

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
5 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
10 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、
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
15 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4,882,43
8、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
20 び特開平 3-133988号公報参照）。

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
25 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

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。

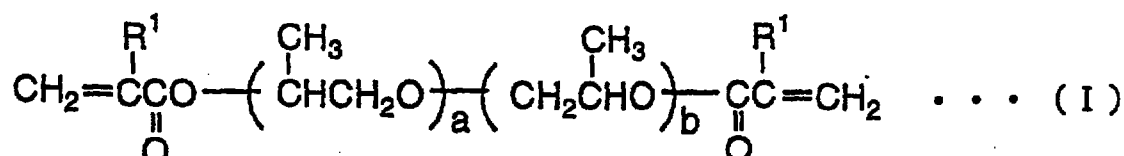
上記特開平 5-306392 号公報では、エポキシ基を有する化合物、上記したフォトクロミック化合物および重合性単量体としてポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを用いるフォトクロミック硬化性組成物が提案されているが、その組成物を重合、硬化させた硬化体はフォトクロミック作用の可逆的な耐久性は優れているものの、フォトクロミック硬化体の吸水率が高いため、長期間保存しておくとき硬化体の吸水による経時変化により初期のフォトクロミック性能が一定でなく、また重合収縮率が高いためにその組成物を硬化させる際に型からのハガレが起きやすく、表面状態の悪い不良品を生じ、重合歩留まりを低下させる等の問題点を有して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

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。

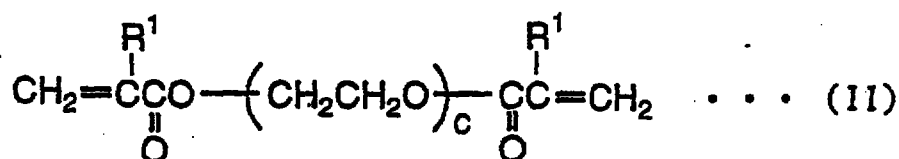
即ち、本発明は、(A) 分子中に少なくとも 1 個のエポキシ基を有する化合物 0.1 ~ 30 重量部、

(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

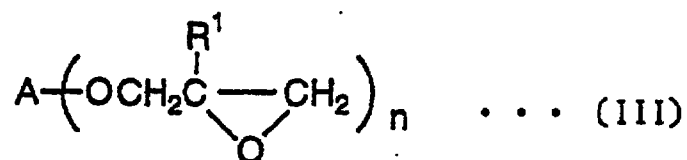
- (F) フォトクロミック化合物を重合性単量体100重量部に対して0.001～10重量部

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。



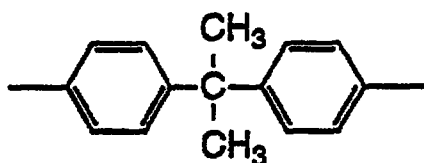
- (但し、Aは、n価のアルコール性水酸基含有化合物の残基、n価
 のフェノール性水酸基含有化合物の残基、または、n価のカルボン
 10 酸残基であり、R¹は水素原子またはメチル基であり、nは1～4の
 整数である。)

- 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。

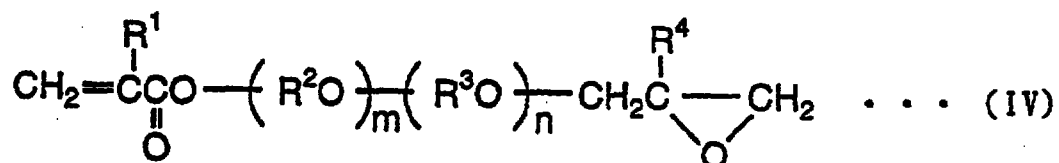
- 不飽和二重結合基を有さないエポキシ化合物としては、前記した
 一般式 (III) において、nは1または2であり、Aは、nが1のと
 25 きは水酸基で置換されていてもよい炭素数2～20のアルキル基、
 -R-(OR)_n-OH (但し、Rは炭素数2～4のアルキレン基で

- 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

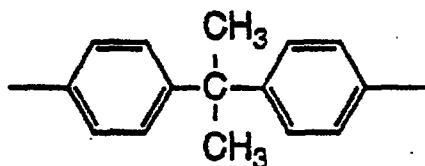


で示される基である化合物である。

- 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R²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 (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
- 20 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
- 25 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。

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(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。

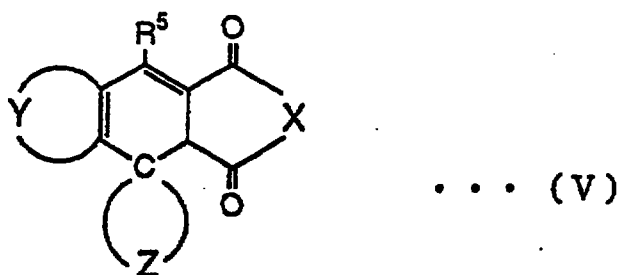
- 次に、本発明における（E）成分である α -メチルスチレンダイマーは、本発明の組成物を硬化させる際の、重合調整剤として配合される。その働きは α -メチルスチレンダイマーの連鎖移動作用により、硬化中の急激な重合、硬化を防止し、ゆるやかに重合、硬化を進行させることができるため、硬化体の重合による歪みを生じにくく、重合歩留まりを向上させる。配合比は、あまり多すぎると、その硬化体において（F）成分のフォトクロミック化合物の可逆的な耐久性が低下するため、全重合性単量体100重量部に対して、0.1～2重量部が好適であり、0.5～1重量部がより好ましい。

- 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

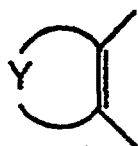
用することができる。上記のフルギド化合物およびクロメン化合物としては、米国特許第4,882,438、4,960,678、5,130,058および5,106,998号明細書等で公知の化合物が好適に使用できる。

- 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、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。

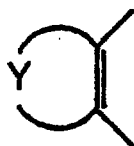
また、上記一般式(V)中、 R^7 で示されるアルキル基は上記 R^5

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

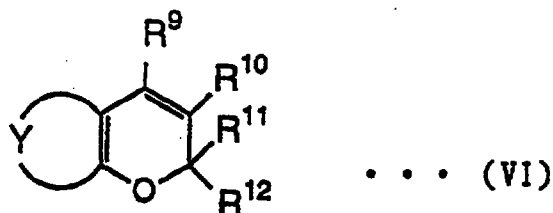


- で示される基は、炭素数 6～10 のアリール基、または炭素数 7～14 のアルコキシアリール基（炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換された炭素数 6～10 のアリール基）で置換されていてもよい複素
- 15 環基、特にチオフェン環から誘導される基である化合物が好ましい。

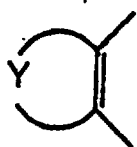
- フォトクロミック化合物をメガネレンズに使用する場合は、グレーまたはブラウン等の色調が好まれるが、このような色調は単一のフォトクロミック化合物では得られないために、二種以上の異なる
- 20 フォトクロミック化合物を混合する方法が採用される。上記したフルギド化合物は一般に橙～青に発色するが、これに黄～橙に発色するクロメン化合物を混合することにより、グレー、ブラウン等の中間色を得ることができる。しかし、上記したフルギド化合物は、クロメン化合物に比べてフォトクロミック性の耐久性に乏しい化合物

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



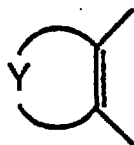
- 15 で示される基は、それぞれ二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基である。)

- 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

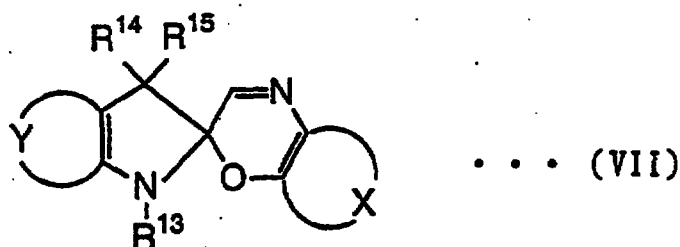
ンゾ [f] クロメン)

(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)

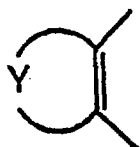
(4) 7'-メトキシスピロ (ノルボルナン-2,2'-[2H] ベンゾ [f] クロメン)

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

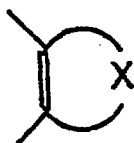
またフルギミド化合物、クロメン化合物の他にスピロオキサジン化合物 (以下オキサジン化合物と略す) を用いてもよい。オキサジン化合物は、スピロオキサジン骨格を有し、フォトクロミック性を有する公知の化合物が何等制限なく採用でき、下記一般式 (VII) で示されるスピロオキサジン化合物が好適に使用される。



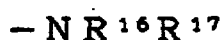
ここで、一般式 (VII) において、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は、それぞれ同一または異なるアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルアルキル基、アルコキシ基、アルキレンオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリール基、アラルキル基、アリーロキシ基、アルキレンチオアルキル基、アシル基、アシロキシ基またはアミノ基であり、 R^{14} および R^{15} は、一緒になって環を形成してもよく、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は置換基を有してもよく、置換基としては上記のような基のほかに、ハロゲン原子、ニトロ基、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 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、これらのフォトリ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、フォトリミック作用の他にも赤外線吸収能も有するフォトリ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。

本発明のフォトリ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 本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、フォトクロ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、硬化体の長期保間に対しても初期のフォトクロ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クロミック硬化体を得ることができる。

従って、本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合して得られる硬化体は、フォトクロミック性を有する有機ガラスとして有用であり、例えば、フォトクロ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

BP MGMA：ビスフェノールA-モノグリシジルエーテルメタク
25 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)

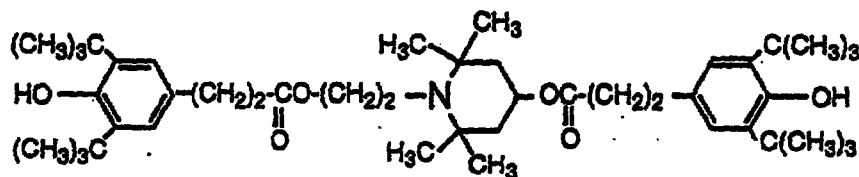
c 3 : 7' - メトキシスピロ (ビシクロ [3.3.1] ノナン - 9, 2' - [2 H] ベンゾ [h] クロメン)

〔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' - [3 H] インドール - 2' - [1' H] , 3' - [3 H] 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。

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

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
10 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

スガ試験機(株)製キセノンフェードメーターFAC-25AX
20 -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

ロックウエル硬度計を用い、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
10 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

直径 70 mm の円形状レンズで中心厚 2 mm、周辺部の厚み 10
20 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
25 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

表1 (つづき)

No	フोटクロミック組成物の配合比 (重量部)						
	(A)イオン性化合物	(B)α,β-ジメチル ゲリル (メタ)アクリレート	(C)α,β-ジエチル ゲリル (メタ)アクリレート	(D)(メタ)アクリル 系,スチレン系 単量体	(E)α-メチル styr モノマー	(F)フोटクロミック 化合物	(G)紫外線 安定剤
実施例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
実施例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
実施例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
実施例14	GMA:10	3PG:45	4G:45	-	1	f3:0.13 c2:0.045 s1:0.03	-
比較例1	-	4PG:50	3G:50	-	1	f2:0.12	-
比較例2	GMA:10	3PG: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 (%)	吸水飽和 脱離率 (%)	重合収縮率 (%)	重合歩留 まり	落球試験 (g)
実施例1	赤紫色	1.0	230	92	94	2.7	5	11	O	80
実施例2	赤紫色	1.0	255	92	94	2.9	5	11	O	81
実施例3	赤紫色	1.0	245	92	92	2.7	5	11	O	78
実施例4	赤紫色	1.0	260	92	92	2.6	5	11	O	85
実施例5	赤紫色	1.0	225	92	90	3.0	6	11	O	80
実施例6	赤紫色	1.0	230	92	97	2.1	3	11	O	60
実施例7	赤紫色	1.0	243	91	93	2.5	4	11	O	75
実施例8	赤紫色	0.9	270	92	95	2.6	4	11	O	77
実施例9	赤紫色	0.9	262	92	93	2.6	4	11	O	75
実施例10	赤紫色	1.0	258	92	90	2.1	4	11	O	74
実施例11	ブラウン	0.8	253	92	94	2.9	5	11	O	82
実施例12	ブラウン	0.8	250	92	94	2.9	5	11	O	78
実施例13	グレー	0.8	248	92	94	2.9	5	11	O	80
実施例14	グレー	0.8	300	91	94	2.9	5	11	O	80

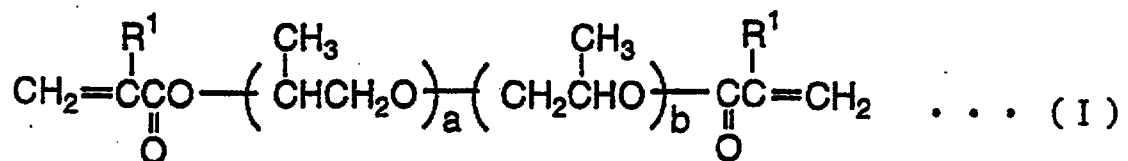
表2 (つづき)

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 (%)	乾し残率 (%)	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	△	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	×	70

請求の範囲

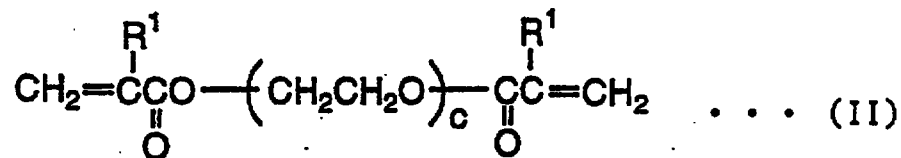
1. (A) 分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物0.1～30重量部、

(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

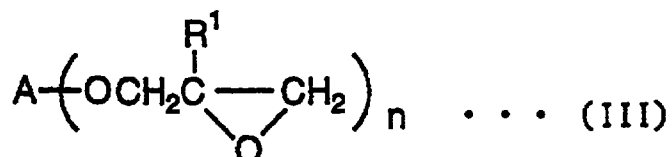
(F) フォトクロミック化合物を重合性単量体100重量部に対して0.001～10重量部

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



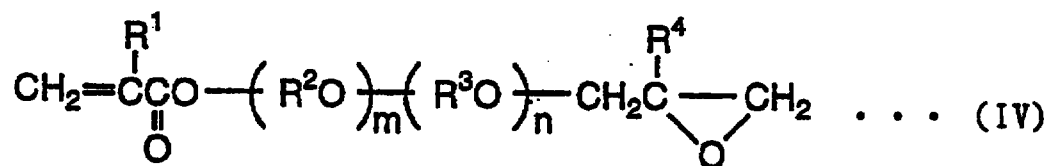
(III)



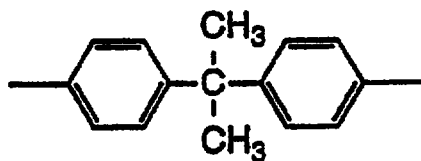
(但し、Aは、n価のアルコール性水酸基含有化合物の残基、n価のフェノール性水酸基含有化合物の残基、または、n価のカルボン酸残基であり、R¹は水素原子またはメチル基であり、nは1～4の整数である。)

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)



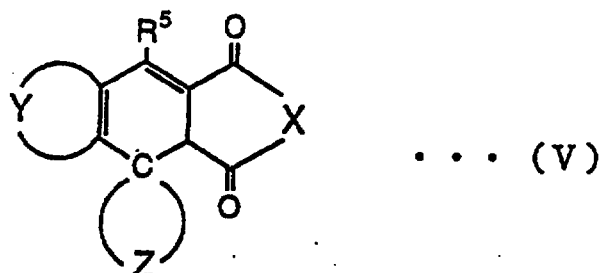
(ただし、R¹およびR⁴は、それぞれ水素原子またはメチル基であり、R²およびR³は、それぞれ同種または異種のヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基、または下記式



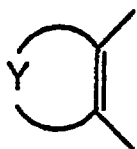
で示される基であり、mおよびnは、それぞれ0または1である。) で表される化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。

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



- 5 5 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、 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 $>N-A_1-B_1-(A_2)-(B_2)-R^7$ 、

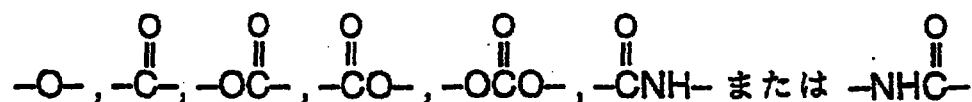
基 $>N-A_3-A_4$ 、または

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

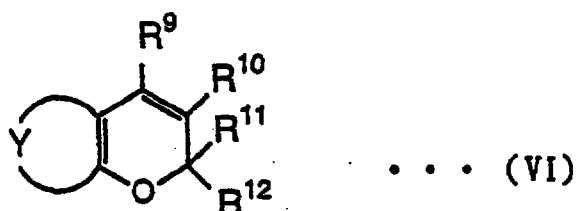




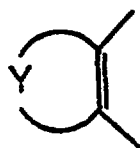
- で示される基であり、mおよびnは、それぞれ独立して0または1を示すが、mが0のときはnは0であり、R⁷は、アルキル基、ナフチル基またはナフチルアルキル基であり、A₄は、ナフチル基であり、
- 5 R⁸は、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基である。)]

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)

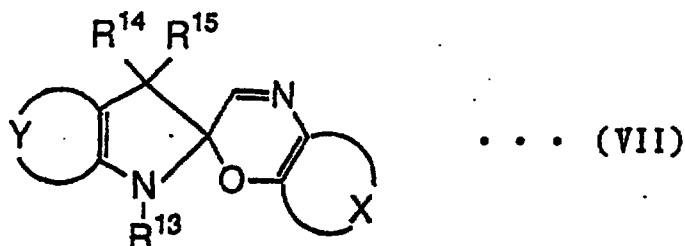


- ここで、R⁹、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は、それぞれ同一または異なる水素原子、アルキル基、アリール基、置換アミノ基または飽和複素環基であり、R¹¹およびR¹²は、一緒になって環を形成していてもよく、下記式
- 10

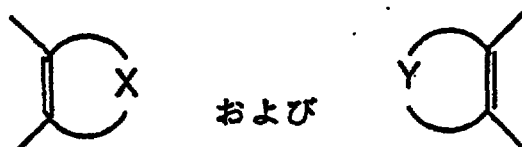


- で示される基は、それぞれ置換されていてもよい二価の芳香族炭化水素基または二価の不飽和複素環基である、
- 15
- で表されるクロメン化合物である請求項1に記載の硬化性組成物。
6. フォトクロミック化合物が下記式 (VII)





- 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



- 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。
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(VI I)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。

