方法2（主鎖に機能性付与化合物を有するA'成分）

A1成分とA2成分とを反応させてウレタンプレポリマーを得、さらに分子内にイソシアネート基と反応しうる基を2つ有するA4成分を混合・反応させることにより、機能性付与化合物を有するウレタンプレポリマーを得、次いで該ウレタンプレポリマーとA3成分を反応させることにより、本発明のA'成分を製造することができる。

[0094] 上記方法において、A1成分とA2成分との反応、さらにA4成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活

性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）などの有機溶媒が使用できる。反応に際しては、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基と不純物としての水との反応を避けるため、各種反応試剤及び溶媒は、予め脱水処理を行い、十分に乾燥しておくことが好ましい。また、上記反応を行う際には、ジラウリル酸ジブチルスズ、ジメチルイミダゾール、トリエレンジアミン、テトラメチルー1,6-ヘキサジアミン、テトラメチルー1,2-エタンジアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンなどの触媒を添加してもよい。触媒を使用する際の添加量としては、該A'成分の合計100質量部に対して0.001～1質量部であることが好ましい。

[0095] このようにして得られたウレタンプレポリマーとA3成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、0～100℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、2-ブタノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THFなどを使用することができる。

[0096] 合成方法3（側鎖に機能性付与化合物を有するA'成分）

まず、分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つ有するA4成分と、イソシアネート基を3つ有するトリイソシアネート化合物を反応させ、側鎖に機能性構造を有するジイソシアネート化合物を合成する。このジイソシアネート化合物とA1成分、及びA2成分とを反応させてウレタンプレポリマーを得、次いでA3成分と反応させることにより、本発明のA'成分を製造することができる。

[0097] 上記方法において、トリイソシアネート化合物とA4成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰

雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）などの有機溶媒が使用できる。反応に際しては、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基と不純物としての水との反応を避けるため、各種反応試剤及び溶媒は、予め脱水処理を行い、十分に乾燥しておくことが好ましい。

[0098] 上記の方法により得られた側鎖に機能性付与化合物を有するジイソシアネート化合物、A1成分、及びA2成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、25～120℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）などの有機溶媒が使用できる。反応に際しては、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基と不純物としての水との反応を避けるため、各種反応試剤及び溶媒は、予め脱水処理を行い、十分に乾燥しておくことが好ましい。また、上記反応を行う際には、ジラウリル酸ジブチルスズ、ジメチルイミダゾール、トリエチレンジアミン、テトラメチルー1,6-ヘキサジアミン、テトラメチルー1,2-エタンジアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタンなどの触媒を添加してもよい。触媒を使用する際の添加量としては、該A'成分の合計100質量部に対して0.001～1質量部であることが好ましい。

[0099] このようにして得られたウレタンプレポリマーとA3成分との反応は、溶媒の存在下または非存在下で両者を窒素あるいはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下中、0～100℃で0.5～24時間反応させればよい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、2-ブタノール、n-ブタノール、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、DMF、DMSO、THF

などを使用することができる。

[0100] (A') 成分の合成における A 1、A 2、A 3、及び A 4 成分の使用量)

上記方法において反応に使用する A 1 成分、A 2 成分、A 3 成分、および A 4 成分の量比は適宜決定すればよいが、得られる可溶性ポリウレタンーウレシア樹脂 (A' 成分) の耐熱性、接着強度、フォトクロミック特性 (発色濃度、退色速度、耐候性など) などのバランスの観点から、次のような量比とすることが好ましい。すなわち、A 1 成分に含まれる水酸基の総モル数を n_1 とし、A 2 成分に含まれるイソシアネート基の総モル数を n_2 とし、A 3 成分に含まれるアミノ基の総モル数を n_3 とし、A 4 成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基 (具体的にはアミノ基、水酸基、メルカプト基及び／又はカルボキシル基等) の総モル数を n_4 としたときに、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 0.30 \sim 0.89 / 1 / 0.10 \sim 0.69 / 0.01 \sim 0.20$ となる量比、特に $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 0.40 \sim 0.83 / 1 / 0.15 \sim 0.58 / 0.02 \sim 0.15$ となる量比とすることが好ましく、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 0.55 \sim 0.78 / 1 / 0.20 \sim 0.43 / 0.02 \sim 0.10$ となる量比とすることが最も好ましい。ここで、上記 $n_1 \sim n_4$ は、各成分として用いる化合物の使用モル数と該化合物 1 分子中に存在する各基の数の積として求めることができる。

[0101] 本発明で使用する A' 成分は、末端には反応性の基を有さないことが好ましい。特に、末端にイソシアネート基が残存しないように不活性化させることが好ましい。そのため、製造時には、 $n_2 = n_1 + n_3 + n_4$ となるような配合割合で製造することが好ましい。 n_2 よりも n_1 、 n_3 、及び n_4 の合計モル数 ($n_1 + n_3 + n_4$) が大きい場合には、再沈殿等により、未反応の A 1、A 3、A 4 成分を除去してやればよい。また、 n_1 、 n_3 、及び n_4 も合計モル数よりも n_2 大きい場合には、その差分 ($n_2 - (n_1 + n_3 + n_4)$) について、下記に詳述する反応停止剤 (A 5 成分) を使用することもできる。

[0102] A 5 成分：反応停止剤

前述の A' 成分の合成方法に記載した方法により、A 1 成分、A 2 成分、A 3 成分、及び A 4 成分を反応させ、得られたポリウレタンーウレア樹脂の末端にイソシアネート基が残存している場合には、イソシアネート基と反応する活性水素を有する反応停止剤を添加し、末端を不活性化することができる。また、A 4 成分の代わりに A 5 成分を使用して末端を不活性化することもできる。末端にイソシアネート基が残存していても構わないが、保存時に水分等が混入し高分子量成分等が生成することで、ゲル化などの品質低下、もしくは物性変化が生じる恐れがある。イソシアネート基が残存するかどうかは、赤外線吸収スペクトルを測定することにより判断可能である。

[0103] 本発明の A 5 成分は、末端がイソシアネート基であるポリウレタンーウレア樹脂と反応させるため、(A 5) 分子内に 1 つのイソシアネート基と反応しうる基を有する反応停止剤である。

[0104] 前述のイソシアネート基と反応しうる基とは、アミノ基 ($-NH_2$ 、及び $-NH(R)$)、水酸基 ($-OH$)、メルカプト基 ($-SH$: チオール基)、カルボキシル基 [$-C(=O)OH$]、又は酸クロライド基 [$-C(=O)OCI$] が挙げられる。

[0105] この反応停止剤は、イソシアネート基と反応しうる基を分子内に 1 つだけ有する。イソシアネート基と反応しうる基が分子内に 2 つ以上存在すると、ポリウレタンーウレア樹脂が高分子量化し、有機溶剤希釈時に高粘度になるため、塗膜形成が困難になる。該反応停止剤を、ポリウレタンーウレア樹脂の末端に導入することにより、ポリウレタンーウレア樹脂の数平均分子量を制御することが可能となり、接着性、及び耐熱性を容易に目的の物性に調整できる。

[0106] 反応停止剤としては、アミン、アルコール、チオール、及びカルボン酸を用いることができる。具体的には、ノルマルブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソプロピルアミン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、se

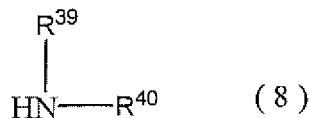
c-ブタノール、tert-ブタノール、酢酸等を挙げることができる。

[0107] また、上記したA4成分である機能性付与化合物を反応停止剤として使用することにより、ポリウレタン-ウレア樹脂に機能性付与化合物を導入すると同時に末端のイソシアネート基を不活性化することができる。

[0108] 以下に本発明において、好適に使用できる反応停止剤を説明する。

[0109] 反応停止剤として好ましい化合物は、下記一般式(8)、及び(9)で示すことができる。

[0110] [化8]



(式中、

R^{39} は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシカルボニル基または水素原子であり、

R^{40} は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはエステル基である。)

[0111] R^{39} が水素原子である化合物をA5成分として用いた場合には、ポリウレタン-ウレア樹脂の末端は、 $-NH(R^{40})$ となるが、この $-NH(R^{40})$ は、他のポリマー、およびイソシアネート化合物とは実質的に反応しない。そのため、 $-NH(R^{40})$ は、イソシアネート基と反応しうる基には該当しない。

[0112] 上記一般式(8)において、 R^{39} は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシカルボニル基または水素原子である。中でも、 R^{39} は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシカルボニル基、または水素原子であることが好ましい。前記アリール基、及びアラルキル基は、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子を置換基として有してもよい。

[0113] 好適な R^{39} を例示すれば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イ

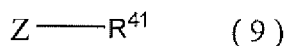
ソプロピル基、ノルマルブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、フェニル基、ベンジル基、1, 1-ジメチルベンジル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、又は水素原子等が挙げられる。

[0114] また、 R^{40} は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルキルオキシカルボニル基である。中でも、 R^{40} は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルキルオキシカルボニル基であることが好ましい。前記アリール基は、炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子を置換基として有してもよい。

[0115] 好適な R^{40} を例示すれば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、フェニル基、ベンジル基、1, 1-ジメチルベンジル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、又はカルボキシプロピル基等が挙げられる。

[0116] 下記一般式(9)

[化9]



(式中、

R^{41} は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルキルオキシカルボニル基であり、

Zは、水酸基、カルボキシル基、またはチオール基である。)

で示される化合物も、反応停止剤として好適に使用できる。

[0117] 上記一般式(9)において、 R^{41} は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルキルオキシカルボニル基であり、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルキルオキシカルボニル基であることが好ましい。このアリール基、及びアラルキル基は

、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、ハロゲン原子を置換基として有してもよい。好ましい基としては、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子を有するフェニル基が挙げられる。好適な R⁴¹ を例示すれば、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、フェニル基、ベンジル基、1, 1-ジメチルベンジル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、及びカルボキシプロピル基等が挙げられる。

[0118] 上記一般式 (9) における Z は、ポリウレタン-ウレア樹脂末端に存在するイソシアネート基と反応しうる基であり、具体的には水酸基、カルボキシル基、またはチオール基であり、好ましくは水酸基である。

[0119] 上記一般式 (8)、及び (9) で示される具体的な化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ノルマルブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、4-ヘプチルアミン、オクチルアミン、1, 1-ジプロピルブチルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジ-tert-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、メチルエチルアミン、メチルブチルアミン、メチルペンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチルヘプチルアミン、メチルオクチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルペンチルアミン、エチルヘキシルアミン、エチルヘプチルアミン、エチルオクチルアミン、プロピルブチルアミン、イソプロピルブチルアミン、プロピルペンチルアミン、プロピルヘキシルアミン、プロピルヘプチルアミン、プロピルオクチルアミンなどのアミン類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、2-ブタノール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デカノール、2-デカ

ノールなどのアルコール類；メタンチオール、エタンチオール、1-プロパンチオール、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-ブタンチオール、プロパンチオール、ヘキサンチオール、ヘプタンチオール、オクタンチオール、ドデカンチオール、2-メチル-1-ブタンチオール、2-メチルプロパンチオール、3-メチル-2-ブテンチオール、1, 1-ジメチルヘプタンチオール、シクロヘキサンチオール、シクロペンタンチオール、ベンゼンチオール、ベンゼンメタンチオール、2, 6-ジメチルベンゼンチオールなどのチオール類；酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ドデカン酸などのカルボン酸類などが挙げられる。

[0120] 以上の反応停止剤は、単独で用いても、2種類以上を混合して用いても構わない。

[0121] A 5 成分の配合割合

A 5 成分は、上記した合成方法 1（末端に機能性付与化合物を有する A' 成分）における A 4 成分と同様の方法で反応させて（A'）可溶性ポリウレタン-ウレア樹脂の末端に導入することができる。そのため、合成方法 1 において、A 4 成分の全量を A 5 成分で置き換えることもできるし、A 4 成分と A 5 成分とを併用して使用することもできる。

[0122] また、合成方法 2、3 において、 $n_2 > n_1 + n_3 + n_4$ となる場合には、以下の配合割合とすることが好ましい。すなわち、A 5 成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を n_5 とした場合には、 $n_2 = n_1 + n_3 + n_4 + n_5$ とすることが好ましい。ただし、 $n_5 > n_2 - (n_1 + n_3 + n_4)$ となる量を使用することもできる。この場合、過剰な A 5 成分が悪影響を与えなければそのまま使用することもできるし、再沈殿、乾燥等の精製により過剰な A 5 成分を除去して使用することもできる。

[0123] A 1 成分、A 2 成分、A 3 成分、A 4 及び A 5 成分の量比は適宜決定すればよいが、得られる A' 成分、及び最終的に得られる A 成分の耐熱性、接着強度などのバランスの観点から、次のような量比とすることが好ましい。A

4成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数 n_4 と A5 成分に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を n_5 との合計モル数を n_6 ($n_6 = n_4 + n_5$) としたときに、

$n_1 : n_2 : n_3 : n_6 = 0.30 \sim 0.89 / 1 / 0.10 \sim 0.69 / 0.01 \sim 0.20$ となる量比、特に $n_1 : n_2 : n_3 : n_6 = 0.40 \sim 0.83 / 1 / 0.15 \sim 0.58 / 0.02 \sim 0.15$ となる量比とすることが好ましく、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_6 = 0.55 \sim 0.78 / 1 / 0.20 \sim 0.43 / 0.02 \sim 0.10$ となる量比とすることが最も好ましい。前記合成方法 1 において、A4 成分のみを使用した場合には $n_6 = n_4$ となり、A5 成分のみを使用した場合には $n_6 = n_5$ となる。

[0124] (A' 成分の精製)

以上のような合成方法、配合割合で反応させて得られる可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (A' 成分) は、必要に応じて溶媒を留去する、或いは水などの貧溶媒中に反応液を滴下し、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (A' 成分) を沈降・濾過後、乾燥させるなどの後処理を行って、A' 成分として使用しても良いし、反応溶媒に溶解したまま本発明のフォトクロミック組成物として使用することも可能である。 $n_2 < n_1 + n_3 + n_4$ 、 $n_2 < n_1 + n_3 + n_5$ 、 $n_2 < n_1 + n_2 + n_6$ の条件で製造した場合には、再沈殿することにより、未反応のモノマー成分を除去することが好ましい。

[0125] (好ましい A' 成分の性状)

(A') 可溶性ポリウレタンーウレア樹脂は、下記の C 成分と反応して得られる (A) ポリウレタンーウレア樹脂が優れた効果を発揮するためには、以下の構成からなるものが最も好ましい。

[0126] 即ち、前記 (A') 可溶性ポリウレタンーウレア樹脂において、合成方法 1 で説明した末端に A4 成分が導入された可溶性ポリウレタンーウレア樹脂であることが好ましい。また、末端に導入される A4 成分は、ピペリジン構造を有する機能性付与化合物であることが好ましい。さらに、末端に導入されるのは、A4 成分のみである (A5 成分は含まない) ことが最も好ましい。

。

[0127] 加えて、(A')成分は、C成分との反応を効率よく進め、さらに、得られるポリウレタンーウレア樹脂(A成分)の耐熱性、接着強度、フォトクロミック特性(発色濃度、退色速度、耐候性など)などの観点から、その分子量が5千～10万、特に8千～5万であり、1万～4万であることが最も好ましい。なお、上記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂の分子量は、下記に詳述する実施例1に記載した条件で測定を行った。

[0128] 次に、本発明のC成分である分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物について説明する。

[0129] C成分：分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物

本発明のA成分において、前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と、(C)分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる生成物を含むことにより、後述する光学物品の接着(密着)強度をより向上させることができる。特に、耐汗性を向上することができる。

[0130] 本発明における分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂を高分子量化し、得られる(A)ポリウレタンーウレア樹脂のテトラヒドロフラン不溶分を20.0～90.0質量%とできるものであれば、特に制限されるものではなく、公知の化合物を使用することができる。その中でも、2級炭素に結合したイソシアネート基を有する化合物を使用することが好ましい。これらは、単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0131] 具体的には、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)の異性体混合物、シクロブタンー1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサンー1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサンー1,4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンー2,4-ジイソシアネート、ヘキサヒドロトル

エン-2, 6-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 3-ジイソシアネート、ヘキサヒドロフェニレン-1, 4-ジイソシアネート、及びこれらイソシアネート化合物や、イソホロンジイソシアネートの3量体（イソシアヌレート化合物）などが挙げられる。

[0132] 前記C成分に含まれるイソシアネート基は、ブロック剤で保護されている状態で使用することもできる。ブロック剤としては、例えば、酸アミド系、ラクタム系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系化合物などが使用できる。具体的には、アセトアニリド、酢酸アミド、 ϵ -カプロラクタム、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、ジメチルピラゾール、チオ尿素、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシムなどを挙げる事ができる。

[0133] C成分に含まれるイソシアネート基の数は、2つ以上である。C成分の分子内に、2つ以上のイソシアネート基を有することにより、フォトクロミック性接着層を形成する際に、A'成分と反応し、橋架け構造を有するポリウレタン-ウレア樹脂（A成分）を生成することができる。この橋架け構造がA成分中に形成されたことによって、ポリウレタン-ウレア樹脂（A成分）の耐熱性が向上するとともに、凝集破壊が起こりにくくなったため、接着性向上の効果が高くなると考えられる。ただし、操作性、得られるフォトクロミック組成物の粘度、保存安定性等を考慮すると、イソシアネート基の数は2～3であることが好ましい。

[0134] 本発明において、前記C成分の分子量は、特に制限されるものではないが、1000未満であることが好ましい。該C成分の分子量が1000以上の場合、得られるフォトクロミック性接着層の耐熱性、および膜強度が低下する傾向がある。これは、分子量が大きいC成分を用いると、イソシアネート基間の結合数が増える傾向にあり、たとえ橋架け構造を形成したとしても架橋点間の距離が長くなり、耐熱性があまり向上しないために接着性も十分に向上しないと考えられる。よって、C成分の分子量は、1000未満であることが好ましく、より好ましくは800

以下、最も好ましくは500以下である。このC成分は、前記の通り、ポリマーではない方が好ましい。そのため、前記C成分の分子量は、C成分そのものの分子量を指す。C成分の分子量の下限は、その単体化合物の分子量であり、特に制限されるものではないが、100である。

[0135] C成分の配合量

本発明のフォトクロミック組成物におけるC成分の配合量は、接着性、耐熱性、及びフォトクロミック特性の観点から、A'成分100質量部に対して4.0～20.0質量部とすることが好適である。C成分の配合量がこの範囲を満足することにより、得られるA成分のテトラヒドロフラン不溶分を20.0～90.0質量%に調製し易くなり、得られるフォトクロミック組成物が優れた効果を発揮する。上記配合量が少なすぎる場合には、十分な接着性、及び耐熱性の向上効果が得られず、多すぎる場合には、該フォトクロミック組成物から得られる接着層の白濁、接着性の低下、フォトクロミック化合物の耐久性低下などが起こる傾向がある。発色濃度や耐久性といったフォトクロミック特性を維持したまま、プラスチックフィルムなどの光学基材との接着性を向上させるためには、C成分の配合量は、A'成分100質量部に対して6.0～17.5質量部、特に7.0～15.0質量部とすることが好ましい。この際、C成分のイソシアネート基の割合は、A'成分100質量部に対して1.0～10.0質量部、より好ましくは1.5～6.0質量部、もっとも好ましくは2.0～5.0質量部である。ここで、イソシアネート基の量は、C成分の分子量、1分子当たりのイソシアネート基の数、及びイソシアネート基の分子量から求めることができる。

[0136] (A'成分とC成分から得られるA成分)

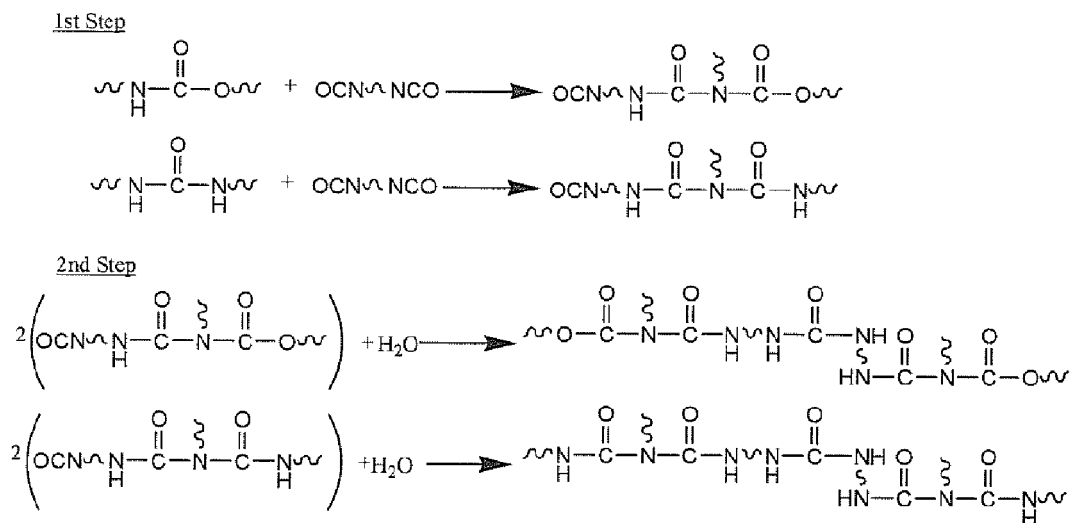
C成分と前述のA'成分との反応生成物を含むA成分を使用することにより、優れた接着性を発揮する理由は、下記のように考えられる。C成分の分子内に含まれるイソシアネート基の一部が、A'成分のウレタン結合、又はウレア結合と反応することにより、アロファネート結合、又はビュレット結合などの橋架け構造を形成する。このA'成分とC成分との反応により、橋

架け構造を有する（高分子量化されテトラヒドロフランに不溶な成分）ポリウレタンーウレア樹脂（A成分）が得られ、該A成分を用いて積層したフォトクロミック性接着層の凝集力が向上し、接着性、及び耐熱性が向上すると考えられる。特に、熱水と接触させた後でも、また後述する耐汗試験を実施しても、高い接着性（光学シートと該接着層との接着性）を維持することができる。この効果は、通常の2液型のポリウレタン樹脂を使用した場合よりも、優れている。

[0137] 以上のような架橋構造を有するA成分を製造するためには、2級炭素に結合したイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物をC成分に使用することが好ましい。2級炭素に結合したイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物を用いることの利点は、本発明者等は次のように推定している。本発明のC成分によるA'成分の橋架けは、加熱反応と湿気反応の2段階で進行していると考えている。加熱反応においては、一部のポリイソシアネート化合物の一つのイソシアネート基がA'成分のウレタン結合、又はウレア結合と反応する。次いで、湿気反応（水存在下での反応）において、A'成分に結合したポリイソシアネート化合物の残存するイソシアネート基と、フリーで残存するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の一部が、湿気により加水分解してアミンを生じることにより、架橋反応が進行すると考えている。

[0138]

[化10]



[0139] なお、上記反応式において、波線で示した部分はポリマー鎖を指す。

[0140] 2級炭素に結合したイソシアネート基は、比較的反応速度が遅いために、A'成分に結合する量とフリーで残存する量が適度にコントロールされ、その結果、橋架け構造が形成しやすいと考えている。

[0141] A'成分とC成分との反応については、次の根拠により上記のような反応が進んでいることが推定できる。まず、A成分には、赤外吸収スペクトル測定においてイソシアネート基のピークが観察されない。次に、A'成分とC成分とを混合し、湿気存在下（水の存在下）、加熱状態で保持したものは、高分子量化されたテトラヒドロフラン不溶分が確認できる。これらの根拠から、A'成分とC成分とが反応していると考えられる。

[0142] A'成分とC成分とを反応させると、テトラヒドロフラン不溶分が生成する。A'成分は、テトラヒドロフランには可溶である。そのため、このテトラヒドロフラン不溶分は、A'成分とC成分との反応生成物に該当するものと考えられる。これは、ジメチルホルムアミドを溶媒としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC）の測定により裏付けられる。A成分は、ジメチルホルムアミドに溶解することが好ましい。この溶解したA成分をGPC測定すると、A'成分よりも高分子量物を含んでいることが確認された。GPCクロマトグラムのピークトップで比較すると、例えば、好ましい

A' 成分のピークトップの分子量は10万以下であるのに対して、このようなA' 成分から得られるA成分は、高分子量側、例えば、ピークトップの分子量が20万以上となる高分子量物が確認できた。この高分子量成分の割合は、5.0～50.0質量%であり、より好ましくは10.0～40.0質量%である。ここでいう高分子量成分とは、A' 成分のGPC測定結果と比較して、A成分において高分子領域に新たに見られる全ての領域を意味し、高分子量成分の生成量は、A成分のGPC測定結果全領域に占める高分子量成分の割合である。

[0143] また、A成分におけるGPCクロマトグラムにおいて、A' 成分よりも低分子量成分が低減されていることが確認されたため、完全に立証されているわけではないが、テトラヒドロフラン可溶分もA' 成分とC成分との反応生成物を含むものと考えられる。特に好ましいA成分は、GPC測定において、高分子量成分のピークトップの分子量が20～50万であり、低分子量成分のピークトップの分子量が1～10万となるものである。なお、本発明において、GPC測定は、下記に詳述する実施例1に記載した条件で測定を行った。

[0144] ちなみに、C成分どうしの反応のみが生じた場合には、得られた生成物はテトラヒドロフラン、及びジメチルホルムアミドに不溶になる。そのため、A成分におけるテトラヒドロフラン不溶分は、C成分どうしだけの生成物でないことも確認した。

[0145] 上記のようなテトラヒドロフラン不溶分（高分子量成分）は、前述のように、A' 成分に含まれるウレタン結合、又はウレア結合に対して、C成分に含まれるイソシアネート基が反応することにより、アロファネート結合、又はビュレット結合などの橋架け構造を形成したことを示唆していると推定している。図1は、実施例1で使用したA' 成分と、該A' 成分を橋架けして得られた実施例1のA成分のGPCチャートである。

[0146] A' 成分とC成分との反応生成物を含むA成分は、本発明のフォトクロミック組成物を用いて光学シート又はフィルムどうしを貼付して得られる積層

シートの物性、得られた積層シートを用いて曲げ加工や射出成型により光学物品を製造する際の加工安定性の観点、及びそれら積層シートの接着性の観点、さらにはこれら積層シート又は光学物品の表面にハードコート層を形成する場合において、ハードコート液を塗布したり、硬化させたりするときの加工性の観点から、通常60～200℃、特に80～150℃の耐熱性を有していることが好ましい。なお、ここでいう耐熱性とは、熱機械測定装置（セイコーインスツルメント社製、TMA120C）を用いて、下記条件で測定した軟化点を意味する。

〔測定条件〕 昇温速度：10℃／分、測定温度範囲：30～200℃、プローブ：先端径0.5mmの針入プローブ。

[0147] B成分：フォトクロミック化合物

本発明のフォトクロミック組成物でB成分として用いるフォトクロミック化合物をとっては、クロメン化合物、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物などの公知のフォトクロミック化合物を何ら制限なく使用することが出来る。これらは、単独使用でもよく、2種類以上を併用しても良い。

[0148] 上記のフルギミド化合物、スピロオキサジン化合物、スピロピラン化合物およびクロメン化合物としては、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、WO94/22850号パンフレット、WO96/14596号パンフレットなどに記載されている化合物を挙げることができる。

[0149] 特に、クロメン化合物としては上記特許文献に記載されたもの以外にも、優れたフォトクロミック性を有するクロメン化合物が知られており、このようなクロメン化合物はB成分として好適に使用できる。このようなクロメン化合物としては、特開2001-031670号、特開2001-011067号、特開2001-011066号、特開2000-344761号、特開2000-327675号、特開2000-256347号、特開2000-229976号、特開2000-229975号、特開2000-2

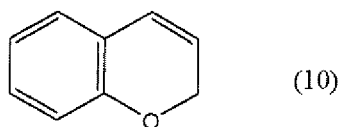
29974号、特開2000-229973号、特開2000-229972号、特開2000-219678号、特開2000-219686号、特開平11-322739号、特開平11-286484号、特開平11-279171号、特開平09-218301号、特開平09-124645号、特開平08-295690号、特開平08-176139号、特開平08-157467号、米国特許5645767号公報、米国特許5658501号公報、米国特許5961892号公報、米国特許6296785号公報、日本国特許第4424981号公報、日本国特許第4424962号公報、WO2009/136668号パンフレット、WO2008/023828号パンフレット、日本国特許第4369754号公報、日本国特許第4301621号公報、日本国特許第4256985号公報、WO2007/086532号パンフレット、特開平2009-120536号、特開2009-67754号、特開2009-67680号、特開2009-57300号、日本国特許4195615号公報、日本国特許4158881号公報、日本国特許4157245号公報、日本国特許4157239号公報、日本国特許4157227号公報、日本国特許4118458号公報、特開2008-74832号、日本国特許3982770号公報、日本国特許3801386号公報、WO2005/028465号パンフレット、WO2003/042203号パンフレット、特開2005-289812号、特開2005-289807号、特開2005-112772号、日本国特許3522189号公報、WO2002/090342号パンフレット、日本国特許第3471073号公報、特開2003-277381号、WO2001/060811号パンフレット、WO00/71544号パンフレット等
に開示されている。

[0150] これら他のフォトクロミック化合物の中でも、発色濃度、初期着色、耐久性、退色速度などのフォトクロミック特性の観点から、インデノ（2，1-f）ナフト（2，1-b）ピラン骨格を有するクロメン化合物を1種類以上用いることがより好ましい。さらにこれらクロメン化合物中でもその分子量

が540以上の化合物は、発色濃度および退色速度に特に優れるため好適である。

[0151] このようなクロメン化合物は下記の一般式で表すことができる。

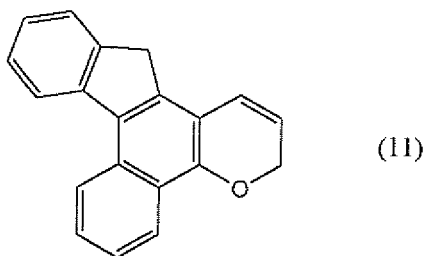
[0152] [化11]



[0153] 前記一般式（10）で示される構造を有するクロメン化合物は、特にその置換基を制限されることなく、公知の置換基を有していても良い。

[0154] 前記クロメン化合物の中でも、前述の通り、発色濃度、初期着色、耐久性、退色速度などのフォトクロミック特性の観点から、下記一般式（11）で示されるインデノ（2，1-f）ナフト（1，2-b）ピラン構造を有するクロメン化合物がより好ましい。

[0155] [化12]

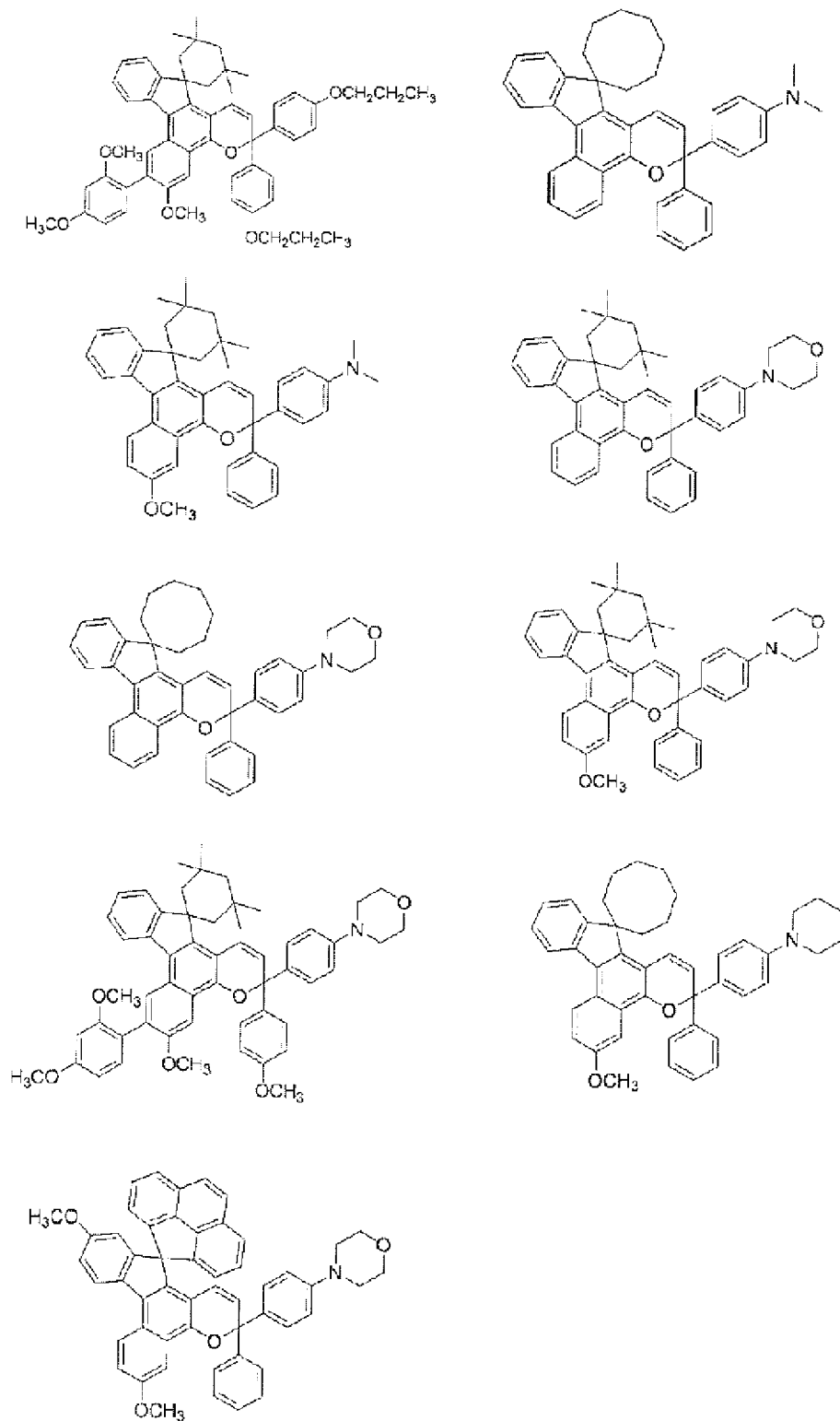


[0156] 前記一般式（11）で示される構造を有するクロメン化合物は、特にその置換基を制限されることなく、公知の置換基を有していても良い。

本発明において好適に使用できるフォトクロミック化合物を例示すると、以下のものが挙げられる。

[0157]

[化13]



[0158] 本発明のフォトクロミック組成物におけるB成分の配合量は、フォトクロミック特性の観点から、A成分100質量部に対して0.1～20.0質量

部とすることが好適である。上記配合量が少なすぎる場合には、十分な発色濃度や耐久性が得られない傾向があり、多すぎる場合には、フォトクロミック化合物の種類にもよるが、フォトクロミック組成物が溶解しにくくなり、組成物の均一性が低下する傾向があるばかりでなく、接着力（密着力）が低下する傾向もある。発色濃度や耐久性といったフォトクロミック特性を維持したまま、プラスチックフィルムなどの光学基材との接着性を十分に保持するためには、B成分の添加量はA成分100質量部に対して0.5～10.0質量部、特に1.0～7.0質量部とすることがより好ましい。ただし、A'成分とC成分とを反応させてA成分を製造する場合には、得られたA成分にB成分を混合するよりも、A成分の製造時にB成分を配合することが好ましい。そのため、A'成分とC成分とを反応させてA成分を製造する場合には、B成分の配合量は、A'成分100質量部に対して0.1～20.0質量部とすることが好ましく、0.5～10.0質量部とすることがより好ましく、1.0～7.0質量部とすることがさらに好ましい。

[0159] その他の成分

さらに、本発明で使用するフォトクロミック組成物には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や製膜性のために、A成分を溶解できる溶媒、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料、可塑剤等の添加剤を添加しても良い。添加するこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。

[0160] 例えば、A成分を溶解できる溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

[0161] 例えば、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できるが、フォトクロミック組成物への溶解性からノニオン系界面活性剤を用いるのが好ましい。好適に使用できるノニオン性界面活性剤を具体的に挙げると、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール・ペンタエリスリト

ール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフィトステロール・フィトスタノール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油・硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン・ラノリンアルコール・ミツロウ誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアミン・脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、単鎖ポリオキシエチレンアルキルエーテル、さらにはシリコン系やフッ素系の界面活性剤等を挙げることができる。

[0162] 界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用しても良い。界面活性剤の添加量は、A成分100質量部に対し、0.001～5質量部の範囲が好ましい。

[0163] また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、トリアジン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤は、2種以上を混合して使用しても良い。さらにこれらの添加剤の使用に当たっては、界面活性剤と酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤を併用して使用しても良い。これら酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤の添加量は、A成分100質量部に対し、0.001～20質量部の範囲が好ましい。但し、これらの添加剤を使用しすぎると、ポリカーボネート樹脂製の光学シート又はフィルムなどへのフォトリソミック組成物の接着性が低下するため、その添加量は好ましくは7質量部以下、より好ましくは3質量部以下、最も好ましくは1質量部以下である。

[0164] フォトクロミック組成物の製造方法

本発明のフォトクロミック組成物は、上記 A 成分、B 成分、及びその他の成分を混合することにより製造することができる。各成分を混合する順序は、特に制限されるものではない。

[0165] 例えば、各成分を溶融混練してフォトクロミック組成物としペレット化することも可能であり、そのままシート成型することも可能である。また、ジメチルホルムアミドのような有機溶媒を使用する場合には、各成分を有機溶剤に溶かすことでフォトクロミック組成物を得ることができる。

[0166] このようにして得られた本発明のフォトクロミック組成物は、フォトクロミック性接着剤、特にポリカーボネート樹脂製の光学シート又はフィルムどうしを接合するためのフォトクロミック性接着剤として好適に使用できる。そして、本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層を介して光学シート又はフィルムを互いに接合することにより、光学物品を得ることができる。

[0167] 以上のような製造方法の中でも、本発明のフォトクロミック組成物は、一般的な有機溶媒、例えば、テトラヒドロフランに溶解しない成分を含むため、次のような方法で製造することが好ましい。

[0168] すなわち、

前記 (A') 分子鎖中にウレア結合を有し、テトラヒドロフランに可溶な可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 100 質量部、

前記 (B) フォトクロミック化合物 0.1 ~ 20 質量部、

前記 (C) ポリイソシアネート化合物 4.0 ~ 20.0 質量部、および

(D) 有機溶媒 100 ~ 900 質量部

を混合した後、乾燥して有機溶媒を除去すると共に、前記 (A') 可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と前記 (C) ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、前記 (A) ポリウレタンーウレア樹脂、及び前記 (B) フォトクロミック化合物を含むフォトクロミック組成物を製造する方法である。

[0169] 以下、A'成分、B成分、C成分、及び(D)有機溶媒(以下、D成分とする場合もある)を含む組成物を前駆体組成物とする場合もある。この前駆体組成物は、A'成分、B成分、C成分、及びD成分を混合することにより製造できる。この前記前駆体組成物には、上記した「その他成分」を配合することも可能である。

[0170] 前記方法においては、A'成分とC成分とを反応させてA成分を製造することにより、本発明のフォトクロミック組成物を製造するものである。前駆体組成物からフォトクロミック組成物を製造するためには、例えば、前駆体組成物を基材上に塗布した後、乾燥して有機溶媒を除去する際に、前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と前記(C)ポリイソシアネート化合物とを反応させることが好ましい。先ず、有機溶媒(D成分)について説明する。

[0171] D成分：有機溶媒

有機溶媒を使用することにより、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂(A'成分)、ポリイソシアネート化合物(C成分)、及びフォトクロミック化合物(B成分)、さらには、必要に応じて添加されるその他の成分が混合しやすくなり、前駆体組成物の均一性を向上させることができる。また、前駆体組成物の粘度を適度に調整することができ、光学シート又はフィルムに前駆体組成物を塗布するときの操作性および塗布層厚の均一性を高くすることもできる。なお、光学シート又はフィルムとして有機溶媒に侵され易い材質のものを使用した場合には、外観不良が生じたり、フォトクロミック特性が低下したりするという問題が発生することが懸念されるが、このような問題は、後述する方法を採用することにより回避することが出来る。また、前駆体組成物においては、後述するように、様々な種類の溶媒が使用できるので、溶媒として光学シート又はフィルムを侵し難い溶媒を選択して使用することによっても上記問題の発生を防止することができる。

[0172] D成分として好適に使用できる有機溶媒を例示すれば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、2-ペンタノール、3-ペン

タノール、3-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、n-ブタノール、t-ブタノール、2-ブタノール、t-ペンチルアルコール2, 2-トリフルオロエタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の多価アルコール誘導体；ジアセトンアルコール；メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、n-ブチルメチルケトンなどのケトン類；トルエン；ヘキサン；ヘプタン；酢酸エチル、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチルなどのアセテート類；ジメチルホルムアミド（DMF）；ジメチルスルホキシド（DMSO）；テトラヒドロフラン（THF）；シクロヘキサノン；クロロホルム；ジクロロメタン及びこれらの組み合わせを挙げることができる。

[0173] これらの中から、使用するA'成分の種類や光学シート又はフィルムの材質に応じて適宜選定して使用すればよいが、前駆体組成物にはポリイソシアネート化合物（C成分）が含まれるため、イソシアネート基と反応する基を含まない有機溶剤を使用することがより好ましい。よって、より好適な有機溶剤としては、A'成分の溶解性、及びC成分への非反応性の観点から、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、n-ブチルメチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチルなどのアセテート類；DMF；DMSO；THF；シクロペンタノン、シクロヘキサノン；クロロホルム；ジクロロメタンなどが挙げられる。

[0174] また、外観良好に塗工し、短時間で有機溶媒を揮発するためには、固形分濃度を高くし、さらには粘度を低くすることが重要である。溶解性を向上さ

せるためには、上記のような有機溶媒を使用することが好ましいが、粘度を低下させるためには、アルコールなどのプロトン性有機溶媒を使用することが好ましい。その中でも、ポリイソシアネート化合物（C成分）のイソシアネート基との反応性を考慮すれば、2級及び3級アルコールが好ましく、3級アルコールであることがより好ましい。好適な2級アルコールとしてはi-プロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール-n-ブチルエーテルなど、3級アルコールとしてはt-ブタノール、t-ペンチルアルコールなどが挙げられる。これら2級、または3級アルコールは、単独で使用することもできるし、2種類以上を混合して使用することもできる。

[0175] しかしながら、本発明の可溶性ポリウレタン-ウレア樹脂（A'成分）は、上記2級、または3級アルコールに溶け難い場合がある。よって、上述のケトン類などの良溶媒と、2級、または3級アルコールを組み合わせることが好ましい。良溶媒のケトン類と、2級または3級アルコールを組み合わせる使用することにより、A'成分の溶解性を維持しながら、前駆体組成物の粘度を低下させることが可能となる。また、これら2種類以上の有機溶剤を組み合わせる場合には、良溶媒の沸点が、2級、または3級アルコールの沸点よりも高い温度となるように組み合わせることが好ましい。

[0176] D成分における2級、または3級アルコールの配合比率は、良溶媒のケトン類に対して質量比（（2級、または3級アルコールの質量）／（ケトン類の質量））が0.10～1.50であることが好ましく、0.15～1.00であることがより好ましく、0.20～0.70であることが最も好ましい。なお、複数種類のアルコールを使用した場合には、上記配合割合はアルコールの合計量を基準にしても算出したものである。2級、または3級アルコールの配合比率が0.10～1.50の範囲を満足することにより、A'成分の溶解性が高く、有機溶媒とC成分のイソシアネート基の反応を抑制し

、前駆体組成物の粘度を低下させることができる。

[0177] また、光学シート又はフィルムなどの基材上に前駆体組成物を塗布したときの塗布層、或いは後述する方法を採用した場合におけるフォトリソミック接着性シートの平滑性を保持しながら、有機溶媒が残りやすく、乾燥速度を速めることができるという理由から、D成分としては90℃未満の沸点を有する有機溶媒と、90℃以上の沸点を有する有機溶媒を混合して用いることが好適である。沸点が90℃未満、90℃以上の有機溶媒の配合割合は、使用する他の成分に応じて適宜決定すればよい。中でも、優れた効果を発揮するためには、全有機溶媒量を100質量%としたとき、沸点が90℃未満の有機溶媒が20～80質量%、沸点が90℃以上の有機溶媒が80～20質量%とすることが好ましい。

[0178] また、D成分の配合量は、前記したようなD成分配合により得られる効果の観点から、A'成分100質量部に対して100～900質量部であることが好ましく、120～900質量部であることがより好ましく、150～700質量部であることが最も好ましい。

[0179] 本発明においては、前記前駆体組成物からフォトリソミック組成物を製造することが好ましい。そのため、効率よくA'成分とC成分とを反応させるためには、前駆体組成物には水を配合することもできる。

[0180] 次に、水について説明する。

[0181] 水

前駆体組成物には水を配合することもできる。特に、ポリイソシアネート化合物であるC成分を含む前駆体組成物に水を配合することにより、C成分に含まれるイソシアネート基を効率的に加水分解する（反応させる）ことができる。この水は、前駆体組成物に最初から配合することもできる。ただし、前駆体組成物の保存安定性を考慮すると、前駆体組成物の使用時、つまり、該組成物により塗膜を形成し、光学シートを張り合わせる際に配合することが好ましい。また、この水は、下記に詳述するが、フォトリソミック性接着シートを形成する場合に、その雰囲気下に存在する湿気で代用することも

できる。C成分に含まれるイソシアネート基の加水分解は、前駆体組成物を光学シートにコートして塗膜を形成した後に、その環境下の水分（湿気）と接触することによっても進行する。

[0182] 水の配合量は、特に制限されるものではなく、下記に詳述する、その環境下の湿気でも対応できる。好ましい配合量を記載すれば、C成分に含まれるイソシアネート基のモル数に対して、0.01倍モル～5倍モル、好ましくは0.05倍モル～3倍モル、より好ましくは0.1倍モル～2倍モルの範囲であることが好ましい。

[0183] 本発明のフォトクロミック組成物は、前記前駆体組成物を準備し、該前駆体組成物を基材上に塗布し、有機溶媒を除去すると共に、A'成分とC成分とを反応させることにより製造することができる。

[0184] 以上のような方法、及び前駆体組成物を使用した方法により得られる本発明のフォトクロミック組成物は、フォトクロミック性接着剤、特にポリカーボネート樹脂製の光学シート又はフィルムどうしを接合するためのフォトクロミック性接着剤として好適に使用できる。そして、本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層を介して光学シート又はフィルムを互いに接合することにより、積層シート、さらには光学物品を得ることができる。以下、光学物品及びその製造方法について説明する。

[0185] 光学物品

光学物品は、互いに対向する2枚の光学シート又はフィルムが本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層を介して接合されてなる積層構造を含んでなる。このような光学物品としては、上記積層構造のみからなる積層シート又はフィルム（以下、単に、本発明の積層シートともいう。）；上記積層構造を形成する際に、フォトクロミック組成物からなる接着層の両側に別の接着層を介して2枚の光学シート又はフィルムを接合してなる積層シート又はフィルム；これら積層シート又はフィルムに光学シート又はフィルムを更に積層したり、表面にハードコート層などのコート層を形成したりした複合積層シート又はフィルム；これら積層シート又はフィルム、又は複合積層

シートあるいはフィルム（以下、総称して単に、本発明の積層シート等ともいう。）をプラスチックレンズ本体などの光学基材と一体化した光学物品、などを挙げることができる。

[0186] 本発明の積層シートにおいては、上記のようにフォトクロミック組成物からなる接着層（以下、第1接着層ともいう。）の両側に、別の接着層（以下、第2接着層ともいう。）を積層し、該第2接着層を介して2枚の光学シート又はフィルムを接合してなる積層シート又はフィルムを作製することも可能である。

[0187] 第2接着層を積層することにより、本発明の積層シートの接着性をより向上させることができる。該第2接着層を積層することにより、本発明の積層シートの接着性が向上する要因としては、以下の2点が挙げられる。

[0188] 1つ目は、フォトクロミック化合物などの光酸化劣化しやすい化合物を有する層を光学シート又は光学フィルムに直接接触させないことが挙げられる。これについては理由が定かではないが、光酸化劣化などにより分解して低分子量化したフォトクロミック化合物などが、接着層と光学シート又は光学フィルムの界面に移行することにより、両者の接着性を低下させると推察している。

[0189] 2つ目は、特に熱可塑性樹脂からなる光学シート又は光学フィルムに対して効果を発揮するが、硬化前、もしくは有機溶剤に溶解しているなど液体で流動性がある接着剤を直接光学シート又は光学フィルムに塗布することにより、光学シート又は光学フィルムを接着剤で侵しながら、また浸透することができるため、より密着力が向上すると考えられる。

[0190] よって、本発明で使用される第2接着層は、フォトクロミック化合物を含有しないことが好ましく、更には液体で流動性がある接着剤の状態で直接光学シート又は光学フィルムに塗布されることがより好ましい。

[0191] 本発明の第2接着層に用いられる成分としては、A'成分と同様なポリウレタンーウレア樹脂を採用することが好ましい。特に、後述する軟化点、表面自由エネルギー、溶解度パラメーターなどを制御したポリウレタンーウレ

ア樹脂を使用することにより、本発明のフォトクロミック化合物を有する第1接着層、及び光学シート又はフィルムとより強固な密着力が得られる。以下に、第2接着層に使用されるポリウレタンーウレア樹脂（E成分）について説明する。

[0192] E成分：第2接着層用ポリウレタンーウレア樹脂

本発明のE成分は、前記A'成分と同様なポリウレタンーウレア樹脂であり、A'成分の構成要素として記載したA1成分、A2成分、A3成分、A4成分、及び必要に応じてA5成分をそのまま使用することができる。合成方法に関しても、前述のA'成分と同様にして実施することができる。また、A4成分の代わりに、又は併用して、A5成分を使用することもできる。

[0193] 特に本発明の光学シート又は光学フィルムが、ポリカーボネートである場合においては、E成分は、下記の物性を有することが好適である。

[0194] 第2接着層用ポリウレタンーウレア樹脂（E成分）は、光学シート又光学フィルムへの接着性、及び第1接着層への接着性の観点から、その表面自由エネルギーが $40.0 \sim 65.0 \text{ mJ/m}^2$ の範囲であることが好ましい。表面自由エネルギーは大きいほど接着力が向上するが、 65.0 mJ/m^2 を超える場合にはポリカーボネートシートの表面自由エネルギー 46.4 mJ/m^2 との差が大きくなりすぎるために界面張力も大きくなり接着性が低下する傾向にある。また、表面自由エネルギーが、 40.0 mJ/m^2 未満では表面自由エネルギー自体が小さすぎるために、接着力が低下する傾向にある。好ましい表面自由エネルギーの範囲としては接着性の観点から、 $50.0 \sim 58.0 \text{ mJ/m}^2$ であることがより好ましい。なお、ここでいう表面自由エネルギーは、自動接触角計（協和界面科学株式会社製、DM500）を用いて接触角測定を行い、北崎・畑理論により解析した結果を採用した。また、接触角測定に用いたプローブ液体は、水、エチレングリコール、ジヨードメタンの3種類である。

[0195] 前記表面自由エネルギーは、E成分を合成する際に使用するA1成分、A2成分、A3成分、A4成分、及びA5成分の種類や比率を制御することで

、調整することが可能である。

[0196] また、E成分は、光学シート又は光学フィルムへの接着性、及び第1接着層への接着性の観点から、その溶解度パラメーター（SP値）が7.0～12.0であることが好ましく、8.0～10.7の範囲であることがより好ましい。溶解度パラメーターが、前記溶解度パラメーターの範囲外の場合には、ポリカーボネートシートのSP値9.2との差が大きくなりすぎるため、塗れ性が低下するとともに、接着性が低下する傾向がある。該溶解度パラメーターは、E成分を合成する際に使用するA1成分、A2成分、A3成分、A4成分、及びA5成分の種類や比率を制御することで、調整することが可能である。

なおここでいう溶解度パラメーターは、下記式により算出した計算値であり、原子基のモル引力定数とモル容積は、接着ハンドブック（第3版、1996年発行、P.332、表4.3）を使用した。

$$\text{溶解度パラメーター（SP値）} = \Sigma \Delta F / \Sigma \Delta v$$

ΔF ：原子基のモル引力定数。

Δv ：原子基のモル容積。

[0197] 以上のようなE成分を使用することが好ましいが、このE成分は、前記A'成分と同様の成分（A1成分、A2成分、A3成分、A4成分、及びA5成分）、同様の方法で製造することができる。

[0198] 好適なE成分の組成、配合量、物性

E成分は、A'成分で説明したA1成分、A2成分、A3成分、A4成分、及びA5成分から製造できる。

[0199] E成分に使用される好適なA1成分としては、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオールなどの低分子ポリオール類を原料に用いた、数平均分子量が600～1200であるポリカーボネートポリオールが挙げられる。

[0200] E成分に使用される好適なA2成分としては、脂環式ジイソシアネート化合物を使用することが好ましく、具体的には、イソホロンジイソシアネート

、ノルボルナンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)の異性体混合物が挙げられる。

[0201] E成分に使用される好適なA3成分としては、ジアミン化合物が好ましく、具体的には、イソホロンジアミン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ノルボルナンジアミンなどが挙げられる。

[0202] E成分に使用される好適なA4成分としては、前記式(1)で示される化合物を使用することが好ましく、具体的には、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-アミノメチルピペリジンを挙げることができる。

[0203] E成分に使用される好適なA5成分としては、前記一般式(9)で示される化合物を使用することが好ましく、具体的には、ノルマルブチルアミンのようなアルキルアミンが挙げられる。

[0204] 各成分の配合割合は適宜決定すればよいが、得られるE成分の耐熱性、接着強度、表面自由エネルギー、溶解度パラメーターなどのバランスの観点から、次のような量比とすることが好ましい。なお、 n_1 、 n_2 、 n_3 、及び n_6 ($n_6 = n_4 + n_5$)の定義は、前述の通りである。好ましい配合割合の範囲は、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_6 = 0.30 \sim 0.89 / 1 / 0.10 \sim 0.69 / 0.00 \sim 0.20$ である。さらに、得られるE成分がより優れた密着性を発揮するためには、より好ましくは、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_6 = 0.40 \sim 0.80 / 1 / 0.15 \sim 0.58 / 0.00 \sim 0.15$ 、最も好ましくは、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_6 = 0.51 \sim 0.68 / 1 / 0.30 \sim 0.48 / 0.01 \sim 0.10$ である。中でも、 $n_2 = n_1 + n_3 + n_6$ とすることが好ましく、長期の安定性を考慮すると末端を不活性化させることが好ましい。さらに、末端を不活性化させたE成分とする場合、耐久性を考慮するとA4成分を使用することが好ましく、一方、接着性を考慮するとA5成分のみを使用することが好ましい。

[0205] E成分は、以上のような配合割合でA'成分の合成方法にならって製造できる。中でも、末端にA4成分、及び／又はA5成分が存在することが好ましく、合成方法1を採用することが好ましい。

[0206] また、その他のE成分の特徴としては、耐熱性、接着強度などの観点から、E成分の分子量は、5千～10万、特に8千～5万であり、1万～4万であることが最も好ましい。なお、この分子量は、下記に詳述する実施例1に記載した条件で測定した値である。

[0207] また、E成分は、光学シート又はフィルムどうしを貼付して得られる積層シートの物性、得られた積層シートを用いて曲げ加工や射出成型により光学物品を製造する際の加工安定性の観点、及びそれら積層シートの接着性の観点、さらにはこれら積層シート又は光学物品の表面にハードコート層を形成する場合において、ハードコート液を塗布したり、硬化させたりするときの加工性の観点から、通常60～200℃、特に100～150℃の耐熱性を有していることが好ましい。なお、ここでいう耐熱性とは、前記「A'成分とC成分とから得られるA成分」の項目にて説明したのと同様の方法で測定した値である。

[0208] 第2接着層の厚み、形成方法

第2接着層の膜厚は、2～40 μ mの範囲であることが好ましく、5～15 μ mであることがより好ましい。膜厚が2 μ mより薄い場合には接着性が低下する傾向にあり、膜厚が40 μ mを越える場合には、有機溶剤が残存しやすくなる。また、フォトクロミック化合物の耐候性（耐久性）が低下する傾向にある。

[0209] 第2接着層を形成する接着剤（E成分を含む組成物）は、必要に応じて第1接着層（上記フォトクロミック組成物）で使用されるような有機溶剤を含んでいても良い。しかしながら、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂を光学シート又はフィルムに使用する場合においては、第2接着層を形成する接着剤に使用する有機溶剤は熱可塑性樹脂に対して、低溶解性であることが好ましい。熱可塑性樹脂への溶解性が高いと、過剰に熱可塑性樹脂を溶解してしまい、外観不良（白濁）、接着性低下、及び第1接着層の積層時にフォトクロミック特性の低下を引き起こしてしまうおそれがある。また、熱可塑性樹脂への溶解性が低すぎると、光学シート又はフィルムが溶解せず、第2接

着層との接着性が十分に発揮されない。以上のことから、第2接着層に使用する有機溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等の多価アルコール誘導体；ジアセトンアルコールを主溶剤として用いることが好ましい。

[0210] 更には、光学物品の接着（密着）強度をより向上させるために、第1接着層に使用される前記C成分を含んでいてもよい。また、製膜性や耐候性を向上させるために、第1接着層に使用される界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、染料などを含んでいても良い。

次に、本発明の光学物品を構成する材料或いは部材について説明する。

[0211] 光学シート又はフィルム

本発明において、光学シート又はフィルムとしては、光透過性を有するシート又はフィルムが特に制限なく使用できるが、入手の容易性および加工のし易さなどの観点から樹脂製のものを使用することが好適である。光学シート又はフィルムの原料として好適な樹脂を例示すれば、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ナイロン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などが挙げられる。その中でも、接着性が良好で射出成形法に対する適用性が高いという理由からポリカーボネート樹脂が特に好ましい。また、偏光フィルム（ポリビニルアルコール偏光フィルムをトリアセチルセルロース樹脂フィルムではさんだもの）、偏光シート（ポリビニルアルコール偏光フィルムをポリカーボネートシートではさんだもの）、染色

されたフィルム、染色されたシートも、本発明の光学シート又はフィルムとして使用することが可能である。なお、染色した光学シート又はフィルムを使用する場合には、元々、染色されたものを使用することもできるし、本発明の積層シートを作製した後、表面の光学シート又はフィルムを染色してもよい。

上記偏光フィルム、偏光シート、染色フィルム、及び染色シートを用いて光学物品を得る場合には、第1接着層の方が該偏光フィルム等よりも上側（太陽光や紫外線が照射される側）に積層されていることが好ましい。

本発明において使用する光学シート又はフィルムの好適な厚みとしては、 $100 \sim 1500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、これらの光学シート又はフィルムは、異なる厚みを組み合わせて使用することも可能である。

[0212] また、本発明の光学シート及びフィルムの表面（上面および下面）には、下記のような塗膜層が形成されていてもよい。塗膜層は、水分散ポリウレタン樹脂、水分散ポリエステル樹脂、水分散アクリル樹脂、水分散ポリウレタン・アクリル樹脂などの水分散性ポリマー；前記水分散性ポリマーの内、カルボニル基を有するポリマーとヒドラジド化合物との架橋体；ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーの架橋体；（メタ）アクリル基を有する重合性モノマー、及び／またはエポキシ基、（メタ）アクリル基、ビニル基、アミノ基、及びメルカプト基などから選ばれる基を有する加水分解性有機ケイ素化合物の組成物；シラノール基あるいは加水分解してシラノール基を形成しうる基、（メタ）アクリレート基、エポキシ基、及びビニル基から選ばれる重合性基を有するウレタンウレア樹脂の組成物；プロペニルエーテル基含有化合物、ポリエン化合物及びチオール化合物とを含むエン／チオール系組成物、オキセタン化合物などを含む光硬化性組成物などの、樹脂、架橋体、組成物から形成されればよい。該塗膜層を特に最表面（フォトリソミック接着性シートが存在しない側）に形成することにより、（メタ）アクリレート系モノマー組成物、アリル系モノマー組成物、チオウレタン系モノマー組成

物、ウレタン系モノマー組成物、チオエポキシ系モノマー組成物などの熱硬化性樹脂（光学基材）を形成するモノマー組成物中に、馴染みよく、本発明の積層シートを埋設することができる。その結果、該熱硬化性樹脂（光学基材）と該積層シートとの密着性が良好な、該熱硬化性樹脂（光学基材）中に該積層シートが埋設した光学物品を得ることもできる。

[0213] 本発明の積層シートの製造方法

本発明の積層シートは、互いに対向する2枚の光学シート又はフィルムを本発明のフォトクロミック組成物からなる接着層を介して接合させることにより製造される。なお、上記第1接着層の厚さは、フォトクロミック化合物の発色濃度、耐候性および接着強度などの観点から、5～100 μm 、特に10～50 μm とすることが好ましい。また、第2接着層を使用する場合には、その膜厚は、前述の通り2～40 μm の範囲であることが好ましく、5～15 μm であることがより好ましい。得られる積層シートの厚みとしては、積層シートの製造の容易さや、後述する加工の加工性の観点から、500～3000 μm が好ましい。

[0214] 上記第1接着層は、用いるフォトクロミック組成物の性状に応じて、次のような方法により得ることができる。すなわち、溶媒を配合することなどにより本発明のフォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）が適度の粘度に調整されている場合には、一方の光学シート又はフィルム上に本発明のフォトクロミック組成物を塗布し、必要に応じて（加熱）乾燥を行った後、他の光学シート又はフィルムを（加熱）圧着すればよい。本発明のフォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）の好適な粘度は、25℃において、2,000～60,000cPであり、より好ましくは、5,000～50,000cPであり、さらに好ましくは10,000～40,000cPである。フォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）が2,000～60,000cPであることにより、フォトクロミック接着性シートの平滑性を高め、ロールtoロールでの塗工により、縦筋や横筋のような外観不良の発生を抑制することができる。

[0215] このとき、フォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）の塗布方法としては、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ディップスピンコート法、ドライラミネート法などの公知の方法が何ら制限なく用いられる。また、本発明で使用する光学シート又はフィルムは、あらかじめメタノールなどの有機溶剤で洗浄・脱脂してもよい。さらに、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、やUVオゾン処理などを施しておくことも可能である。また、塗工に用いる塗工機としては、ナイフコーター、ダイコーター、グラビアコーター、リバースロールコーター、バーコーターなど、一般的な塗工機を何ら制限なく用いられる。中でも、塗工液粘度の許容範囲が比較的広いナイフコーター、ダイコーターが好適に用いられる。

[0216] また、有機溶媒を含む本発明のフォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）を使用する場合には、（I）平滑な基材上に本発明のフォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）を延展せしめた後に乾燥することにより（D）有機溶媒を除去し、その後、基材を剥がして、A成分（又はA'成分、及びC成分）と、該A成分（又はA'成分、及びC成分）中に分散したB成分とを含んでなるフォトクロミック性接着シートを作製し、次いで（II）互いに対向する2枚の光学シート又はフィルムの上に上記フォトクロミック性接着シートを介在させて該2枚の光学シート又はフィルムを接合することにより、本発明の積層シートを製造することもできる。なお、前駆体組成物を使用した場合には、この積層シートを製造する過程においてフォトクロミック組成物（フォトクロミック性接着シート：第1接着層）を形成することとなる。

[0217] 上記平滑な基材の材質としては、本発明で使用する溶剤に耐性があるもの、またフォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）が剥離しやすいものが好ましく、具体的に例示すれば、ガラス、ステンレス、テフロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、さらにはシリコン系やフッ素系などの剥離性を向上させるコート層を積層させたプラスチックフィルムなどが挙げられる。

- [0218] このような方法を採用した場合には、溶媒の種類及び光学シート又はフィルムの種類によらず、溶媒の使用に起因する悪影響を排除することが可能である。
- [0219] 上記フォトクロミック組成物（又は前駆体組成物）の塗布、さらに乾燥は、室温～130℃の温度で、10～100%RHの湿度下で実施されることが好ましい。有機溶媒は、乾燥後のフォトクロミック接着性シートに残存することで、フォトクロミック特性に悪影響を及ぼす場合があり、乾燥後の有機溶媒の質量は、フォトクロミック接着性シートに対して0.1%以下にすることが好ましい。また、前駆体組成物を使用する場合、該前駆体組成物には、C成分としてイソシアネート化合物が配合されているため、湿度が存在する中で塗布、及び乾燥などの操作を実施することにより、C成分の加水分解反応を促進し、より強固な密着力が得られる。上記のような湿度（水分の存在下）下で乾燥を行うことにより、前駆体組成物に水を配合しなくとも、優れた性能を発揮するフォトクロミック性接着シートとすることができる。また、水を配合した場合には、乾燥条件下で該シートを形成することもできる。
- [0220] 前記光学シート又は光学フィルムを接合する工程で得られた積層シートは、そのまま使用することもできるが、以下の方法により、その状態を安定化させて使用することもできる。具体的には、接合したばかりの積層シートを20℃以上60℃以下の温度で4時間以上静置し、脱気することが好ましい。静置する時間の上限は、特に制限されるものではないが、50時間もあれば十分である。また、静置に際しては、常圧で静置することも可能であるし、真空下で静置することも可能である。さらに、この静置した積層シートを60℃以上130℃以下の温度下、30分以上3時間以下放置しておくことが好ましい（以下、加熱処理とする）。この加熱処理を実施することにより、C成分のイソシアネート基の一部が、反応に供されるものとする。その結果、このイソシアネート基がA'成分のウレタン結合、又はウレア結合に結合し、アロファネート結合、又はビュレット結合を形成することを推進す

るものと考えられる。そして、この加熱処理して得られた積層シートは、その状態が非常に安定なものとなる。

[0221] また、C成分を配合した前駆体組成物を用いた場合には、室温～100℃の温度、及び30～100%RHの湿度下で加湿処理されることが好ましい。この加湿処理を実施することにより、C成分によるA'成分どうしの橋架け構造を完結させるとともに、積層シート中に存在するC成分由来のイソシアネート基を完全に消失させることができ、フォトクロミック特性、及び接着性をより安定化させることが可能となる。

[0222] さらに、加湿処理後に、常圧下、もしくは真空下において、40～130℃で静置することにより、積層シート中に存在する過剰の水分を除去することができる。よって、前駆体組成物から本発明のA成分を得るためには、フォトクロミック積層シートを作製後、1)脱気、2)加熱処理、3)加湿処理、4)水分除去の順に後処理を実施することが好ましく、塗布後の第1接着層中でA'成分とC成分を反応させることにより、A成分を形成させることが好ましい。

[0223] また、前述の第2接着層を有する積層シートを製造する方法としては、第1接着層と、光学シート又は光学フィルムの間に第2接着層を積層する形態になっていれば、その製造方法は特に制限されない。

[0224] 製造方法としては、

1) あらかじめ光学シート又は光学フィルム上に第2接着層を積層させ、この第2接着層を有する2枚の光学シート又は光学フィルムで、第1接着層を挟みこむ方法、

2) 第1接着層の両面に第2接着層を塗布しておき、その両面に光学シート又は光学フィルムを貼り付ける方法、

3) 光学シート又は光学フィルム上に、第1接着層、第2接着層、第1接着層、さらには光学シート又は光学フィルムとなるように順次積層していく方法、

などが挙げられるが、製造効率などの観点から、1)の方法を採用すること

が最も好ましい。

[0225] 本発明の第2接着層の塗布方法、及び乾燥方法としては、第1接着層と同様な方法で実施することができる。

[0226] さらに、溶媒を含まない場合においては、前駆体組成物とポリイソシアネート化合物（C成分）の混合物を、共押し出し成型等によって積層シートに加工することもできる。また、テトラヒドロフラン不溶分の量によっては、溶媒を含まないフォトクロミック組成物を、共押し出し成型等によって積層シートに加工することもできる。

[0227] （光学基材と積層シートとの一体化方法）

本発明においては、前記フォトクロミック積層シートとプラスチックレンズ本体などの光学基材とを一体化することもできる。この光学基材の原料としては、前記光学シート又は光学フィルムの原料と同様のものが挙げられる。好ましい原料としては、ポリカーボネート樹脂である。

[0228] 一体化する方法としては、たとえば、上記本発明の積層シート等を金型内に装着した後にポリカーボネート樹脂などの光学基材（たとえばレンズ本体）を構成するための熱可塑性樹脂を射出成形する方法（以下、単に射出成形法ともいう。）、光学基材の表面に接着剤などにより上記本発明の積層シート等を貼付する方法などを挙げることができる。また、光学基材を形成できる重合性モノマー中に上記積層シート（複合積層シートであってもよい）を浸漬した後、該重合性モノマーを硬化させることにより、光学基材中に該積層シートを埋設させて一体化することもできる。そのため、上記光学物品は、熱可塑性樹脂、又は熱硬化性樹脂よりなるプラスチック光学基材上に、上記積層シート（複合積層シートであってもよい）を積層したものであってもよいし、該プラスチック光学基材中に、上記積層シート（複合積層シートであってもよい）を埋設したものであってもよい。該プラスチック光学基材としては、上記ポリカーボネート樹脂以外に、（メタ）アクリレート樹脂アリル樹脂、（チオ）ウレタン樹脂、（チオ）エポキシ樹脂などの公知の樹脂を挙げることができる。

- [0229] 本発明の積層シートは、光学基材と一体化する前に、曲げ加工を実施することにより、レンズ状の球面形状に加工することもできる。積層シートを球面形状に曲げ加工する方法は、例えば、熱プレス加工、加圧加工、減圧吸引加工などが挙げられる。
- [0230] 熱プレス加工は、先ず、熱プレス機に、所望する球面形状の凸型の金型と凹型の金型を装着し、両金型の間に該積層シートを固定治具で押さえつけ、凸型及び凹型の金型を加熱する。次いで、積層シートの両側から、この加熱した金型でプレスすることで、所望の球面形状に曲げ加工することができる。また、熱プレスする場合には、凹型の金型を用いず、凸型の金型のみを用いて、曲げ加工することも可能である。熱プレス加工する場合には、金型のみではなく、積層シートを含めた熱プレスを行う雰囲気全体を加熱して実施してもよい。
- [0231] 加圧加工は、所望の球面形状の凹型金型を有する装置を用いる。この凹型金型に対して本発明の積層シートを固定治具で固定化し、積層シートの下面側に圧縮空気を注入できる金型をかぶせ、これら全体をヒータで加熱する。次いで、圧縮空気を積層シート下面側から注入し、凹型金型の形状に変形させる。
- [0232] 減圧吸引加工は、加圧加工と同様に所望の球面形状の凹型金型を有する装置を用いる。この凹型金型に本発明の積層シートを設置するか、もしくは固定治具で固定化し、これら全体をヒータで加熱する。次いで、凹型金型内部から減圧吸引することで、凹型金型の形状に積層シートを変形させる。
- [0233] また、加圧加工と減圧吸引加工を併用して、本発明の積層シートを変形させることも出来る。
- [0234] 曲げ加工する際の温度は、本発明の積層シートに使用されている光学シート又はフィルムの種類によって適宜、決定すれば良いが、120℃を超え200℃以下で実施することが好ましい。
- [0235] また、本発明の積層シートは、曲げ加工を行う前処理として、予備加熱処理を行うことが好ましい。積層シートは、大気中の水又は空気を含んだ状態

で曲げ加工を行うと、積層シート内部の水又は空気が膨張し、気泡などの不良が発生することがある。そのため、予備加熱処理に行った後、曲げ加工を行うことで、気泡などの発生を抑制することができる。予備加熱処理は、 $40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度下で、5分～24時間放置すればよい。また、減圧下であれば、例えば $1\sim 10\text{ kPa}$ 程度の減圧下であれば、 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ の温度で10分から1時間放置すればよい。また、常圧下であれば、 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度下、5分間から3時間放置することが好ましく、さらに、 $70\sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度下、10分間から60分間放置することが好ましい。

[0236] 曲げ加工した積層シートは、射出成型機の金型内に取り付けられ、射出成型により光学基材と該積層シートとを一体化してやればよい。射出成型には一般の射出成型機や射出圧縮成型機等が用いられる。射出成型の成型条件は、光学基材を形成する樹脂の種類、物性に応じて適宜決定すればよい。通常、成型機中の樹脂温度は $180\sim 330^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $200^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ である。また、射出圧力は $50\sim 1700\text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $70\text{ kg/cm}^2\sim 1500\text{ kg/cm}^2$ である。

[0237] 本発明の積層シートの優れた耐熱性の効果であると推測されるが、ウレア結合を有さないウレタン樹脂を接着層に用いた場合と比較して、より高温で射出成型を行った際でも、面歪み、接着層の溶融による積層シートの側面からの溶出、剥離などは観測されなかった。本発明のA成分の耐熱性の指標として、動的粘弾性測定を行った。測定は、周波数： 1.0 Hz 、温度範囲： $-100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度： 3°C/分 、動的変位： 0.2% の条件で行い、 1 mm の厚みの試験片を用いた。上述の効果の観点から、A成分の 150°C における動的貯蔵弾性率 E' の値は、 $1\sim 20\text{ MPa}$ であることが好ましい。

実施例

[0238] 以下に例示するいくつかの実施例によって、本発明をさらに詳しく説明する。これらの実施例は、単に、本発明を説明するためのものであり、本発明の精神及び範囲は、これら実施例に限定されるものではない。

[0239] 以下に、実施例及び比較例で各成分として使用した化合物等の略号を纏める。

[0240] A 1 成分；ポリオール化合物

PL 1：旭化成ケミカルズ株式会社製デュラノール（1，5－ペンタンジオールとヘキサジオールを原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量500）。

PL 2：旭化成ケミカルズ株式会社製デュラノール（1，5－ペンタンジオールとヘキサジオールを原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量800）。

PL 3：旭化成ケミカルズ株式会社製デュラノール（1，5－ペンタンジオールとヘキサジオールを原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量1000）。

PL 4：旭化成ケミカルズ株式会社製デュラノール（1，5－ペンタンジオールとヘキサジオールを原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量2000）。

PL 5：ダイセル化学工業株式会社製プラクセル（ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量830）。

PL 6：ダイセル化学工業株式会社製プラクセル（ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量1000）。

PL 7：ダイセル化学工業株式会社製プラクセル（ポリカプロラクトンジオール、数平均分子量3000）。

PL 8：旭化成ケミカルズ株式会社製デュラノール（2－メチルー1，3－プロパンジオールと1，4－ブタンジオールを原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量800）。

[0241] A 2 成分；ジイソシアネート化合物

NCO 1：イソホロンジイソシアネート。

NCO 2：4，4'－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）の異性体混合物。

NCO3 : ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート。

NCO4 : ノルボルナンジイソシアネート。

[0242] A3成分 ; アミノ基含有化合物 (鎖延長剤)

CE1 : イソホロンジアミン。

CE2 : 1, 6-ジアミノヘキサン。

CE3 : N, N'-ジエチルエチレンジアミン。

CE4 : ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン。

[0243] A4成分 ; 機能性付与化合物

HA1 : 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ヒドロキシピペリジン。

HA2 : 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-アミノピペリジン。

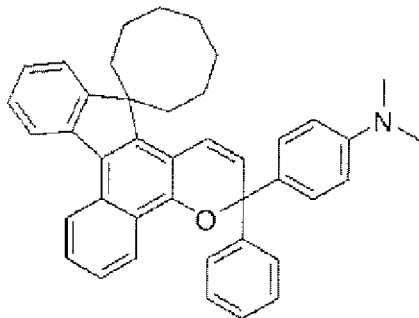
[0244] A5成分 : 反応停止剤

HA3 : ノルマルブチルアミン。

[0245] B成分 : フォトクロミック化合物

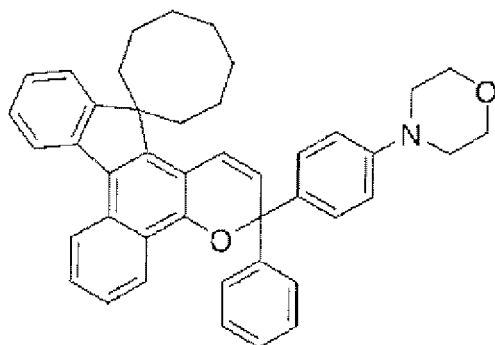
PC1 : 下記式で示される化合物

[化14]



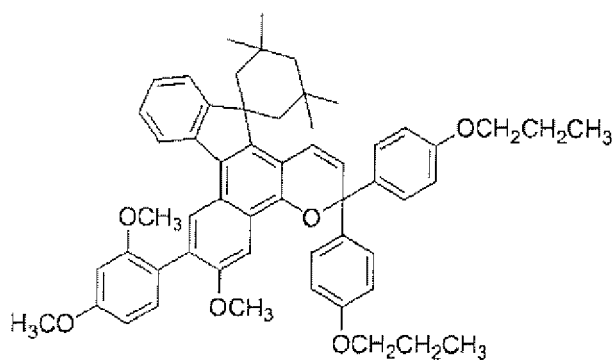
PC2 : 下記式で示される化合物

[化15]



P C 3 : 下記式で示される化合物

[化16]

[0246] C成分；ポリイソシアネート化合物

C 1 : 4, 4' -メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) の異性体混合物 (分子量 262)。

C 2 : イソホロンジイソシアネートの 3 量体 (パーストープ社製、製品名『トロネート I D T 7 0 B』、酢酸ブチル 30% 混合、分子量 666)。

[0247] D成分；有機溶媒

D 1 : イソプロピルアルコール。

D 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル。

D 3 : トルエン。

D 4 : 酢酸エチル。

D 5 : シクロヘキサノン。

D 6 : T H F (テトラヒドロフラン)。

D 7 : ジエチルケトン。

D 8 : t - ブチルアルコール。

D 9 : メタノール。

[0248] その他の成分

・ L 1 : エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3 - (5 - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル) プロピオネート] (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、I r g a n o x 2 4 5)。

・ L 2 : D O W C O R N I N G T O R A Y L - 7 0 0 1 (東レ・ダウコーニング株式会社製、界面活性剤)。

[0249] (A' 成分の合成)

可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (U 1) の合成

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三つ口フラスコに、数平均分子量 8 0 0 のポリカーボネートジオール 2 5 1. 9 g、イソホロンジイソシアネート 1 0 0 g を仕込み、窒素雰囲気下、1 1 0 °C で 7 時間反応させ、プレポリマーを合成した。反応の終点はイソシアネート基の逆滴定法により確認した。反応終了後、反応液を 3 0 °C 付近まで冷却し、T H F 1 5 1 5 g に溶解させ、次いで、鎖延長剤であるイソホロンジアミン 1 9. 2 g を滴下し、2 5 °C で 1 時間反応させた。その後さらに、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - アミノピペリジン 7. 7 g を滴下し、2 5 °C で 1 時間反応させることにより、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (U 1) の T H F 溶液を得た。得られた可溶性ポリウレタンーウレア樹脂の分子量は、ポリオキシエチレン換算で 1 8, 0 0 0 (理論値 ; 1 7, 0 0 0) であり、耐熱性は 1 0 0 °C であった。ここで言う分子量の理論値とは、原料に用いた A 1 成分、A 2 成分、A 3 成分、及び A 4 成分が、架橋することなく理論的に直線状にポリウレタンーウレア樹脂を生成した場合の分子量のことである。また、ポリオキシエチレン換算の分子量は、実施例 1 に記載の G P C 測定条件で求めた値である。なお、得られた可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (U 1) は

、下記実施例 1 のテトラヒドロフラン不溶分測定において全量が溶解した。

[0250] 可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (U 2) ~ (U 2 1) の合成

表 1 に示すポリオール化合物 (A 1 成分)、ジイソシアネート化合物 (A 2 成分)、アミノ基含有化合物 (A 3 成分)、機能性付与化合物 (A 4 成分) 及び反応溶媒を用い、表 1 に示す反応条件を用いた以外は、前述の U 1 の合成方法と同様にして、U 2 ~ U 2 1 を合成した。なお、得られた可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (U 2) ~ (U 2 1) は、下記実施例 1 のテトラヒドロフラン不溶分測定において全量が溶解した。

[0251]

[表1]

可溶性ポリ ウレタンー ウレア樹脂 (A成分)	ウレタンプレポリマー 合成条件						有機溶剤		アミノ基含有化合物				機能性付与化合物				反応条件	
	A1		A2		反応条件		D成分		A3		反応条件		A4		反応条件			
	化合物	添加量 (g)	化合物	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)	化合物	添加量 (g)	化合物	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)	化合物	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)		
U1	PL2	251.9	NC01	100.0	110	7	D6	1515	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U2	PL1	157.4	NC01	100.0	110	7	D6	1137	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U3	PL3	314.9	NC01	100.0	110	7	D6	1767	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U4	PL4	629.8	NC01	100.0	110	7	D6	3026	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U5	PL5	261.4	NC01	100.0	110	7	D6	1553	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U6	PL6	314.9	NC01	100.0	110	7	D6	1767	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U7	PL7	944.7	NC01	100.0	110	7	D6	4286	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U8	PL8	251.9	NC01	100.0	110	7	D6	1515	CE1	19.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U9	PL2	213.4	NC02	100.0	110	7	D6	1345	CE1	16.2	25	1	HA2	6.5	25	1		
U10	PL2	332.9	NC03	100.0	110	7	D6	1873	CE1	25.3	25	1	HA2	10.1	25	1		
U11	PL2	314.3	NC04	100.0	110	7	D6	1791	CE1	23.9	25	1	HA2	9.6	25	1		
U12	PL2	251.9	NC01	100.0	110	7	D6	1491	CE2	13.1	25	1	HA1	7.7	120	5		
U13	PL2	251.9	NC01	100.0	110	7	D6	1478	CE3	9.9	25	1	HA2	7.7	25	1		
U14	PL2	251.9	NC01	100.0	110	7	D6	1533	CE4	23.7	25	1	HA2	7.7	25	1		
U15	PL2	305.9	NC01	100.0	110	10	D6	1692	CE4	9.5	25	1	HA2	7.7	25	1		
U16	PL2	287.9	NC01	100.0	110	8	D6	1639	CE4	14.2	25	1	HA2	7.7	25	1		
U17	PL2	215.9	NC01	100.0	110	5	D6	1427	CE4	33.1	25	1	HA2	7.7	25	1		
U18	PL2	179.9	NC01	100.0	110	4	D6	1321	CE4	42.6	25	1	HA2	7.7	25	1		
U19	PL2	126.0	NC01	100.0	110	3	D6	1060	CE2	31.4	25	1	HA1	7.7	120	5		
U20	PL2	251.9	NC01	100.0	110	7	D6	1540	CE4	20.8	25	1	HA2	12.3	25	1		
U21	PL2	251.9	NC01	100.0	110	7	D6	1527	CE4	26.0	25	1	HA2	3.8	25	1		

表1

以上、可溶性ポリウレタンーウレア樹脂U1～U21のA1、A2、A3、及びA4成分のモル配合割合、分子量、耐熱性の結果を表2にまとめた。

[0252]

[表2]

表2

可溶性ポリウレタンーウレア樹脂 (A'成分)	A1,A2,A3,A4の モル配合割合 (n1/n2/n3/n4)	分子量		耐熱性 (°C)
		ポリオキシエチレン 換算	理論値	
U1	0.7/1/0.25/0.05	18,000	17,000	100
U2	0.7/1/0.25/0.05	14,000	13,000	120
U3	0.7/1/0.25/0.05	22,000	20,000	95
U4	0.7/1/0.25/0.05	37,000	34,000	80
U5	0.7/1/0.25/0.05	19,000	17,000	100
U6	0.7/1/0.25/0.05	21,000	20,000	95
U7	0.7/1/0.25/0.05	50,000	48,000	70
U8	0.7/1/0.25/0.05	20,000	17,000	120
U9	0.7/1/0.25/0.05	20,000	18,000	110
U10	0.7/1/0.25/0.05	17,000	16,000	85
U11	0.7/1/0.25/0.05	17,000	16,000	110
U12	0.7/1/0.25/0.05	19,000	17,000	80
U13	0.7/1/0.25/0.05	19,000	16,000	90
U14	0.7/1/0.25/0.05	19,000	17,000	110
U15	0.85/1/0.10/0.05	20,000	19,000	90
U16	0.8/1/0.15/0.05	19,000	18,000	100
U17	0.6/1/0.35/0.05	19,000	16,000	120
U18	0.5/1/0.45/0.05	16,000	15,000	125
U19	0.35/1/0.60/0.05	13,000	12,000	160
U20	0.7/1/0.25/0.05	12,000	11,000	100
U21	0.7/1/0.25/0.05	36,000	34,000	115

第2 接着層用ポリウレタンーウレア樹脂 (E成分) (W1) ~ (W13)

の合成

表3に示すポリオール化合物 (A1成分)、ジイソシアネート化合物 (A2成分)、アミノ基含有化合物 (A3成分)、機能性付与化合物 (A4成分)、反応停止剤 (A5成分)、及び反応溶媒を用い、表3に示す反応条件を用いた以外は、前述のU1の合成方法と同様にして、W1~W13を合成した。

[0253]

[表3]

表3 第2接着層用ポリウレタン-ウレア樹脂 (E成分)	ウレタンブレポリマー				合成条件		有機溶剤		アミノ基含有化合物		反応条件		機能性付与化合物		反応条件	
	A1		A2		温度 (°C)	時間 (hour)	化合物	添加量 (g)	化合物	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)	化合物	添加量 (g)	温度 (°C)	時間 (hour)
	化合物	添加量 (g)	化合物	添加量 (g)												
W1	PL1	135.0	NCOI	100.0	110	7	D2	1060.2	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W2	PL2	215.9	NCOI	100.0	110	7	D2	1384.1	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W3	PL3	269.9	NCOI	100.0	110	7	D2	1600.0	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W4	PL4	539.8	NCOI	100.0	110	7	D2	2679.6	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W5	PL5	224.0	NCOI	100.0	110	7	D2	1416.5	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W6	PL6	269.9	NCOI	100.0	110	7	D2	1600.0	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W7	PL7	809.7	NCOI	100.0	110	7	D2	3759.3	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W8	PL8	215.9	NCOI	100.0	110	7	D2	1384.1	CE1	26.8	25	1	HA3	3.3	25	1
W9	PL3	382.4	NCOI	100.0	110	10	D2	1973.3	CE1	7.7	25	1	HA3	3.3	25	1
W10	PL3	337.4	NCOI	100.0	110	8	D2	1839.3	CE1	19.2	25	1	HA3	3.3	25	1
W11	PL3	247.4	NCOI	100.0	110	5	D2	1525.4	CE1	30.6	25	1	HA3	3.3	25	1
W12	PL3	224.9	NCOI	100.0	110	4	D2	1450.7	CE1	34.5	25	1	HA3	3.3	25	1
W13	PL3	157.4	NCOI	100.0	110	3	D2	1226.8	CE1	46.0	25	1	HA3	3.3	25	1

以上、第2接着層用ポリウレタン-ウレア樹脂W1～W13のA1、A2、A3、A4、及びA5成分のモル配合割合、分子量、耐熱性の結果を表4にまとめた。

[0254]

[表4]

表4

第2接着層 用ポリウレ タン-ウレ ア樹脂 (E成分)	A1,A2,A3,A4の モル配合割合 (n1/n2/n3/n4)	分子量		耐熱性 (°C)	表面自由 エネルギー (mJ/m ²)	溶解度 パラメーター (SP値)
		ポリオキシ エチレン 換算	理論値			
W1	0.6/1/0.35/0.05	13,000	12,000	125	58.8	10.1
W2	0.6/1/0.35/0.05	17,000	15,000	110	57.0	10.3
W3	0.6/1/0.35/0.05	22,000	18,000	105	55.0	10.4
W4	0.6/1/0.35/0.05	33,000	30,000	90	57.5	10.8
W5	0.6/1/0.35/0.05	17,000	16,000	115	53.8	9.4
W6	0.6/1/0.35/0.05	20,000	18,000	105	54.5	9.5
W7	0.6/1/0.35/0.05	45,000	42,000	85	59.1	10.5
W8	0.6/1/0.35/0.05	18,000	15,000	130	60.3	11.0
W9	0.85/1/0.10/0.05	23,000	22,000	90	59.2	10.9
W10	0.75/1/0.20/0.05	25,000	20,000	100	58.3	10.7
W11	0.55/1/0.40/0.05	18,000	17,000	120	54.7	10.3
W12	0.50/1/0.45/0.05	19,000	16,000	130	54.3	10.2
W13	0.35/1/0.60/0.05	17,000	14,000	160	53.4	9.8

[0255] 実施例 1

前駆体組成物の調製

可溶性ポリウレタン-ウレア樹脂 (U1) の THF 溶液 25 g、フォトクロミック化合物 (PC1) 0.162 g、4,4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート) の異性体混合物 0.4 g、さらに酸化防止剤としてエチレンビス (オキシエチレン) ビス [3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-メトリル) プロピオネート] 20 mg、界面活性剤として DOW CORNING TORAY L-7001 2.5 mg を添加し、室温で攪拌・混合を行い、前駆体組成物を得た。

[0256] 積層シートの作製

上記前駆体組成物を、PET (ポリエチレンテレフタレート) 製フィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製ピューレックスフィルム、シリコン塗膜付) に塗布し、110°C で 10 分間乾燥させた後、PET 製フィルムを剥がして厚み約 40 μm のフォトクロミック性接着シートを得た。次いで、得られたフォトクロミック性接着シートを、厚み 400 μm のポリカーボネートシート 2 枚の間に挟み、40°C、真空下で 24 時間静置した後、110°C で

60分加熱処理し、次いで60℃、100%RHで24時間の加湿処理を行い、最後に40℃、真空下で24時間静置することにより、目的のフォトクロミック特性を有する積層シートを得た。なお、最終的に得られたフォトクロミック性接着シートをポリカーボネートシートから剥離し、赤外吸収スペクトルを確認したところ、該フォトクロミック性接着シート中にイソシアネート基のピークは検出されなかった。

[0257] 得られた積層シートからフォトクロミック性接着シート（フォトクロミック組成物）を剥離して評価を実施したところ、テトラヒドロフラン不溶分が34.8質量%、高分子量成分が15.4質量%であった。また、高分子量成分のピークトップ分子量（Mp）は350,000であった。フォトクロミック特性としての発色濃度は1.0であり、退色速度は45秒であり、耐久性は93%であった。また、剥離強度は初期が140N/25mm、煮沸試験後が110N/25mm、耐候性試験後が110N/25mmであり、耐汗試験における密着安定時間は120時間であった。なお、これらの評価は以下のようにして行った。

[0258] テトラヒドロフラン不溶分

テトラヒドロフラン不溶分の測定に用いる試料は、上記積層シートから2枚のポリカーボネートシートを剥離し、フォトクロミック性接着シート（フォトクロミック組成物）を分離して試料とした。

[0259] 上記試料約1g（サンプル形状：膜厚約45μm、約10cm×15cm）を仕込んだガラス繊維製円筒フィルター（保留粒子径1μm）を、ソックスレー抽出器内に設置し、約100mlのテトラヒドロフランを6時間還流させ、還流終了後のフィルター内に残存する不溶分をフィルターごと乾燥させて重量を測定し、試験開始前のフィルター重量との差分を不溶分の重量とした。この重量を、仕込んだサンプル量で割ることにより、本発明のテトラヒドロフラン不溶分を算出した。なお、フォトクロミック化合物（B成分）は、テトラヒドロフランに可溶であるため、テトラヒドロフラン不溶分には含まれなくなる。該テトラヒドロフラン不溶分の値は、このフォトクロミッ

ク化合物（B成分）の質量を除外して算出した値である。

[0260] 高分子量成分

前記テトラヒドロフラン不溶分の測定に用いた試料を使用し、本文中に記載の方法でGPC測定を行うことにより、高分子量成分の割合を算出した。また、分子量の測定を行った。具体的な条件としては、GPC：WATERS製WATERS 2695、検出器：示差屈折計WATERS 2414、カラム：昭和電気株式会社製Shodex KD-806M、溶離液：10 mmol/L LiBr（臭化リチウム）/DMF（ジメチルホルムアミド）を用いて、カラム温度：40℃、流速：1 ml/min、試料濃度：0.5%で測定した。標準サンプルには、東ソー株式会社製TSK gel標準ポリエチレンオキッドを用いた。

[0261] フォトクロミック特性

得られた積層シートを試料とし、これに、（株）浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480（300W）SHL-100を、エアロマスフィルター（コーニング社製）を介して23℃、積層シート表面でのビーム強度365 nm = 2.4 mW/cm²、245 nm = 24 μW/cm²で120秒間照射して発色させ、積層シートのフォトクロミック特性を測定した。

[0262] 1) 最大吸収波長（λ_{max}）：（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディレクターMCPD1000）により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

[0263] 2) 発色濃度〔ε（120）－ε（0）〕：前記最大吸収波長における、120秒間照射した後の吸光度ε（120）と最大吸収波長における未照射時の吸光度ε（0）との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れていると言える。

[0264] 3) 退色速度〔t_{1/2}（sec.）〕：120秒間照射後、光の照射をとめたときに、試料の前記最大波長における吸光度が〔ε（120）－ε（0）〕の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

[0265] 4) 耐久性 (%) = $[(A96 / A0) \times 100]$: 光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られた積層シートをスガ試験器 (株) 製キセノンウェザーメーター X25 により 96 時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A0) および試験後の発色濃度 (A96) を測定し、 $[(A96) / A0] \times 100$ の値を残存率 (%) とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

[0266] 剥離強度

得られた積層シートを、 $25 \times 100 \text{ mm}$ の接着部分を有する試験片とし、試験機 (オートグラフ AGS-500NX、島津製作所製) に装着し、クロスヘッドスピード 100 mm/min で引張り試験を行い、それぞれ下記 1) ~ 3) の剥離強度を測定した。

1) 初期の剥離強度は、上記の通り試験を実施した。

2) 煮沸試験後の剥離強度は、上記にサイズに切り出した試験片を、沸騰した蒸留水中に 1 時間浸漬させた後、上記のようにして測定した。

3) 耐候性試験後の剥離強度は、上記にサイズに切り出した試験片を、前記フォトクロミック特性の項に記載されている『耐久性』と同じように劣化促進試験を 96 時間実施した後、上記のようにして測定した。

[0267] 耐汗試験

得られた積層シートを、直径 50 mm の円形に切り出し、この試験片をステンレス製治具で締め付けた。別途、蓋付きのプラスチック容器に人口汗 (10% の食塩、及び 5% の乳酸を添加した蒸留水) を用意し、この人工汗中に前記試験片を浸漬した。この試験片、及び人工汗が入ったプラスチック容器を 70°C で保管し、24 時間毎に試験片端部の剥離有無を目視評価した。評価結果の数値は、安定した接着性を示した時間 (剥離が生じる直前までの時間) である。

[0268] 実施例 2

前駆体組成物の調製

実施例 1 における前駆体組成物の調製と同じ方法で同じ前駆体組成物を得た。

[0269] 第 2 接着層用接着剤の調整

第 2 接着層用ポリウレタンーウレア樹脂 (W1) のプロピレングリコールーモノメチルエーテル溶液 25 g に、界面活性剤として DOW CORNING TORAY L-7001 2.5 mg を添加し、室温で攪拌・混合を行い、第 2 接着層用接着剤を得た。

[0270] 積層シートの作製

第 2 接着層用接着剤を厚み 400 μm のポリカーボネートシート上に塗布し、110℃で10分間乾燥させることにより、膜厚 5 μm の第 2 接着層を有するポリカーボネートシートを得た。

[0271] 上記前駆体組成物を、PET 製フィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製ピューレックスフィルム、シリコン塗膜付) に塗布し、110℃で10分間乾燥させた後、PET 製フィルムを剥がして厚み約 40 μm のフォトリソミック性接着シートを得た。次いで、得られたフォトリソミック性接着シートを、前述の第 2 接着層を有するポリカーボネートシート 2 枚の間に挟み、40℃、真空下で 24 時間静置した後、110℃で 60 分加熱処理し、次いで 60℃、100%RH で 24 時間の加湿処理を行い、最後に 40℃、真空下で 24 時間静置することにより、目的のフォトリソミック特性を有する積層シートを得た。なお、最終的に得られたフォトリソミック性接着シートをポリカーボネートシートから剥離し、赤外吸収スペクトルを確認したところ、該フォトリソミック性接着シート中にイソシアネート基のピークは検出されなかった。

[0272] 得られた積層シートに含まれる A 成分を評価したところ、テトラヒドロフラン不溶分が 34.8 質量%、高分子量成分が 15.5 質量%であった。フォトリソミック特性としての発色濃度は 1.0 であり、退色速度は 45 秒であり、耐久性は 93%であった。また、剥離強度は初期が 200 N/25 mm、煮沸試験後が 180 N/25 mm、耐候性試験後が 190 N/25 mm

であり、耐汗試験における密着安定時間は336時間であった。なお、実施例2におけるテトラヒドロフラン不溶分は、下記の評価方法で実施し、それ以外の評価は実施例1と同様にして行った。

[0273] テトラヒドロフラン不溶分、高分子量成分

第2接着層を用いて積層シートを作製した場合には、フォトクロミック性接着シートのみを剥離することが困難であるため、以下の方法により試料を作製した。

[0274] テトラヒドロフラン不溶分、及び高分子量成分の測定に用いる試料は、上記積層シートとは別に、2枚のPET製フィルム間に同じ前駆体組成物を塗布した後、前記積層シートを得たのと同じ後処理等を行った。その後、PET製フィルムを剥がし、フォトクロミック性接着シート（試料：A成分）を得た。

[0275] 上記試料約1gを仕込んだガラス繊維製円筒フィルターを、ソックスレー抽出器内に設置し、約100mlのテトラヒドロフランを3時間還流させ、還流終了後のフィルター内に残存する不溶分をフィルターごと乾燥させて重量を測定し、試験開始前のフィルター重量との差分を不溶分の重量とした。この重量を、仕込んだサンプル量で割ることにより、本発明のテトラヒドロフラン不溶分を算出した。

[0276] また、実施例1と同様の方法で高分子量成分を測定した。

[0277] なお、実施例1と実施例2とを比較して明らかな通り、2枚のポリカーボネートシートの間で作製したフォトクロミック接着性シート（フォトクロミック組成物）と、2枚のPET製フィルムの間で同じ操作で作製したフォトクロミック接着シート（フォトクロミック組成物）とは、同量のテトラヒドロフラン不溶分、高分子量成分となることを確認した。そのため、第2接着層を用いた場合には、2枚のPET製フィルムの間で同じ操作により作製したフォトクロミック接着シート（フォトクロミック組成物）の評価を行った。

[0278] 実施例3～41

表5、及び表6に示す（A'）可溶性ポリウレタンーウレア樹脂、（B）フォトクロミック化合物、及び（C）ポリイソシアネート化合物を用いた以外は、実施例2と同様の方法で前駆体組成物を調整した。

[0279] また、表7に示す配合で第2接着層を有するポリカーボネートシートを実施例2と同様の方法で作製した（第2接着層の厚みを表7に示す。）。

[0280] 表5、及び表6に示した前駆体組成物と表7に示した第2接着層を有するポリカーボネートシートを用いて、実施例2と同様の方法により積層シートを作製した（第1接着層：フォトクロミック性接着シートの厚み、テトラヒドロフラン不溶分、高分子量成分は表5、及び表6に示した。）。得られた各種積層シートの評価結果を表8に示した。

[0281] 比較例1～3、3a

表6に示す（A'）可溶性ポリウレタンーウレア樹脂、（B）フォトクロミック化合物、及び（C）ポリイソシアネート化合物を用いた以外は、実施例2と同様な方法で前駆体組成物を調整した。

[0282] また、表7に示す配合で第2接着層を有するポリカーボネートシートを実施例2と同様の方法で作製した（第2接着層の厚みを表7に示す。）。

[0283] 表6に示した前駆体組成物と表7に示した第2接着層を有するポリカーボネートシートを用いて、実施例2と同様の方法により積層シートを作製した（第1接着層：フォトクロミック性接着シートの厚み、テトラヒドロフラン不溶分、高分子量成分は表6に示した。）。得られた各種積層シートの評価結果を表8に示した。

[0284]

[表5]

表5

実施例 No.	第1接着層(前駆体組成物)、及びフオクロミック組成物														
	A成分				D成分		B成分		その他	膜厚 (μm)	THF 不溶分 (質量%)	高分子量成分			
	A'成分		C成分		種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)				種類	添加量 (mg)	質量 (%)	ピークトップの 分子量
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)											
実施例1	U1	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.8	15.4	350000	
実施例2	U1	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.8	15.5	350000	
実施例3	U1	5	C2	0.6	D6	20	PC1	0.168	L1/L2	20/2.5	40	27.3	13.8	280000	
実施例4	U2	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	33.7	15.2	250000	
実施例5	U3	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.7	15.4	380000	
実施例6	U4	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	33.8	15.7	420000	
実施例7	U5	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.9	15.1	230000	
実施例8	U6	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	35.6	14.8	250000	
実施例9	U7	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.6	15.3	300000	
実施例10	U8	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	42	35.8	15.2	340000	
実施例11	U9	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	42	36.2	15.9	330000	
実施例12	U10	5	C1	0.4	D3/D6	5/15	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	35.4	14.8	350000	
実施例13	U11	5	C1	0.4	D4/D6	5/15	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.6	14.7	330000	
実施例14	U12	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	35.2	15.3	350000	
実施例15	U13	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.2	15.4	350000	
実施例16	U14	5	C1	0.3	D6/D7	10/10	PC1	0.159	L1/L2	20/2.5	40	26.4	11.2	270000	
実施例17	U14	5	C1	0.4	D6/D7	10/10	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	330000	
実施例18	U14	5	C1	0.75	D6/D7	10/10	PC1	0.173	L1/L2	20/2.5	41	63.2	28.8	350000	
実施例19	U14	5	C1	1.0	D6/D7	10/10	PC1	0.180	L1/L2	20/2.5	42	75.0	35.5	340000	
実施例20	U15	5	C1	0.4	D5/D6/D7	2/8/10	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.5	15.5	330000	
実施例21	U16	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	35.2	15.6	300000	
実施例22	U17	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	35.4	15.3	320000	
実施例23	U18	5	C1	0.4	D6	20	PC1	0.162	L1/L2	20/2.5	40	34.6	15.1	360000	
実施例24	U19	5	C2	1.0	D6	20	PC1	0.180	L1/L2	20/2.5	40	41.5	20.7	360000	
実施例25	U20	5	C2	0.75	D6	20	PC1	0.180	L1/L2	20/2.5	43	32.5	15.8	360000	
実施例26	U21	5	C2	0.75	D6	20	PC1	0.180	L1/L2	20/2.5	40	33.2	16.1	350000	

第1接着層(前駆体組成物)、及びフオクロミック組成物

A成分

A'成分

種類

種類

種類

種類

種類

種類

種類

[0285] [表6]

表6

第1接着層(前駆体組成物)、及びフォトクロミック組成物	実施例 No.	A成分	D成分	B成分	その他	膜厚 (μm)	THF 不溶分 (質量%)	高分子量成分						
A'成分	種類	C成分	種類	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (mg)	質量 (%)	ビークトップの 分子量			
種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (mg)					
実施例27	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	42	37.5	19.7	350000
実施例28	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	360000
実施例29	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	350000
実施例30	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	350000
実施例31	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	42	37.5	19.7	360000
実施例32	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	350000
実施例33	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	350000
実施例34	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	360000
実施例35	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	42	37.5	19.7	350000
実施例36	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	41	37.5	19.7	350000
実施例37	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	42	37.5	19.7	360000
実施例38	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	350000
実施例39	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	350000
実施例40	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	350000
実施例41	U14	5	C1	0.4	D6	20	PC1/PC2/PC3	0.02/0.02/0.11	L1/L2	20/2.5	40	37.5	19.7	360000
比較例1	U14	5	C2	0	D6/D7	10/10	PC1	0.150	L1/L2	20/2.5	40	0.0	0.0	-
比較例2	U14	5	C2	0.1	D6/D7	10/10	PC1	0.153	L1/L2	20/2.5	40	8.4	3.9	320000
比較例3	U14	5	C2	1.5	D6/D7	10/10	PC1	0.195	L1/L2	20/2.5	40	99.0	55.0	370000
比較例3a	U14	5	C1	0.18	D6/D7	10/10	PC1	0.154	L1/L2	20/2.5	40	16.2	9.2	350000

[0286]

[表7]

表7

実施例 No.	第2接着層						膜厚 (μ m)
	E成分		D成分		その他		
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (mg)	
実施例1	—	—	—	—	—	—	—
実施例2	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例3	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例4	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例5	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例6	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例7	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例8	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例9	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例10	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例11	W12	5	D2	20	L2	2.5	6
実施例12	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例13	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例14	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例15	W12	5	D2	20	L2	2.5	8
実施例16	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例17	W12	5	D2	20	L2	2.5	6
実施例18	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例19	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例20	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例21	W12	5	D2	20	L2	2.5	8
実施例22	W12	5	D2	20	L2	2.5	8
実施例23	W12	5	D2	20	L2	2.5	8
実施例24	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例25	W12	5	D2	20	L2	2.5	8
実施例26	W12	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例27	W1	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例28	W2	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例29	W3	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例30	W4	5	D1/D2	5/15	L2	2.5	7
実施例31	W5	5	D2	20	L2	2.5	8
実施例32	W6	5	D2	20	L2	2.5	8
実施例33	W7	5	D1/D2	5/15	L2	2.5	7
実施例34	W8	5	D2	20	L2	2.5	6
実施例35	W9	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例36	W10	5	D2	20	L2	2.5	7
実施例37	W11	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例38	W13	5	D2	20	L2	2.5	5
実施例39	W12	5	D2	20	L2	2.5	1
実施例40	W12	5	D2	20	L2	2.5	3
実施例41	W12	5	D2	20	L2	2.5	45
比較例1	W12	5	D2	20	L2	2.5	6
比較例2	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
比較例3	W12	5	D2	20	L2	2.5	5
比較例3a	W12	5	D2	20	L2	2.5	6

[0287] [表8]

表8

実施例 No.	フォトクロミック特性				剥離強度 (N/25mm)			耐汗 試験 (時間)
	λ max	発色 濃度	退色 速度	耐久性	初期	煮沸 試験後	耐候性 試験後	
実施例1	585	1.0	45	93	140	110	110	120
実施例2	585	1.0	45	93	200	180	190	336
実施例3	585	1.0	45	93	200	180	180	288
実施例4	585	1.0	90	92	170	140	130	288
実施例5	585	1.0	40	90	200	180	190	336
実施例6	585	1.1	35	80	180	150	150	288
実施例7	585	1.0	45	93	200	180	180	336
実施例8	585	1.0	40	90	200	170	180	336
実施例9	585	1.1	35	70	170	130	140	240
実施例10	585	1.0	110	90	140	120	120	168
実施例11	585	1.0	45	93	200	180	180	360
実施例12	585	1.1	40	93	170	140	150	240
実施例13	585	1.0	45	93	200	180	180	360
実施例14	585	1.0	45	92	170	140	140	240
実施例15	585	1.0	80	90	160	140	140	240
実施例16	585	1.0	45	92	220	190	200	288
実施例17	585	1.0	45	93	220	190	200	408
実施例18	585	1.0	45	93	230	190	200	408
実施例19	585	0.9	50	92	200	170	160	240
実施例20	585	1.1	40	90	190	160	160	288
実施例21	585	1.0	45	92	200	180	190	360
実施例22	585	1.0	45	93	210	180	190	360
実施例23	585	1.0	45	93	200	180	180	312
実施例24	585	0.9	50	91	180	160	170	240
実施例25	585	1.0	40	93	210	180	180	384
実施例26	585	1.0	45	90	230	200	200	408
実施例27	570	1.0	50	92	160	130	140	216
実施例28	570	1.0	50	92	200	170	180	360
実施例29	570	1.0	50	92	220	190	190	384
実施例30	570	1.0	50	85	190	140	140	216
実施例31	570	1.0	50	92	200	170	180	360
実施例32	570	1.0	50	91	220	180	180	360
実施例33	570	1.0	50	85	190	140	140	216
実施例34	570	1.0	50	88	140	110	120	168
実施例35	570	1.0	50	92	190	140	140	216
実施例36	570	1.0	50	92	200	160	170	240
実施例37	570	1.0	50	92	220	190	190	408
実施例38	570	1.0	50	92	190	150	150	216
実施例39	570	1.0	50	92	170	140	150	264
実施例40	570	1.0	50	92	190	170	170	384
実施例41	570	1.0	50	80	220	180	190	408
比較例1	585	1.0	45	93	140	100	110	48
比較例2	585	1.0	45	93	180	120	120	96
比較例3	585	1.0	50	91	120	80	90	96
比較例3a	585	1.0	46	93	190	120	120	96

[0288] 比較例4、及び5

以下の方法により、分子鎖の末端にイソシアネート基を有するポリウレタン樹脂（Ⅰ）、及び分子鎖の末端に水酸基を有するポリウレタン樹脂（ⅠⅠ）を合成した。

[0289] （ポリウレタン樹脂（Ⅰ）の合成）

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量1000のポリカプロラクトンポリオール（ダイセル化学株式会社製プラクセル）100g、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）39.5gを仕込み、窒素雰囲気下、90℃で6時間反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマー（ポリウレタン樹脂（Ⅰ））を得た。得られたプレポリマー（ポリウレタン樹脂（Ⅰ））の分子量は、ポリオキシエチレン換算で2500（理論値；2800）であった。

[0290] （ポリウレタン樹脂（ⅠⅠ）の合成）

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、数平均分子量1000のポリカプロラクトンポリオール（ダイセル化学株式会社製プラクセル）100g、水添ジフェニルメタンジイソシアネート61.3gを仕込み、窒素雰囲気下、90℃で6時間反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。その後、DMF200mlを加えた後、窒素雰囲気下で1, 4-ブタンジオール12.7gを滴下しながら加え、滴下終了後90℃で24時間反応させ、分子鎖の末端に水酸基を有するポリウレタン樹脂（ⅠⅠ）を合成した。得られたポリウレタン樹脂（ⅠⅠ）の分子量は、ポリオキシエチレン換算で2万（理論値；1万8千）であった。

[0291] 以上のように得られたポリウレタン樹脂（Ⅰ）、ポリウレタン樹脂（ⅠⅠ）、有機溶媒としてTHFを表9に示す配合量使用し、フォトクロミック化合物（PC1）0.15gを使用し、さらに酸化防止剤としてエチレンビス（オキシエチレン）ビス[3-（5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-*m*-トリル）プロピオネート] 20mg、界面活性剤としてDOW CORNING TORAY L-7001 2.5mgを添加し、室温で攪拌・混合を行い、フォトクロミック組成物を得た。

[0292] このフォトクロミック組成物を第1接着層とし、表10に示した第2接着層を有するポリカーボネートシートを用いて、実施例2と同様の方法により積層シートを作製した（第1接着層：フォトクロミック性接着シートの厚み、テトラヒドロフラン不溶分、高分子量成分は表9に示した。）。得られた各種積層シートの評価結果を表11に示した。

[0293] 比較例6

以下の方法により、ポリウレタンーウレア樹脂（111）の合成を試みた。

（ポリウレタン樹脂（111）の合成）

攪拌羽、冷却管、温度計、窒素ガス導入管を有する三口フラスコに、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）46.0g、数平均分子量400のポリエチレングリコール32.8g、さらにエトキシ化トリメチロールプロパン2.7gを仕込み、窒素雰囲気下、90℃で6時間反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。反応の終点はイソシアネート基の逆滴定法により確認した。反応終了後、反応液を30℃付近まで冷却し、THF900gに溶解させ、フォトクロミック化合物PC1（2.85g）、酸化防止剤としてエチレンビス〔3-（5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル）プロピオネート〕380mg、界面活性剤としてDOW CORNING TORAY L-7001 50mgを混合し、次いで、鎖延長剤である2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン 13.4gを滴下したところ、ゲル化が起こった。得られたゲル化物（フォトクロミック組成物）を第1接着層として、実施例2で使したのと同じ第2接着層を有する2枚のポリカーボネートシートに挟んで、実施例2と同様の方法により積層シートを作製した。テトラヒドロフラン不溶分は100質量%であった。また、ゲル化物であるため、GPC測定ができなかった。得られた積層シートの評価結果を表11に示した。

[0294]

[0295] [表10]

表10

比較例 No.	第2接着層						膜厚 (μm)
	E成分		D成分		その他		
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (mg)	
比較例4	—	—	—	—	—	—	—
比較例5	W12	5	D2	20	L2	2.5	6
比較例6	W12	5	D2	20	L2	2.5	6

[0296] [表11]

表11

比較例 No.	フォトクロミック特性				剥離強度 (N/25mm)			耐汗 試験 (時間)
	λ_{max}	発色 濃度	退色 速度	耐久性	初期	煮沸 試験後	耐候性 試験後	
比較例4	585	1.0	50	60	80	40	50	48
比較例5	585	1.0	50	60	130	100	100	96
比較例6	585	0.9	120	80	130	100	100	72

[0297] 上記実施例1～4から明らかなように、テトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量%であるポリウレタンーウレア樹脂を含むフォトクロミック組成物を使用して得られる積層シートは、優れたフォトクロミック特性、剥離強度、耐熱性、耐汗性を有していることが分かる。

[0298] 一方、テトラヒドロフラン不溶分が20.0質量%未満、もしくは90.0質量%を超えているポリウレタンーウレア樹脂を含むフォトクロミック組成物を使用した積層シート（比較例1～6）は、剥離強度が低下するなど、全ての物性を同時に満足することができなかった。

[0299] 実施例42

前駆体組成物の調製

ナスフラスコに可溶性ポリウレタンーウレア樹脂（U1）のTHF溶液1000gを仕込み、減圧留去にて、THFを留去し、U1の固体200gを得た。得られたU1の固体にジエチルケトン260g、*t*-ブチルアルコール111gを添加し、50℃にて攪拌・溶解し、U1の溶液を得た。得られたU1の溶液にフォトクロミック化合物（PC1）6.5g、4,4'-メ

チレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）の異性体混合物（C1） 16 g、さらに酸化防止剤としてエチレンビス（オキシエチレン）ビス〔3-（5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル）プロピオネート〕 0.8 g、界面活性剤としてDOW CORNING TORAY L-7001 0.1 gを添加し、室温で攪拌・混合を行い、前駆体組成物を得た。得られた前駆体組成物の粘度は20000 cPであり、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）の異性体混合物（C1）のイソシアネート基の安定性は25℃、50時間で99%であり、テトラヒドロフラン不溶分は34.8質量%であった。粘度、イソシアネート基の安定性の測定方法については、以下に示した。

[0300] 粘度

得られた前駆体組成物を、キャノンフェンスケ粘度計を用いて、25℃で測定した。

[0301] イソシアネート基安定性

得られた前駆体組成物を、PET製フィルムに塗布し、110℃で5分間乾燥し、フォトクロミック接着層のシートを得た。得られたフォトクロミック接着層を赤外吸収スペクトルにて観測し、イソシアネート基に由来する 2150 cm^{-1} ～ 2400 cm^{-1} のピーク面積値とメチレンに由来する 2700 cm^{-1} ～ 3100 cm^{-1} のピーク面積値の比率により、イソシアネート基の安定性を確認した。

[0302] 第2接着層用接着剤の調整

実施例2における第2接着層用接着剤の調製と同じ方法で同じ前駆体組成物を得た。

[0303] 積層シートの作製

コーター（テスター産業製）を用いて、積層シートを作製した。第2接着層用接着剤を厚み $400\text{ }\mu\text{m}$ のポリカーボネートシート上に、塗工速度 0.5 m/min で塗工し、乾燥温度 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ で3分間乾燥させることにより、膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ の第2接着層を有するポリカーボネートシートを得た。

[0304] 上記前駆体組成物を、PET製フィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製ピューレックスフィルム、シリコン塗膜付）上に、塗工速度0.3 m/minで塗工し、乾燥温度100℃で5分間乾燥させ、厚み約40 μmのフォトリソミック性接着層を得て、第2接着層を有するポリカーボネートシートを0.1 MPaの圧力で張り合わせた。

次いで、上記前駆体組成物を塗布したPET製フィルムと第2接着層を有するポリカーボネートシートを張り合わせた積層体のPET製フィルムを剥離し、剥離した面と第2接着層を有するポリカーボネートシートを0.1 MPaの圧力で張り合わせ、積層シートを得た。得られた積層シートを40℃、真空下で24時間静置した後、110℃で60分加熱処理し、次いで60℃、100%RHで24時間の加湿処理を行い、最後に40℃、真空下で24時間静置することにより、目的のフォトリソミック特性を有する積層シートを得た。得られた積層シートの外観を評価したところ、外観不良は見られなかった。残存溶剤量を測定したところ、0.01%であった。耐汗試験における密着安定時間は360時間であった。外観の評価、残存溶剤量の測定は以下の方法で行った。

[0305] 外観評価

外観の評価は、高圧水銀灯（ウシオ電機製）を1000 cm²の積層シート表面に照射し、その投影を目視で観察し、積層シート表面に筋や歪みなどの外観不良が発生しているかを確認した。評価基準は以下のように判断した。

- a：不良が観測されない。
- b：不良部分が面積の10%以下。
- c：不良部分が面積の10%を超える。

[0306] 残存溶媒量

前駆体組成物を、PET製フィルム上に、塗工速度0.3 m/minで塗工し、乾燥温度100℃で5分間乾燥させた後、フォトリソミック接着層をPET製フィルムより剥離し、ヘッドスペースガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-2010 Plus/TurboMatrix HS-40）を

用いて、残存溶媒量を測定した。

[0307] 実施例 4 3 ～ 5 8

表 1 2 に示す (D) 有機溶媒以外は、実施例 4 2 と同様の方法で前駆体組成物を調整した。また、実施例 4 2 と同様の方法により積層シートを作製した。得られた各種積層シートの評価結果は表 1 3 に示した。

[0308] [表12]

表 12

実施例 No.	A成分				D成分		粘度(cP)	イソシア ネート 安定性 (%)	THF 不溶分 (質量%)
	A'成分		C成分						
	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)	種類	添加量 (g)			
実施例42	U1	200	C1	16	D7/D8	260/111	20000	99	34.6
実施例43	U1	200	C1	16	D7/D8	420/180	4000	100	34.8
実施例44	U1	200	C1	16	D7/D8	327/140	11000	99	34.5
実施例45	U1	200	C1	16	D7/D8	228/98	27000	98	34.5
実施例46	U1	200	C1	16	D7/D8	193/83	46000	95	34.2
実施例47	U1	200	C1	16	D7/D8	334/37	55000	100	34.8
実施例48	U1	200	C1	16	D7/D8	297/74	33000	100	34.8
実施例49	U1	200	C1	16	D7/D8	204/167	31000	95	33.0
実施例50	U1	200	C1	16	D7/D8	167/204	53000	93	32.6
実施例51	U1	200	C1	16	D7/D1	260/111	19000	90	31.2
実施例52	U1	200	C1	16	D7/D1	228/98	25000	86	29.3
実施例53	U1	200	C1	16	D7/D1	204/167	30000	78	27.2
実施例54	U1	200	C1	16	D7	800	4200	100	34.8
実施例55	U1	200	C1	16	D6	800	4000	100	34.8
実施例56	U1	200	C1	16	D6	600	8000	100	34.8
実施例57	U1	200	C1	16	D6	467	32000	100	34.8
実施例58	U1	200	C1	16	D7/D9	297/74	30000	70	23.5

実施例42～58は、PC1(B成分)添加量:6.5g、その他の成分(L1/L2)添加量:0.8g/0.1gとした。

[0309]

[表13]

表13

実施例 No.	膜厚 (μm)	外観評価	残存溶媒量 (%)	耐汗 試験 (時間)
実施例42	40	a	0.01	432
実施例43	41	a	0.03	408
実施例44	40	a	0	432
実施例45	40	b	0.07	408
実施例46	43	b	0	408
実施例47	40	c	0.03	408
実施例48	41	a	0.02	408
実施例49	40	a	0.01	408
実施例50	40	b	0.01	408
実施例51	40	a	0.01	384
実施例52	42	a	0	336
実施例53	41	a	0	288
実施例54	40	b	0.09	408
実施例55	40	b	0.03	384
実施例56	41	a	0	408
実施例57	42	a	0	408
実施例58	42	a	0	240

[0310] 実施例 5 9

実施例 4 2 で得られた積層シートを熱プレス成型により、球面形状に曲げ加工を行った。球面形状の対となる直径 8 c m の凸型の金型と凹型の金型を熱プレス機に装着し、1 0 c m 角の積層シートを凹型の金型に固定治具により設置し、凸型と凹型の金型を 1 5 0 °C で 1 5 分加熱した。加熱した凸型の金型で積層シートを 2 5 c m²/k g の圧力で熱プレスし、5 分間放置し、5 0 °C 以下まで冷却し、金型から取り外すことで球面形状に加工された積層シートを得た。同様の方法により 1 0 枚の積層シートを製造した。1 0 枚の積層シートの以下の評価方法により歩留まりを確認したところ、歩留まりは 7 0 % であった（3 枚の積層シートに気泡が確認された。）。

[0311] 歩留まりの評価方法

実施例 4 2 の外観評価方法と同様に、高圧水銀灯を曲げ加工した積層シート表面に照射し、その投影を目視で観察し、積層シートに気泡が発生しているかを確認した。気泡が確認されないものを良品とし、確認されるものを不良品として、得られる良品の割合から歩留まりを評価した。

[0312] 実施例 6 0

実施例 4 2 で得られた積層シートを常圧下、8 0℃、1 時間の予備加熱処理を行った後に、実施例 5 9 と同様の方法で、積層シートを球面形状に加工した。加工した積層シートの歩留まりは、9 0 %であった。歩留まりは実施例 5 9 と同様の方法で算出した。

[0313] 実施例 6 1 ～ 6 7

表 1 4 に示す曲げ加工温度と予備加熱条件以外は、実施例 6 0 と同様の方法で曲げ加工を行った。全て常圧下で実施した。得られた各種積層シートの評価結果も表 1 4 に示した。

[0314] [表14]

表 1 4

実施例 No.	曲げ加工温度 (℃)	予備加熱処理条件		歩留まりの 評価 (%)
		温度(℃)	時間(分)	
実施例59	150	—	—	70
実施例60	150	80	60	90
実施例61	130	80	60	80
実施例62	170	—	—	50
実施例63	170	80	60	90
実施例64	150	80	10	70
実施例65	150	80	30	90
実施例66	150	100	5	70
実施例67	150	100	10	90

[0315] 実施例 6 8

実施例 6 0 で得られた曲げ加工した積層シートを球面形状の金型に設置し、1 0 0℃に加熱した。射出成型機に1 2 0℃、5 時間の予備加熱を行ったポリカーボネート樹脂のペレット（帝人化成製パンライト）を充填し、3 0 0℃、6 0 rpmで加熱溶融し、射出圧力1 4 0 0 k g / c m 2 で積層シートを設置した金型に射出することで、ポリカーボネート樹脂と一体化し、ポリカーボネートからなる、フォトリソミック性眼鏡レンズを製造した。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 分子鎖中にウレア結合を有し、テトラヒドロフラン不溶分が20.0～90.0質量％であるポリウレタンーウレア樹脂、及び
(B) フォトクロミック化合物
を含むことを特徴とするフォトクロミック組成物。
- [請求項2] 前記(A) ポリウレタンーウレア樹脂が、
(A') 分子鎖中にウレア結合を有し、テトラヒドロフランに可溶な可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と、
(C) 分子内に少なくとも2つのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物
とを反応して得られる樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載のフォトクロミック組成物。
- [請求項3] 前記(C) ポリイソシアネート化合物が、2級炭素に結合したイソシアネート基を有する化合物であることを特徴とする請求項2に記載のフォトクロミック組成物。
- [請求項4] 前記(C) ポリイソシアネート化合物の含有量が、前記(A') 可溶性ポリウレタンーウレア樹脂100質量部に対して、4.0～20.0質量部である請求項2に記載のフォトクロミック組成物。
- [請求項5] 前記(A') 可溶性ポリウレタンーウレア樹脂が、
(A1) ポリカーボネートポリオール、及びポリカプロラクトンポリオールよりなる群から選ばれる少なくとも1種のポリオール化合物と、
(A2) 分子内に2つのイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物と、
(A3) 分子内に2つ以上のアミノ基を有するアミノ基含有化合物と、
(A4) 分子内にイソシアネート基と反応しうる基を1つまたは2つ有し、かつ、分子内にピペリジン構造を有する機能性付与化合物と、

を反応して得られる樹脂である請求項2に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項6] 前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂を得るに際して使用する成分(A1)、(A2)、(A3)、及び(A4)の量比が、前記成分(A1)に含まれる水酸基の総モル数を n_1 とし、前記成分(A2)に含まれるイソシアネート基の総モル数を n_2 とし、前記成分(A3)に含まれるアミノ基の総モル数を n_3 とし、前記成分(A4)に含まれるイソシアネート基と反応しうる基の総モル数を n_4 としたときに、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 = 0.30 \sim 0.89 / 1 / 0.10 \sim 0.69 / 0.01 \sim 0.20$ となる量比である請求項5に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項7] 前記(B)フォトクロミック化合物の含有量が、前記(A)ポリウレタンーウレア樹脂100質量部に対して0.1～20質量部である請求項1に記載のフォトクロミック組成物。

[請求項8] 前記(A')分子鎖中にウレア結合を有し、テトラヒドロフランに可溶な可溶性ポリウレタンーウレア樹脂100質量部、
前記(B)フォトクロミック化合物0.1～20質量部、
前記(C)ポリイソシアネート化合物4.0～20.0質量部、および

(D)有機溶媒100～900質量部
を混合した後、乾燥して有機溶媒を除去すると共に、前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と前記(C)ポリイソシアネート化合物とを反応させることを特徴とする請求項2に記載のフォトクロミック組成物の製造方法。

[請求項9] 前記(D)有機溶媒がケトン類と、2級または3級アルコールとを含み、ケトン類に対する2級、または3級アルコールの質量比が0.10～1.50である請求項8に記載のフォトクロミック組成物の製造方法。

[請求項10] 互いに対向する2枚の光学シート又はフィルムが請求項1に記載のフォトリソミック組成物からなる接着層を介して接合された積層構造を含む光学物品。

[請求項11] 互いに対向する2枚の光学シート又はフィルムが、請求項1に記載のフォトリソミック組成物からなる第1接着層と、該第1接着層の両側に存在する第2接着層とを介して接合された積層構造を含む光学物品。

[請求項12] 互いに対向する2枚の光学シート又はフィルムが、ポリカーボネートからなり、

第2接着層が、表面自由エネルギーが $40.0 \sim 65.0 \text{ mJ/m}^2$ であるポリウレタン樹脂からなる請求項11に記載の光学物品。

[請求項13] 請求項10に記載の光学物品の製造方法であって、

(I) 前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂100質量部、前記(B)フォトリソミック化合物0.1~20質量部、前記(C)ポリイソシアネート化合物0.1~30質量部、および前記(D)有機溶媒100~900質量を含む前駆体組成物を平滑な基材上に延展した後、乾燥して(D)有機溶媒を除去すると共に、前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と前記(C)ポリイソシアネート化合物とを反応させて前記(A)ポリウレタンーウレア樹脂とし、その後、平滑な基材を剥がして、該(A)ポリウレタンーウレア樹脂中に該(B)フォトリソミック化合物が分散したフォトリソミック接着性シートを作製する工程、および

(II) 互いに対向する2枚の光学シート又はフィルムの上に上記フォトリソミック接着性シートを介在させて該2枚の光学シート又はフィルムを接合することにより前記積層構造を作製する工程、を含む光学物品の製造方法。

[請求項14] 請求項11に記載の光学物品の製造方法であって、

(I) 前記(A')可溶性ポリウレタンーウレア樹脂100質量部

、前記（Ｂ）フォトクロミック化合物０．１～２０質量部、前記（Ｃ）ポリイソシアネート化合物０．１～３０質量部、および前記（Ｄ）有機溶媒１００～９００質量を含む前駆体組成物を平滑な基材上に延展した後、乾燥して（Ｄ）有機溶媒を除去すると共に、前記（Ａ'）可溶性ポリウレタンーウレア樹脂と前記（Ｃ）ポリイソシアネート化合物とを反応させて前記（Ａ）ポリウレタンーウレア樹脂とし、その後、平滑な基材を剥がして、該（Ａ）ポリウレタンーウレア樹脂中に該（Ｂ）フォトクロミック化合物が分散したフォトクロミック接着性シートからなる第１接着層を作製する工程、および

（１１）第２接着層が積層され、その第２接着層が互いに対向するように配置された２枚の光学シート又はフィルムとの間に上記第１接着層を介在させて該２枚の光学シート又はフィルムを接合することにより前記積層構造を作製する工程

を含む光学物品の製造方法。

[請求項15] 請求項１０に記載の光学物品を４０～１２０℃の温度下で５分以上２４時間以下放置する予備加熱処理を行い、次いで、予備加熱処理した光学物品を１２０℃を超え２００℃以下の温度で曲げ加工を行うことを特徴とする光学物品の加工方法。

[請求項16] 請求項１１に記載の光学物品を４０～１２０℃の温度下で５分以上２４時間以下放置する予備加熱処理を行い、次いで、予備加熱処理した光学物品を１２０℃を超え２００℃以下の温度で曲げ加工を行うことを特徴とする光学物品の加工方法。

[請求項17] 前記（Ａ'）分子鎖中にウレア結合を有し、テトラヒドロフランに可溶な可溶性ポリウレタンーウレア樹脂１００質量部、
前記（Ｂ）フォトクロミック化合物０．１～２０質量部、
前記（Ｃ）ポリイソシアネート化合物４．０～２０．０質量部、および

（Ｄ）有機溶媒１００～９００質量部を含むフォトクロミック組成

物の前駆体組成物。

- [請求項18] 前記（D）有機溶媒がケトン類と、2級または3級アルコールと含み、ケトン類に対する2級、または3級アルコールの質量比が0.10～1.50である請求項15に記載の前駆体組成物。