

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/147241 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 39/38 (2006.01) G02C 7/02 (2006.01)
B29C 39/02 (2006.01) B29L 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059708
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-081508 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012) JP
特願 2012-084244 2012 年 4 月 2 日(02.04.2012) JP
特願 2012-084247 2012 年 4 月 2 日(02.04.2012) JP
特願 2012-084250 2012 年 4 月 2 日(02.04.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): HOYA 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 門脇 慎一郎(KADOWAKI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 HOYA 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PLASTIC LENS FOR GLASSES

(54) 発明の名称: 眼鏡用プラスチックレンズの製造方法

(57) Abstract: One embodiment of the present invention is a method for producing a plastic lens for glasses using a cast polymerization method, wherein: the surface hardness of the post-mold-release plastic lens is no greater than a Rockwell hardness of 100 on the R scale; the starting material liquid for the plastic lens contains a radical polymerization initiator having a 10-hour half-life temperature of less than 60°C and a radical polymerization initiator having a 10-hour half-life temperature of at least 60°C; the polymerization reaction is performed by means of a low-temperature polymerization step, such that molds into which the starting material liquid for the plastic lens is injected are heated at a low temperature range of less than 90°C, and a subsequently performed high-temperature polymerization step, such that heating is performed at a high temperature range of 90-100°C; and the high-temperature polymerization step satisfies $F \geq -0.4T_{\text{high}} + 42 \dots (1)$ (wherein T_{high} is the heating temperature (°C) in the high-temperature polymerization step, and F is the holding time (hours) at the heating temperature (T_{high})).

(57) 要約: 本発明の一態様は、注型重合法を用いる眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、プラスチックレンズ原料液は、10時間半減期温度60°C未満のラジカル重合開始剤と10時間半減期温度60°C以上のラジカル重合開始剤とを含み、重合反応を、前記プラスチックレンズ原料液を注入した成形型を90°C未満の低温域で加熱する低温重合段階と、その後に行われる90°C~100°Cの範囲の高温域で加熱する高温重合段階と、により行い、かつ、前記高温重合段階を、 $F \geq -0.4T_{\text{high}} + 42 \dots (1)$ [式中、 T_{high} は高温重合段階における加熱温度(°C)であり、Fは加熱温度 T_{high} における保持時間(時間)である。]を満たすように行う眼鏡用プラスチックレンズの製造方法に関する。

WO 2013/147241 A1

明 細 書

発明の名称：眼鏡用プラスチックレンズの製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2012年4月2日出願の日本特願2012-84250号、2012-84247号および2012-84244号、ならびに2012年3月30日出願の日本特願2012-81508号の優先権を主張し、それらの全記載は、ここに特に開示として援用される。

技術分野

[0002] 本発明は、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法に関するものであり、詳しくは、注型重合により表面欠陥の少ない高品質なプラスチックレンズを提供することができる眼鏡用プラスチックレンズの製造方法に関するものである。

背景技術

[0003] プラスチックはガラスと比べて軽量で割れにくいという利点を有するため、眼鏡レンズの素材として広く用いられている。プラスチックをレンズ形状に成形してプラスチックレンズを得る方法としては、成形型内でプラスチックレンズ原料液の重合を行う注型重合法が挙げられる。

[0004] 眼鏡レンズの中でフォトクロミックレンズと呼ばれるものは、光応答性を有する色素（フォトクロミック化合物）を含むことで明るい屋外で発色し室内に移ると高い透過性を回復することができ、これにより屋外において高濃度のカラーレンズと同様な防眩効果を発揮することができる。フォトクロミックレンズの製造方法としては、上記の注型重合法を利用しフォトクロミック化合物を含有するプラスチックレンズ（レンズ基材）を得る方法（文献1および2参照）のほかに、レンズ基材を成形した後にコーティング処理などのフォトクロミック性能付与工程を行う方法（文献3および4参照）も提案されている。前者の方法は、フォトクロミック性能付与工程を別途行うことなく、フォトクロミック性能を有するプラスチックレンズを得ることができ

るため、後者の方法と比べて製造上の工数が少なく製造方法として好ましい。また、高い発色濃度を示すフォトクロミックレンズを容易に得ることができる点など、後者の方法にはない様々な利点を有する。なおフォトクロミックレンズの製造方法としては、上記のほかに、注型重合によって、フォトクロミック化合物を含むコーティング膜（フォトクロミック膜）を備えたフォトクロミックレンズを得る方法も提案されている（文献5参照）。なお前記の注型重合法については、重合工程中の成形型の配置について各種検討がなされている（文献6、7参照）。

[0005] 文献1：特開平5－34649号公報

文献2：特開平8－169923号公報

文献3：特開昭61－228402号公報または英語ファミリーメンバー米国特許第4,880,667号

文献4：特開昭62－10604号公報

文献5：WO2008/001578A1または英語ファミリーメンバーUS2009/316246A1

文献6：特開2003－145555号公報

文献7：特開2005－103915号公報

上記公報の全記載は、ここに特に開示として援用される。

[0006] 上記文献5には、フォトクロミック膜の物体側表面を柔軟にするほど、フォトクロミック化合物が光に応答して動き易くなる結果、フォトクロミックレンズにおいて光に対する応答速度および発色濃度が大きく向上することが示されている。本発明者の検討の結果、この点は上記文献1、2に記載の方法によって得られる、プラスチックレンズにフォトクロミック化合物を含むフォトクロミックレンズについても当てはまることであり、レンズ原料の組成や硬化条件の調整によって成形されるプラスチックレンズの表面硬度を下げることにより、光に対して素早く応答し、しかも高濃度で発色するフォトクロミックレンズが得られることが明らかとなった。しかし同時に本発明者の検討により、表面硬度を下げたプラスチックレンズにおいては成形型から

の離型後にレンズ表面に微小な点状の凹凸変形（いわゆるオレンジピール）が特に顕著に発生し、眼鏡レンズとして実用に耐え得る外観を有するレンズを得ることは困難であることも判明した。

発明の概要

[0007] 本発明の一態様（態様A）は、オレンジピールの発生が抑制された高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得るための手段を提供する。より詳しくは、表面が比較的柔らかいレンズであってもオレンジピールの発生を低減することが可能な眼鏡用プラスチックレンズの製造方法を提供する。

[0008] 眼鏡用プラスチックレンズを注型重合により成形する際、加熱により重合反応を進行させる場合には、通常、低温域で重合を開始した後に高温域に昇温して重合を終了させる（例えば文献2参照）。本発明者は、表面が比較的柔らかいレンズにおけるオレンジピールの発生を抑制するために、ここでの重合条件に着目し鋭意検討を重ねた。その結果、ラジカル重合開始剤として10時間半減期温度（以下、「T₁₀」と記載する。）60℃未満のものと60℃以上のものを併用するとともに、高温域での加熱温度と加熱時間（保持時間）が特定の条件を満たすように重合反応を行うことにより、オレンジピールの発生を防止できることを新たに見出した。この点について、本発明者は以下のように推察している。

重合中にレンズ表層部で不均一な内部歪みが発生すると、離型時や離型後の熱処理等の後工程においてこの内部歪が応力緩和される際、レンズ表層部では変形を引き起こそうとする力が生じる。表面が柔らかいレンズは、この力に抗することができないことが、上記のように、表面硬度を下げたレンズにおけるオレンジピール発生の原因であると本発明者は考えている。この点について更に詳細に説明すると、上記の不均一な内部歪みは微小な異物がプラスチックレンズ原料液中に混入し、レンズ表層部に残ったまま重合した場合などに発生し、熱処理等の後工程によって異物周辺のレンズ表面が凹凸変形することが、オレンジピール発生の一因と考えられる。オレンジピールは核となる異物が数 μm 以下の極めて微小なものであっても、変形の範囲は3

00 μ m程度にも及ぶ場合があり、肉眼でも視認できるほどの欠陥となる。このようなオレンジピールを構成する微小異物周辺部はその周辺よりも変形しやすく、局部的に重合度が低くなっていると推察される。従来の表面硬度が高いレンズを製造するための原料液には、一般にラジカル重合開始剤としてT10が60℃未満のものが好適に用いられるが、表面の柔らかいレンズを得るための原料液組成では、T10が60℃未満のラジカル重合開始剤とともにT10が60℃以上のラジカル重合開始剤を併用することが、オレンジピール発生の抑制に寄与すると、本発明者は考えている。より詳しくは、T10が60℃以上のラジカル重合開始剤が、T10が60℃未満のラジカル重合開始剤では十分な重合度に達しなかった異物周辺部に作用してこの部分の重合度を選択的に高め、その結果、重合度の不均一が解消されてオレンジピールが抑えられるものと推察している。

以上の知見は、本発明者が従来のものと比べて表面硬度を下げたプラスチックレンズを作製したことで初めて見出されたものである。

本発明者は、以上の知見に基づき更に鋭意検討を重ねた結果、下記の本発明の一態様を完成させた。

[0009] 本発明の一態様（態様A）は、

所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ加熱により重合する重合性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、

上記プラスチックレンズ原料液の重合反応を行いプラスチックレンズを得ること、および、

得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、

を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、

前記離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、

前記プラスチックレンズ原料液は、10時間半減期温度60℃未満のラジカル重合開始剤と10時間半減期温度60℃以上のラジカル重合開始剤とを

含み、

前記重合反応を、前記プラスチックレンズ原料液を注入した成型型を 90℃未満の低温域で加熱する低温重合段階と、その後に行われる 90℃～100℃の範囲の高温域で加熱する高温重合段階と、により行い、かつ、

前記高温重合段階を、下記式(1)：

$$F \geq -0.4 T_{\text{high}} + 42 \quad \cdots (1)$$

[式(1)中、 T_{high} は高温重合段階における加熱温度(℃)であり、 F は加熱温度 T_{high} における保持時間(時間)である。]

を満たすように行う眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、
に関する。

[0010] 一形態では、上記眼鏡用プラスチックレンズの製造方法において、前記プラスチックレンズ原料液としてフォトリソミック化合物を含むプラスチックレンズ原料液を使用することにより、フォトリソミック性を示すプラスチックレンズを得る。

[0011] 一形態では、10時間半減期温度60℃以上のラジカル重合開始剤の10時間半減期温度は60℃以上80℃以下である。

[0012] 一形態では、前記低温重合段階における加熱温度は20℃～50℃の範囲である。

[0013] 上記態様Aには、後述する態様B～Dの1つ以上を任意に組み合わせることができる。

[0014] したがって、態様Aの一形態は、

前記成型型のキャビティは、一方の面が凸面であり他方の面が凹面であるメニスカス形状であり、

前記重合反応時に、成型型を水平面に対して凸面側を下側、凹面側を上側にして、水平面に平行な位置を0°として0°以上30°以下の角度に保持することを含む。

[0015] 態様Aの他の一形態は、

前記注入、重合反応、離型、および離型したプラスチックレンズの後処理

を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得ることを含み、

前記後処理は熱処理を含み、かつ、前記熱処理における最高温度を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど低温に設定する。

[0016] 態様Aの他の一形態は、

前記注入、重合反応、離型、および離型したプラスチックレンズの後処理を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得ることを含み、

前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど短時間に設定する。

[0017] 次に、態様Bの概要を説明する。

[0018] 先に説明した通り、プラスチックレンズにフォトクロミック化合物を含むフォトクロミックレンズにおいて、レンズ原料の組成や硬化条件の調整によって成形されるプラスチックレンズの表面硬度を下げることににより、光に対して素早く応答し、しかも高濃度で発色するフォトクロミックレンズが得られることが、本発明者の検討の結果、明らかとなった。しかし同時に本発明者の検討により、一方の面が凸面であり他方の面が凹面であるメニスカス形状を有するプラスチックレンズを従来の注型重合法によって成形すると、表面硬度を下げたプラスチックレンズにおいては凸面側に中央部から放射状に細かいしわ状の表面変形（以下、「しわ状変形」という。）が顕著に発生し、眼鏡レンズとして実用に耐え得る外観を有するレンズを得ることは困難であることも判明した。

[0019] 本発明の一態様（態様B）は、しわ状変形の少ない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得るための手段を提供する。より詳しくは、一方の面が凸面であり他方の面が凹面であるメニスカス形状を有する表面が柔らかいプラスチックレンズを注型重合法により成形する際に、しわ状変形の発生を低減することが可能な眼鏡用プラスチックレンズの製造方法を提供する。

[0020] 前述のように、レンズ表面硬度を下げることで優れたフォトリソミック性を示す眼鏡用プラスチックレンズを得ることができる。しかし、表面硬度を下げたプラスチックレンズを注型重合法により成形する際には、従来の表面硬度の高いプラスチックレンズの成形では見られなかった現象が発生する。この点について更に説明すると、前述の文献6では、メニスカス形状のプラスチックレンズを注型重合法で成形する場合には重合工程において凸面側を上側にして成形型を配置することが、脈理低減のために好ましいとされているが、従来のものと比べて表面硬度を下げたプラスチックレンズを成形する際には、凸面側を上側にして成形型を配置することがしわ状変形の原因となることが、本発明者の検討により明らかとなった。この理由は必ずしも明らかではないが、本発明者は、そのメカニズムを以下のように推定している。

重合工程で成形型を凸面側が上方を向くように配置すると、重合工程で重合体表面に残った応力歪みが、離型時や離型後に行われる加熱処理時（例えばアニーリング時）に緩和される際にレンズ表面を変形しようとする力を生じる。本発明者は、通常表面硬度を有するレンズであればその力に抗することができるのに対し、表面硬度を下げたレンズでは抗することができない結果、しわ状変形が発生すると考えており、しわ状変形の放射状パターンはレンズ表面の残存歪みのパターンを反映したものと推測している。この点について更に詳細に説明すると、通常、キャビティ内に充填された原料液は反応の進行とともに粘度が上昇、ゲル化し、重合収縮を伴って重合度を上げていき、重合体となる。反応は発熱を伴い、粘度上昇してゲル化した成分は下方に沈降する。その結果、キャビティ内の粘度上昇、ゲル化、硬化といった一連の重合反応は、見かけ上、下方が先行して上方に及び、蓄熱しやすい中心部から周辺部へと広がる。従って、成形型を凸面側を上方に向けて配置して重合する場合、反応が先行する下方では硬化と重合収縮に伴う流動変形がゆっくりとバランスよく起きるのでモールドとの間に応力が発生しにくい。一方、反応が遅れる上方では重合工程の終盤に急激に硬化が進むことになるので、収縮方向に沿って中心から放射状にモールドとの間に応力が強く発生する。

ことになる（図4（a）に模式図を示す）。これに対し、凸面側を下方に向けて配置して重合すれば、上方の凹面側も中心から周辺方向にゆっくりと硬化が進むため、モールドとの間に発生する応力は穏やかなものとなる。（図4（b）に模式図を示す）。メニスカス形状のキャビティを有する成型型を凸面側を下側に配置して硬化反応を行うと上記しわ状変形の発生を防ぐことができる理由は、このような現象が起きていることによるものと考えられる。

また、凸面側を下方に向けて配置しても、成型型を大きく傾けると成形されるレンズの凸面にはしわ状変形が発生してしまう。この場合、しわ状変形のパターンは中心付近から鑄型の傾きに沿って発生することから、キャビティ中央付近に生じたゲル成分がさらに範囲を拡大しながら傾きに沿って流動し（図4（c）に模式図を示す）、この流動によってモールドとの間に歪みが生じた結果、表れたものと考えられる。このようにして生じるしわ状変形の発生を防止するためには、重合時の鑄型の傾きを、キャビティ中央付近に生じたゲル成分が沈降後大きく流動しない程度に抑えるべきであり、本発明者の検討の結果、成型型の傾斜角度を 30° 以下とすれば、表面硬度の低いレンズにおけるしわ状変形の発生を効果的に抑制できることが判明した。これは、 30° 以下の傾斜であれば、キャビティ中央付近で生じたゲル成分は凸面に沈降後もモールドとの間に強い歪みを残すほどの流動を起こさないためと推測される。

以上の点は、従来のものと比べて表面硬度の低いプラスチックレンズを本発明者が作製したことによって初めて見出された知見である。

本発明者は、以上の知見に基づき更に検討を重ねた結果、下記の本発明の一態様を完成するに至った。

[0021] 本発明の一態様（態様B）は、

一方の面が凸面であり他方の面が凹面であるメニスカス形状の眼鏡用プラスチックレンズを、該メニスカス形状のキャビティを有する成型型内で硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行うことによって成形

することを含み眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、

前記成形されるレンズは、Rスケールのロックウェル硬度100以下の表面硬度を有し、

前記成形時に、成形型を水平面に対して凸面側を下側、凹面側を上側にし、水平面に平行な位置を0°として0°以上30°以下の角度に保持する眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、

に関する。

[0022] 一形態では、上記眼鏡用プラスチックレンズの製造方法において、前記プラスチックレンズ原料液としてフォトリソミック化合物を含むプラスチックレンズ原料液を使用することにより、フォトリソミック性を示すプラスチックレンズを得る。

[0023] 次に、態様Cの概要を説明する。

[0024] 本発明の一態様（態様C）は、オレンジピールの発生が抑制された高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得るための手段を提供する。より詳しくは、表面が比較的柔らかいレンズであってもオレンジピールの発生を低減することが可能な眼鏡用プラスチックレンズの製造方法を提供する。

[0025] 注型重合法を用いる眼鏡用プラスチックレンズの製造方法では、通常、成形型から離型したプラスチックレンズに対して、アニーリングや機能性膜の硬化処理等のために熱処理が施される。本発明者は、前記した理由から表面硬度を下げたプラスチックレンズを作製したところ上記熱処理後にオレンジピールが顕著に発生したことから、注型重合法を用いて得られる、表面硬度が低い、即ち表面が柔らかい眼鏡用プラスチックレンズにおけるオレンジピールの発生原因の1つは、上記熱処理にあると考え更に検討を重ねた。その結果、驚くべきことに、表面硬度が低いプラスチックレンズほど、熱処理時の最高温度を低く設定しなければオレンジピールの発生を防ぐことができないことが判明した。従来、熱処理温度をレンズ表面硬度に基づき設定すべきとの知見は存在せず、当該知見は、本発明者が従来のもものと比べて表面硬度を下げたプラスチックレンズを作製したことで初めて見出されたものである。

。

上記の点について本発明者は、重合中にレンズ表層部で発生した不均一な内部歪みが加熱で応力緩和される際にレンズ表層部では変形を引き起こそうとする力が生じ、表面が柔らかいレンズは、より低温の加熱でこの力に抗することができなくなると考えており、このことが、レンズ表面が柔らかいほど熱処理時にレンズに加える温度を低く設定しなければ、レンズ表面における微小な凹凸変形（オレンジピール）の発生を十分に抑制することができない理由と推察している。上記の不均一な内部歪みは微小な異物がプラスチックレンズ原料液中に混入し、レンズ表層部に残ったまま重合した場合などに発生し、熱処理によって異物周辺のレンズ表面が凹凸変形することが、オレンジピール発生の一因と考えられる。オレンジピールは核となる異物が数 μm 以下の極めて微小なものであっても、変形の範囲は300 μm 程度にも及ぶ場合があり、肉眼でも視認できるほどの欠陥となる。また、重合工程で重合体表層部に歪みが残存すると、微小な異物が存在しなくても熱処理時の応力緩和で表面が変形する場合があり、これもオレンジピール発生の原因になると考えられる。

本発明者は、以上の知見に基づき更に検討を重ねた結果、下記の本発明の一態様を完成するに至った。

[0026] 本発明の一態様（態様C）の一形態は、

所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、

上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、

得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、

離型したプラスチックレンズに熱処理を施すこと、

を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得る眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、

前記離型後のプラスチックレンズには、表面硬度がRスケールのロックウェル硬度100以下のレンズが含まれ、前記熱処理における最高温度を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど低温に設定する眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、
に関する。

[0027] 態様Cの一形態は、

所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、

上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、

得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、

離型したプラスチックレンズに熱処理を施すこと、

を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、

前記離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、前記熱処理における最高温度を予め規定した相関関係に基づき設定し、ここで該相関関係は、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど上記最高温度を低温に設定するものである、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、

に関する。

[0028] 態様Cの一形態は、

所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、

上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、

得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、

離型したプラスチックレンズに熱処理を施すこと、

を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、

前記離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、前記熱処理における最高温度を、Rスケールのロックウェル硬度が95以上100以下のレンズについては110℃以下、90超95未満のレンズについては105℃以下、85超90以下90未満のレンズについては100℃以下、85以下のレンズについては95℃以下に設定する、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、
に関する。

[0029] 一形態では、上記眼鏡用プラスチックレンズの製造方法において、前記プラスチックレンズ原料液としてフォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズ原料液を使用することにより、フォトクロミック性を示すプラスチックレンズを得る。

[0030] 次に、態様Dの概要を説明する。

[0031] 先に説明した通り、プラスチックレンズにフォトクロミック化合物を含むフォトクロミックレンズにおいて、レンズ原料の組成や硬化条件の調整によって成形されるプラスチックレンズの表面硬度を下げることににより、光に対して素早く応答し、しかも高濃度で発色するフォトクロミックレンズが得られることが、本発明者の検討の結果、明らかとなった。しかし同時に本発明者の検討により、表面硬度を下げたプラスチックレンズにおいては微小表面欠陥が特に顕著に発生し、眼鏡レンズとして実用に耐え得る外観を有するレンズを得ることは困難であることも判明した。

[0032] 本発明の一態様（態様D）は、表面欠陥の少ない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得るための手段を提供する。より詳しくは、表面が比較的柔らかいレンズであっても表面欠陥の発生を低減することが可能な眼鏡用プラスチックレンズの製造方法を提供する。

[0033] 注型重合法を用いる眼鏡用プラスチックレンズの製造方法では、成形型から離型したプラスチックレンズに対して丸目工程と呼ばれるレンズ周辺部の研削工程等の後工程を経て洗浄工程が行われる。従って、実際の量産レンズ

の製造工程では離型後洗浄開始まで数時間を要することになるが、従来、この離型後洗浄開始までの時間がレンズの品質に影響するものとは考えられていなかった。

これに対し本発明者は、注型重合法を用いて得られる眼鏡用プラスチックレンズにおける表面欠陥の発生原因は離型時に発生する微細な樹脂片や未反応のモノマー液滴がレンズ表面に付着することにより、特に、表面硬度を下げたプラスチックレンズにおいて、その影響が顕著になると考え、成型型から離型したプラスチックレンズを、丸目工程等の後工程前に洗浄し樹脂片や未反応モノマーを除去することで表面欠陥を低減することを試みた。その結果、驚くべきことに、表面硬度が低い、即ち表面が柔らかいプラスチックレンズほど、離型から洗浄開始までの期間を短く設定しなければ表面欠陥を低減する効果を十分に得ることができないことが判明した。この点について本発明者は、レンズ表面が柔らかいほど短時間で上記の樹脂片や液滴はレンズに深く沈み込み、通常の製造工程で行われる熱処理（アニール）では容易に解消できない重度の凹み欠陥を生じさせ、また付着した未反応モノマーがレンズ深くに浸透して除去困難となり表面荒れを引き起こすことが、レンズ表面が柔らかいほど離型から洗浄開始までの時間を短くしなければ表面欠陥の発生を十分に抑制することができない理由と推察している。そしてこの点は、従来のものと比べて表面硬度の低いプラスチックレンズを本発明者が作製したことによって初めて見出された知見である。

本発明者は、以上の知見に基づき更に検討を重ねた結果、下記の本発明の一態様を完成するに至った。

[0034] 本発明の一態様（態様D）の一形態は、

所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成型型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、

上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、

得られたプラスチックレンズを成型型から離型すること、および、
離型したプラスチックレンズを後工程に付すこと、
を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得る眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、
前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に
含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど短時間に設定する眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、
に関する。

[0035] 態様Dの一形態は、

所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成型型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、

上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、

得られたプラスチックレンズを成型型から離型すること、および、
離型したプラスチックレンズを後工程に付すこと、
を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、

前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に
含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を予め規定した相関関係に基づき設定し、ここで該相関関係は、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど上記時間を短時間に設定するものである、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、
に関する。

[0036] 態様Dの一形態は、

所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成型型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、

上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチ

ックレンズを得ること、

得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、

離型したプラスチックレンズを後工程に付すこと、

を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、

前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を、Rスケールのロックウェル硬度が100超のレンズについては30分超、95以上100以下のレンズについては30分以内、90以上95未満のレンズについては20分以内、90未満のレンズについては15分以内に設定する、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法、

に関する。

[0037] 一形態では、離型後のプラスチックレンズの表面硬度は、Rスケールのロックウェル硬度100以下である。

[0038] 一形態では、上記眼鏡用プラスチックレンズの製造方法において、前記プラスチックレンズ原料液としてフォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズ原料液を使用することにより、フォトクロミック性を示すプラスチックレンズを得る。

[0039] 本発明の一態様によれば、注型重合法を用いる製造方法により得られる眼鏡用プラスチックレンズにおけるオレンジピールの発生を防ぐことができ、特に、高いフォトクロミック性能を得るために表面硬度を低く設定したフォトクロミックレンズにおいて、品質低下の原因となるオレンジピールの発生を効果的に抑制することができる。

[0040] 本発明の一態様によれば、注型重合法を用いる製造方法により得られる眼鏡用プラスチックレンズにおける表面欠陥の発生を防ぐことができ、特に、高いフォトクロミック性能を得るために表面硬度を低く設定したフォトクロミックレンズにおいて、品質低下の原因となるしわ状変形の発生を効果的に抑制することができる。

[0041] 本発明の一態様によれば、注型重合法を用いる製造方法により得られる眼

鏡用プラスチックレンズにおける表面欠陥の発生を防ぐことができ、特に、高いフォトクロミック性能を得るために表面硬度を低く設定したフォトクロミックレンズにおいて、品質低下の原因となる微小表面欠陥の発生を効果的に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]実施例（態様A）において得られた式（1）導出のためのグラフである。

[図2]本発明の一態様において使用可能な成形型のキャビティを含む部分断面図を示す。

[図3]態様Bにおける成形型の保持状態（傾斜角度）の説明図である。

[図4]態様Bの作用機構の推定メカニズムの説明図である。

[図5]実施例（態様C）において得られた、プラスチックレンズの表面硬度とオレンジピール発生率0%の最高アニール温度との関係を示すグラフである。

[図6]実施例（態様C）において得られた、プラスチックレンズの表面硬度とオレンジピール発生率0%の最高アニール温度との関係を示すグラフである。

[図7]実施例（態様D）において得られた、プラスチックレンズの表面硬度と表面欠陥発生率0%の離型から洗浄開始時間までの最長時間との関係を示すグラフである。

[図8]実施例（態様D）において得られた、プラスチックレンズの表面硬度と表面欠陥発生率0%の離型から洗浄開始時間までの最長時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0043] 態様Aは、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ加熱により重合する重合性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、上記プラスチックレンズ原料液の重合反応を行いプラスチックレン

ズを得ること、および、得られたプラスチックレンズを成型型から離型すること、を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、前記離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、前記プラスチックレンズ原料液は、10時間半減期温度60℃未満のラジカル重合開始剤と10時間半減期温度60℃以上のラジカル重合開始剤とを含み、前記重合反応を、前記プラスチックレンズ原料液を注入した成型型を90℃未満の低温域で加熱する低温重合段階と、その後に行われる90℃～100℃の範囲の高温域で加熱する高温重合段階と、により行い、かつ、

前記高温重合段階を、下記式(1)：

$$F \geq -0.4 T_{\text{high}} + 42 \quad \cdots (1)$$

[式(1)中、 T_{high} は高温重合段階における加熱温度(℃)であり、 F は加熱温度 T_{high} における保持時間(時間)である。]

を満たすように行う眼鏡用プラスチックレンズの製造方法に関する。

[0044] 態様Aは、表面硬度が低い眼鏡用プラスチックレンズを注型重合により製造する際には、上記条件を満たすように重合反応を行うことにより表面欠陥(オレンジピール)の発生を抑制できるとの、先に説明した本発明者による新たな知見に基づき見出されたものである。態様Aにより、表面硬度が低いもののオレンジピールの発生が抑制された高品質な眼鏡用プラスチックレンズを提供することができる。

以下、態様Aについて、更に詳細に説明する。

[0045] 注型重合によるプラスチックレンズの成形

態様Aでは、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成型型の、上記キャビティへ加熱により重合する重合性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入し、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の重合反応を行いプラスチックレンズを得る。上記工程は、通常の注型重合法と同様に実施することができる。使用する成型型の詳細については、特開2009-262480

号公報、その全記載は、ここに特に開示として援用される、段落〔0012〕～〔0014〕および同公報の図1を参照できる。

[0046] キャビティへ注入されるプラスチックレンズ原料液は、製造すべき眼鏡用プラスチックレンズに求められる光学特性に応じて適切なものを選択して使用すればよい。一例として、本発明によりフォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズを得るために好適なプラスチックレンズ原料液について説明する。

[0047] プラスチックレンズ原料液に含まれる重合性成分としては、ラジカル重合性を有し、透明な重合物を与えるものを用いることが好ましく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（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、グリシジル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、 α -ナフチル（メタ）アクリレート、 β -ナフチル（メタ）アクリレート等の単官能（メタ）アクリル酸エステル類、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（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、グリセリンジ（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トリ（メタ）アクリレート、2,2-ビス（4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル）プロパン等の多官能（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、*p*-クロルメチルスチレン等の核置換スチレンや1

ービニルナフタレン、2ービニルナフタレン、4ービニルビフェニル、ビニルフェニルサルファイド等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、Nー置換マレイミド、さらに、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、ジアリルフタレート等のアリル化合物等が挙げられる。これらの重合性成分は一種または二種以上を混合して使用することができる。成形されるプラスチックレンズの表面硬度は、重合性成分の種類、混合比等により制御することができる。

[0048] フォトクロミック化合物としては、フォトクロミック性能を発揮するものであれば特に制限はなく、フォトクロミックレンズに使用し得る公知の化合物の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。例えばスピロピラン系化合物、クロメン系化合物、スピロオキサジン系化合物およびフルギド系化合物などのフォトクロミック化合物の中から所望の着色に応じて一種または二種以上を混合して用いることができる。

[0049] 上記スピロピラン系化合物の例としては、インドリノスピロベンゾピランのインドール環およびベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体、インドリノスピロナフトピランのインドール環およびナフタリン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体、インドリノスピロキノリノピランのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体、インドリノスピロピリドピランのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体などが挙げられる。

[0050] クロメン系化合物の例としては、スピロ〔ノルボルナンー2，2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、スピロ〔ビシクロ〔3.3.1〕ノナンー9，2'〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、7'ーメトキシスピロ〔ビシクロ〔3.3.1〕ノナンー9，2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕、7'ーメトキシスピロ〔ノルボルナンー2，2'ー〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕、2，2ージメチルー7ーオクトキシ〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン、スピロ〔2ービシクロ〔3.3.1〕ノネンー9，2'ー〔2H〕ベンゾ〔h〕クロメン〕

〕、スピロ〔2-ビシクロ〔3. 3. 1〕ノネン-9, 2'-〔2H〕ベンゾ〔f〕クロメン〕、6-モルホリノ-3, 3-ビス(3-フルオロ-4-メトキシフェニル)-3H-ベンゾ(f)クロメン、5-イソプロピル-2, 2-ジフェニル-2H-ベンゾ(h)クロメンなどが挙げられる。

[0051] スピロオキサジン系化合物の例としては、インドリノスピロベンゾオキサジンのインドール環およびベンゼン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体、インドリノスピロナフトオキサジンのインドール環およびナフタリン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体、インドリノスピロフェナントロオキサジンのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体、インドリノスピロキノリノオキサジンのインドール環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体、ピペリジノスピロナフトオキサジンのピペリジン環およびナフタリン環のハロゲン、メチル、エチル、メチレン、エチレン、水酸基などの各置換体などが挙げられる。

[0052] フルギド系化合物の例としては、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^{3,7}〕デカン)、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^{3,7}〕デカン)、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^{3,7}〕デカン)、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^{3,7}〕デカン)、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^{3,7}] デカン)、N-シアノメチルー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^{3,7}] デカン)、N-シアノメチルー6, 7-ジヒドロ-2-(p-メトキシフェニル)-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^{3,7}] デカン)などが挙げられる。

[0053] フォトクロミック化合物は近年種々のものが市販されており、市販化合物の場合、分子構造が明らかにされないことも多いが、本発明ではそれらを用いることもできる。

[0054] プラスチックレンズ原料液中のフォトクロミック化合物量は、用いるフォトクロミック化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、良好なフォトクロミック性能を得る観点からは、プラスチックレンズ原料液100質量部に対し、通常0.001~3.0質量部、好ましくは0.01~1.0質量部の範囲で設定される。

[0055] 態様Aにおいて使用されるプラスチックレンズ原料液には、前記重合性成分、およびフォトクロミックレンズを得る際にはフォトクロミック化合物とともに、T10が60℃未満のラジカル重合開始剤（以下、「低T10開始剤」ともいう。）およびT10が60℃以上のラジカル重合剤（以下、「高T10開始剤」ともいう。）が更に含まれる。10時間半減期温度T10とは、当該重合開始剤の活性酸素量が10時間で半減する温度のことを指し、文献公知の値であり、または公知の方法により測定することができる。後述の実施例に示すように、本発明者は、重合工程の条件と表面欠陥（オレンジピール）発生率との関係について詳細な検証を行った結果、上記2つのタイプのラジカル重合開始剤を併用するとともに、高温域での加熱条件が満たすべき条件として前記した式（1）を見出すに至ったものである。

[0056] 10時間半減期温度が60℃以上の高T10開始剤としては1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート（T10=65℃）、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（T10=70

℃)、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート($T_{10}=72^{\circ}\text{C}$)等の過酸化物や、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル($T_{10}=65^{\circ}\text{C}$)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)($T_{10}=66^{\circ}\text{C}$)等のアゾ化合物が挙げられる。高 T_{10} 開始剤は、低 T_{10} 開始剤に対して少量添加することで、表面欠陥発生率を顕著に低減する作用を示すことができる。

[0057] 一方、低 T_{10} 開始剤は、一般にラジカル重合性モノマー組成物の注型重合によってレンズを製造する場合、主として用いられる重合開始剤であり、具体例としては、クミルパーオキシネオデカネート($T_{10}=37^{\circ}\text{C}$)、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート($T_{10}=41^{\circ}\text{C}$)、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカネート($T_{10}=45^{\circ}\text{C}$)、*t*-ブチルパーオキシネオデカネート($T_{10}=47^{\circ}\text{C}$)、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート($T_{10}=53^{\circ}\text{C}$)、*t*-ブチルパーオキシピバレート($T_{10}=55^{\circ}\text{C}$)等の過酸化物や、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)($T_{10}=30^{\circ}\text{C}$)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)($T_{10}=51^{\circ}\text{C}$)等のアゾ化合物が挙げられる。低 T_{10} 開始剤は、プラスチックレンズ原料液全量100質量%に対して、通常0.01~3.0質量%、好ましくは0.05~1.5質量%の範囲で用いることができる。上記範囲で低 T_{10} 開始剤を用いることで、重合反応を良好に進行させ均質なレンズを得ることができる。上記の低 T_{10} 開始剤と併用する高 T_{10} 開始剤は、低 T_{10} 開始剤よりも少量用いることで、表面欠陥発生を抑制する効果を発揮することができる。高 T_{10} 開始剤の好ましい添加量は、プラスチックレンズ原料液全量100質量%に対して0.01質量%以上である。なお高 T_{10} 開始剤の添加量が多くなるほどフォトクロミック性能、特に光に対する応答速度が低下する傾向が見られる。良好なフォトクロミック性能を示すプラスチックレンズを得るためには、高 T_{10} 開始剤の添加量は、プラスチックレンズ原料液全量100質量%に対して0.5質量%以下とすることが好ましい。

[0058] プラスチックレンズ原料液には、更に必要に応じ、各種添加成分、例えば熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、帯電防止剤、その他染料などを含有させることができる。

[0059] 上記のプラスチックレンズ原料液は、注型重合法において通常行われるように、成形型側面に設けた注入口から成形型キャビティに注入することができる。注入後、プラスチックレンズ原料液を加熱により重合させることで、プラスチックレンズ原料液が硬化（ラジカル重合）し、キャビティの内部形状が転写された成形体を得ることができる。

以下、上記重合時の条件について説明する。

[0060] 態様Aにおける重合時の温度プログラムは、プラスチックレンズ原料液を注入した成形型を90℃未満の低温域で加熱する低温重合段階と、その後に行われる90℃～100℃の範囲の高温域で加熱する高温重合段階とを含む。なお本発明において加熱に関する温度は、当該加熱を行う雰囲気温度（例えば加熱炉の炉内温度）をいうものとする。

低温重合段階は、90℃未満の低温域で行われ、通常のプラスチックレンズの重合条件と同様、20℃～50℃の温度域で行うことが好ましい。通常、同温度域で保持した後、徐々に温度を上げつつ高温重合段階に移行する。上記低温域での加熱時間（保持時間）は、例えば5時間～40時間程度とすることができる。また、低温域から高温域への昇温速度は特に限定されるものではないが、例えば5～40℃／時間程度とすることができる。

[0061] 低温重合段階および低温重合段階から高温重合段階への移行（昇温）については上記の通りであり、一方、本発明では90℃～100℃の温度域で行われる高温重合段階を、下記式（1）を満たすように行う。

$$F \geq -0.4 T_{\text{high}} + 42 \quad \cdots (1)$$

[式（1）中、 T_{high} は高温重合段階における加熱温度（℃）であり、 F は加熱温度 T_{high} における保持時間（時間）である。]

後述の実施例で詳述するように、表面欠陥発生率と高温重合段階の重合条件には明らかな相関が見られた。具体的には、後述するRスケールのロック

ウェル硬度で規定される表面硬度が100以下のレンズであれば、プラスチックレンズ原料液の組成が異なり、または得られるレンズの表面硬度が異なるとしても、加熱温度90℃では6時間以上、95℃では4時間以上、100℃では2時間以上加熱することで、表面欠陥発生率の顕著な低減が確認された。上記の加熱温度と最短加熱時間との関係をプロットして線形近似により導き出された関係式が上記式(1)であり、図1に示すように相関係数Rの二乗 R^2 が1のきわめて良好な相関関係が成立していることから、式(1)の妥当性は実証されている。高温重合段階の加熱時間の下限値は上記式(1)により規定されるが、上限値は特に限定されるものではない。長時間にするほど工程が長期化するため、工程短縮の観点からは、Fの上限値は10時間以下とすることが好ましい。

[0062] 重合反応終了後、キャビティ内部の成形体（プラスチックレンズ）を成形型から離型する。注型重合法において通常行われているように、キャビティを形成している上下モールドとガスケット等の封止部材を任意の順序で取り外すことにより、プラスチックレンズを成形型から離型することができる。

[0063] 本発明では、注型重合により成形され離型されたレンズの表面硬度の指標として、Rスケールのロックウェル硬度（以下「HR」と記載する。）を用いる。後述の実施例で示すように、成形されるレンズがHR100超であれば、重合条件を上記のように規定することなく、オレンジピールのないプラスチックレンズを得ることができる。他方、離型されたプラスチックレンズがHR100以下では、注型重合時の重合条件を上記のように規定しなければ、オレンジピールの発生を抑制することは困難である。そこで態様Aでは、HR100以下の表面の柔らかいプラスチックレンズにおけるオレンジピールの発生を抑制するために、先に説明したように重合を行う。

態様Aにより得られる眼鏡用プラスチックレンズは、フォトクロミック化合物を含有するプラスチックレンズ（フォトクロミックレンズ）に限られるものではないが、フォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズについては、使用時に物体側となる表面（上記メニスカス形状のレンズにおいては

凸面)の表面硬度がHR 100以下で比較的柔らかいものは、フォトリソミック化合物がレンズ内で動きやすいため、光応答速度が速く、しかも高濃度で発色することができる。フォトリソミックレンズの使用時に眼球側となる表面の表面硬度も、同様にHR 100以下であることができる。HRの下限値は特に限定されるものではないが、使用時の変形を防ぐ観点からは、HR 70以上、更には80以上であることが好ましい。なお本発明においてRスケールのロックウェル硬度HRとは、JIS K7202-2に従い23℃で測定される値をいうものとする。

[0064] 成形型から離型されたプラスチックレンズは、通常、アニーリング、丸め工程等の研削工程、研磨工程、耐衝撃性を向上させるためのプライマーコート層、表面硬度を上げるためのハードコート層等のコート層形成工程等の後工程に付される。アニーリングは、例えば炉内温度100～150℃程度の加熱炉内に1～5時間程度、レンズを放置することにより行うことができる。

[0065] また、態様Aでは、注型重合法により成形したプラスチックレンズ(レンズ基材)の表面がHR 100以下と従来のレンズと比べて柔らかいため、ハードコート層を形成することが、耐傷性を高めるために好ましい。これらのコート層を形成するには、コーティング組成物をディッピング法、スピスコート法、ロールコート法、スプレー法などにより、レンズ基材上に塗布する方法が通常用いられる。塗布されたコーティング組成物の硬化は一般に加熱処理することによって行われる。コーティング組成物の組成にもよるが、一般に加熱温度は40～150℃が好ましく、特に好ましくは80～130℃であり、加熱時間は1～4時間が好ましい。

[0066] 上記のようにして得られた硬化被膜の表面上には、眼鏡用プラスチックレンズに反射防止効果を付与するため、反射防止膜を形成することもできる。反射防止膜は、真空蒸着法、イオンスパッタリング法、イオンプレーティング法などにより、SiO、SiO₂、Si₃N₄、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、MgF₂等の誘電体よりなる単層または多層の薄膜を積層することにより形成

することができ、大気との界面の反射を低く抑えることができる。反射防止膜は、単層からなる場合、その光学的膜厚は、 $\lambda_0/4$ ($\lambda_0 = 450 \sim 650 \text{ nm}$) であることが好ましい。また光学的膜厚が $\lambda_0/4 - \lambda_0/4$ の屈折率の異なる二層膜、光学的膜厚が $\lambda_0/4 - \lambda_0/2 - \lambda_0/4$ または $\lambda_0/4 - \lambda_0/4 - \lambda_0/4$ の屈折率の異なる三層膜よりなる多層反射防止膜、あるいは一部等価膜で置き換えた多層コートによる反射防止膜からなるものが有用である。

[0067] 次に、態様Bについて説明する。

[0068] 態様Bは、一方の面が凸面であり他方の面が凹面であるメニスカス形状の眼鏡用プラスチックレンズを、該メニスカス形状のキャビティを有する成型型内で硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行うことによって成形することを含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、前記成形されるレンズは、Rスケールのロックウェル硬度100以下の表面硬度を有し、前記成形時に、成型型を水平面に対して凸面側を下側、凹面側を上側にして、水平面に平行な位置を 0° として 0° 以上 30° 以下の角度に保持する眼鏡用プラスチックレンズの製造方法に関する。

[0069] 態様Bは、表面硬度が低い眼鏡用プラスチックレンズを注型重合により製造する際には、成型型キャビティ内では従来の表面硬度の高いプラスチックレンズの成形では見られなかった現象が発生するとの、先に説明した本発明者による新たな知見に基づき見出されたものである。態様Bにより、表面硬度が低いものの表面欠陥（しわ状変形）の発生が抑制された高品質な眼鏡用プラスチックレンズを提供することができる。

以下、態様Bについて、更に詳細に説明する。

[0070] 注型重合によるプラスチックレンズの成形

態様Bでは、眼鏡用プラスチックレンズを注型重合によって成形する。ここで使用される成型型のキャビティ形状が転写されることで所望形状のレンズを得ることができる。使用される成型型は所望のレンズ形状に対応したキャビティを有するものである点以外、特に限定されるものではない。通常の

注型重合用成形型は、2つのモールド（上型および下型）を所定の間隔をもって対向させ、この間隔を閉塞することにより構成され、本発明でも当該構成の成形型を使用することができる。成形される眼鏡用プラスチックレンズの肉厚は、上記間隔によって規定されるため所望肉厚の眼鏡用プラスチックレンズが得られるように2つのモールドを配置する。上記間隔は、円筒状のガスケットによって閉塞してもよく、ガスケットの代わりに粘着テープを2つのモールドの側面に巻きつけることによって閉塞してもよい。

以下、図2に基づいて態様Bにおいて使用可能な成形型について説明するが、態様Bにおいて使用される成形型は図2に示す態様に限定されるものではない。

[0071] 図2に示す成形型10は、レンズの前面（凸面）を形成すべく凹面側に成形面を有する凹面型であるモールド（上型）11、レンズの後面（凹面）を形成すべく凸面側に成形面を有するモールド（下型）12を有し、環状のガスケット13が両モールドの周面を取り囲むことによって内部にキャビティ14が形成されている。上型および下型は、製造治具にて取り扱い可能な非転写面（非使用面17）とキャビティ内の成形体に表面形状を転写するための転写面（使用面16）を有する。この成形型では、注入口部15から注入されたプラスチックレンズ原料液が、ガスケット13の側面に設けられた注入口18からキャビティ14内へ導入され、キャビティ14内で重合反応が行われる。したがって、成形される眼鏡用プラスチックレンズの側面形状は、ガスケットの内壁面形状が転写されることで規定される。一方、成形される眼鏡用プラスチックレンズの凸面形状および凹面形状は、上記転写面形状が転写されることで規定される。態様Bで使用する成形型を構成する2つのモールドの転写面形状は、用途（遠視矯正用であるか近視矯正用であるか）および眼鏡の処方（度数）に基づき、公知の手法による光学設計によって決定することができる。

[0072] 態様Bでは、上記の通り成形すべきレンズに応じたモールドにより構成される成形型を用いて注型重合を行う際に、成形型を水平面に対して凸面側を

下側、凹面側を上側にして、水平面に平行な位置を 0° として 0° 以上 30° 以下の角度に保持する。

以下、上記成形型の保持状態について、更に詳細に説明する。

[0073] 図3は、成形型の保持状態（傾斜角度）の説明図である。態様Bでは、注型重合時、プラスチックレンズ原料液がキャビティに注入された成形型を、水平面に対して凸面側を下側、凹面側を上側にして、水平面に平行な位置を 0° として 0° 以上 30° 以下の角度に保持する。ここで角度の基準は、図3に示すように、球面についてはキャビティ内の凸面幾何中心の接線方向（非球面については平均曲率球面上の幾何中心の接線方向）とし、水平面 20° とのなす角度を傾斜角度 θ とし、上記接線方向が水平面に平行な位置を 0° とする。図3上図は、傾斜角度 0° で保持された状態の成形型を示す概略断面図であり、図3下図は、傾斜角度 θ で保持された状態の成形型を示す概略断面図である。角度 θ が 30° を超える場合、および角度 θ が更に大きくなり 90° を超える場合（即ち凸面側が上方を向く場合）には、表面硬度の低いプラスチックレンズではしわ状変形が発生するため、外観良好な眼鏡用プラスチックレンズを得ることは困難である。これに対し態様Bでは、角度 θ を 0° 以上 30° 以下とすることで、注型重合により成形される表面硬度の低いプラスチックレンズにおけるしわ状変形の発生を防ぐことができる。なおプラスチックレンズの表面硬度の詳細については、後述する。傾斜角度 θ が 0° 超の場合、成形型を保持具によって保持するか、または成形型載置部分が傾斜した載置台を用いることによって、成形型を所望の傾斜状態に保持することができる。上記角度 θ は 0° 以上 30° 以下の範囲内であれば、特に限定されるものではない。

[0074] キャビティへ注入されるプラスチックレンズ原料液は、製造すべき眼鏡用プラスチックレンズに求められる光学特性に応じて適切なものを選択して使用すればよい。一例として、態様Bによりフォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズを得るために好適なプラスチックレンズ原料液について説明する。

[0075] プラスチックレンズ原料液に含まれる硬化性成分については、態様Aについて記載した通りである。

[0076] フォトクロミック化合物についても、態様Aについて記載した通りである。

[0077] プラスチックレンズ原料液には、硬化性成分およびフォトクロミック化合物とともに、通常は重合開始剤が含まれる。重合開始剤としては、硬化性成分の硬化反応が熱重合であるか光重合であるかにより適切なものを選択して使用する。熱重合に使用可能な重合開始剤について説明すると、ラジカル発生剤として知られている有機過酸化物やアゾ化合物を用いることができ、特に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルや2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物、またはtert-ブチルパーオキシネオデカネートや、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネートなどの有機過酸化物が、フォトクロミック化合物に対する影響が少ない点から好ましい。重合開始剤は、一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ使用することもできる。プラスチックレンズ原料液中の重合開始剤量は、プラスチックレンズ原料液100質量部に対し、通常0.01~3.0質量部、好ましくは0.05~1.5質量部の範囲である。

なお連鎖反応によるラジカル重合は、逐次反応による付加重合と比べて、重合初期の段階から高重合度のゲル成分が生じるため、表面硬度の低いレンズにおいて、ゲル成分の沈降によって重度のしわ状変形が発生しやすい。これに対し本発明によれば、注型重合時に成型型を前述のように配置することで、ラジカル重合による注型重合により成形される、表面硬度の低いレンズにおけるしわ状変形の発生を効果的に防ぐことができる。したがって本発明は、ラジカル重合性のプラスチックレンズ原料液からプラスチックレンズを成形する態様に適用することが好ましい。

[0078] プラスチックレンズ原料液に添加可能な添加剤およびプラスチックレンズ原料液の注入については、態様Aについて記載した通りである。

[0079] 注型重合により成形されるプラスチックレンズの表面硬度は、重合条件によっても影響を受ける。プラスチックレンズ原料液の硬化反応が熱重合の場合、重合のための加熱条件は用いる重合開始剤により異なるが、通常は20～100℃の範囲で、6～48時間の範囲である。さらに、レンズの重合度を高めるため、重合反応の進行とともに100℃以上の領域まで反応温度を上昇させてもよい。

[0080] 硬化反応終了後、キャビティ内部の成形体（プラスチックレンズ）を成形型から離型する。その詳細は、態様Aについて記載した通りである。

[0081] 本発明では、注型重合により成形されるレンズの表面硬度の指標として、Rスケールのロックウェル硬度（HR）を用いる。後述の実施例で示すように、成形されるレンズがHR100超であれば、成形型の配置状態を態様Bのごとく規定することなく、しわ状変形のないプラスチックレンズを得ることができる。この理由は、先に説明した推定メカニズムにより説明することができる。他方、注型重合により成形されるプラスチックレンズがHR100以下では、注型重合時に成形型を上記のように配置しなければ、しわ状変形の発生を抑制することは困難である。そこで態様Bでは、HR100以下の表面の柔らかいプラスチックレンズにおけるしわ状変形の発生を抑制するために、先に説明したように成形型を保持して注型重合を行う。

態様Bにより得られる眼鏡用プラスチックレンズは、フォトクロミック化合物を含有するプラスチックレンズ（フォトクロミックレンズ）に限られるものではないが、フォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズについては、使用時に物体側となる表面（上記メニスカス形状のレンズにおいては凸面）の表面硬度がHR100以下で比較的柔らかいものは、フォトクロミック化合物がレンズ内で動きやすいため、光応答速度が速く、しかも高濃度で発色することができる。フォトクロミックレンズの使用時に眼球側となる表面の表面硬度も、同様にHR100以下であることができる。HRの下限値は特に限定されるものではないが、使用時の変形を防ぐ観点からは、HR70以上、更には80以上であることが好ましい。

- [0082] 成形型から離型されたプラスチックレンズに施され得る後工程については、態様Aについて記載した通りである。
- [0083] また、態様Bでは、注型重合法により成形したプラスチックレンズ（レンズ基材）の表面がHR100以下と従来のレンズと比べて柔らかいため、ハードコート層を形成することが、耐傷性を高めるために好ましい。ハードコート層については、態様Aについて記載した通りである。
- [0084] 上記のようにして得られた硬化被膜の表面上には、眼鏡用プラスチックレンズに反射防止効果を付与するため、反射防止膜を形成することもできる。反射防止膜については、態様Aについて記載した通りである。
- [0085] 次に、態様Cについて説明する。
- [0086] 態様Cは、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、離型したプラスチックレンズに熱処理を施すこと、を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得る眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、前記離型後のプラスチックレンズには、表面硬度がRスケールのロックウェル硬度100以下のレンズが含まれ、前記熱処理における最高温度を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど低温に設定する眼鏡用プラスチックレンズの製造方法（以下、「方法C1」という。）に関する。
- [0087] また態様Cは、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、離型したプラスチックレンズに熱処理を施すこと、を含む眼鏡用プラ

スチックレンズの製造方法であって、前記離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、前記熱処理における最高温度を予め規定した相関関係に基づき設定し、ここで該相関関係は、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど上記最高温度を低温に設定するものである、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法（以下、「方法C2」という。）に関する。

[0088] 上記製造方法はいずれも、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど熱処理においてレンズに加える温度は低温に設定すべきとの、先に説明した本発明者による新たな知見に基づき見出されたものである。当該製造方法により、オレンジピールのない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを提供することができる。また後述する方法3も、上記知見に基づくものである。

以下、態様Cについて、更に詳細に説明する。以下の記載は、特記しない限り、方法C1および方法C2の両方に、更には後述の方法C3についても当てはまるものとする。

[0089] 注型重合によるプラスチックレンズの成形

態様Cでは、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入し、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得る。上記工程は、通常の注型重合法と同様に実施することができる。使用する成形型の詳細については、態様Aと同様、特開2009-262480号公報段落[0012]～[0014]および同公報の図1を参照できる。

[0090] キャビティへ注入されるプラスチックレンズ原料液は、製造すべき眼鏡用プラスチックレンズに求められる光学特性に応じて適切なものを選択して使用すればよい。一例として、本発明によりフォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズを得るために好適なプラスチックレンズ原料液について説明する。

[0091] プラスチックレンズ原料液に含まれる硬化性成分については、態様Aにつ

いて記載した通りである。

[0092] フォトクロミック化合物については、態様Aについて記載した通りである。

[0093] プラスチックレンズ原料液には、前記硬化性成分およびフォトクロミック化合物とともに、通常は重合開始剤が含まれる。重合開始剤については、態様Bについて記載した通りである。

[0094] プラスチックレンズ原料液に添加可能な添加剤およびプラスチックレンズ原料液の注入については、態様Aについて記載した通りである。

[0095] 注型重合により成形されるプラスチックレンズの表面硬度は、重合条件によっても影響を受ける。重合に関する詳細については、態様Bについて記載した通りである。

[0096] 硬化反応終了後、キャビティ内部の成形体（プラスチックレンズ）を成形型から離型する。その詳細は、態様Aについて記載した通りである。

[0097] 離型後のプラスチックレンズの熱処理

態様Cでは、成形型から離型されたプラスチックレンズに熱処理を施す。方法C1では注型重合により複数のプラスチックレンズを成形するが、成形されるレンズには表面硬度が異なるものが含まれ、それらの中には、表面硬度がRスケールのロックウェル硬度100以下の、従来のものと比べて表面が柔らかいレンズが含まれている。そして方法C1では、離型後の複数のプラスチックレンズに対して、先に説明した理由から、表面硬度が低いプラスチックレンズほど熱処理における最高温度を低温に設定する。ここでの表面硬度は、予め予備実験にてサンプルレンズを作製し実測してもよく、プラスチックレンズ原料液の組成および重合条件から、成形されるプラスチックレンズの表面硬度の大小関係を把握することも可能である。なお態様Cにおいて、熱処理に関する温度とは、熱処理を行う雰囲気温度、例えば加熱炉内部温度、をいうものとする。

[0098] 一方、方法C2において熱処理が施されるレンズも表面硬度がRスケールのロックウェル硬度100以下の、従来のものと比べて表面が柔らかいレンズであり、方法C2では実製造工程の実施に先立ち、離型後のプラスチック

レンズに施す熱処理における最高温度を設定するための相関関係を規定する。ここで規定する相関関係は、先に説明した理由から、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど最高温度を低温に設定するものとする。例えば、実製造前の予備実験において、離型後の表面硬度の異なる複数のプラスチックレンズを作製するとともに、これらプラスチックレンズに対して最高温度を変更して熱処理を実施し、熱処理後に得られたレンズにおいてオレンジピールの有無を判定する。そしてオレンジピール発生率と最高温度との対応を確認し、オレンジピール発生率が閾値以下となる最高温度の最大値または当該最大値の対数と表面硬度との相関関係式を求める。後述の実施例にはオレンジピール発生率の閾値を0%とした例を示している。オレンジピール発生率の閾値は、歩留まり向上のためには0%であることが最も望ましいが、コスト面等から許容可能な範囲で、0%を上回る値、例えば10%または20%程度に設定することも可能である。上記相関関係式は、最小二乗法等の公知の線形近似または曲線近似によって求めることができ、こうして得られる相関関係式を、実製造における離型後のプラスチックレンズに施す熱処理の最高温度を設定するための相関関係として用いることができる。

[0099] 態様Cにおいて離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度(HR)により規定される。後述の実施例に基づきオレンジピール発生率の閾値を0%に設定すると、離型後の表面硬度がRスケールのロックウェル硬度100以下のプラスチックレンズに施す熱処理における最高温度は、Rスケールのロックウェル硬度が95以上100以下のレンズについては110℃以下、90超95未満のレンズについては105℃以下、85超90以下90未満のレンズについては100℃以下、85以下のレンズについては95℃以下に設定することができる。

即ち態様Cによれば、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチッ

クレンズを得ること、得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、離型したプラスチックレンズに熱処理を施すこと、を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、前記離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、前記熱処理における最高温度を、Rスケールのロックウェル硬度が95以上100以下のレンズについては110℃以下、90超95未満のレンズについては105℃以下、85超90以下90未満のレンズについては100℃以下、85以下のレンズについては95℃以下に設定する、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法（以下、「方法C3」という。）も提供される。

[0100] フォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズについては、使用時に物体側となる表面の表面硬度が、HR100以下であることが好ましい。物体側表面がHR100以下で比較的柔らかいものは、フォトクロミック化合物がレンズ内で動きやすいため、光応答速度が速く、しかも高濃度で発色することができるからである。フォトクロミックレンズの使用時に眼球側となる表面の表面硬度も、同様にHR100以下であることができる。なお態様Cにより得られる眼鏡用プラスチックレンズは、フォトクロミック化合物を含有するプラスチックレンズ（フォトクロミックレンズ）に限られるものではない。また、方法C1において熱処理が施されるレンズには、HR100以下のものとともにHR100超のものが含まれていてもよい。

前述のように、表面が柔らかいプラスチックレンズにおいては何ら対策を施さない場合には熱処理後のオレンジピールの発生が特に顕著であるところ、態様Cによればその発生を効果的に抑制することができるため、方法C1～C3は、離型後の表面が柔らかい、即ちHR100以下のプラスチックレンズに熱処理を施して眼鏡用プラスチックレンズを得ることを含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法として適用するものとする。HRの下限值は特に限定されるものではないが、使用時の変形を防ぐ観点からは、HR70以上であることが好ましい。

[0101] 離型後のプラスチックレンズに施す熱処理としては、アニーリング、ハー

ドコート等の機能性膜の熱硬化処理等が挙げられる。本発明ではいずれの熱処理も、前記した通り、表面硬度の低いレンズほど低温で実施する。アニーリングは、通常、炉内温度 100～150℃程度の加熱炉内に 1～5 時間程度、レンズを放置することにより行われるが、アニーリングにおける炉内最高温度は、オレンジピール発生率 0%を実現する観点からは、前述の通り、HR 95 以上 100 以下のレンズについては 110℃以下、90 超 95 未満のレンズについては 105℃以下、85 超 90 以下 90 未満のレンズについては 100℃以下、85 以下のレンズについては 95℃以下に設定することが好ましい。

[0102] また、注型重合法により成形したプラスチックレンズ（レンズ基材）の表面が柔らかい場合には、ハードコート層を形成することが、耐傷性を高め新たな表面欠陥の発生を防ぐために好ましい。これらのコート層を形成するには、コーティング組成物をディッピング法、スピンコート法、ロールコート法、スプレー法などにより、レンズ基材上に塗布する方法が通常用いられる。塗布されたコーティング組成物の硬化は一般に加熱処理することによって行われる。コーティング組成物の組成にもよるが、一般に、加熱温度は 40～150℃（好ましくは 80～130℃）であり、加熱時間は 1～4 時間であるが、加熱時の最高温度は、オレンジピール発生率 0%を実現する観点からは、前述の通り、HR 95 以上 100 以下のレンズについては 110℃以下、90 超 95 未満のレンズについては 105℃以下、85 超 90 以下 90 未満のレンズについては 100℃以下、85 以下のレンズについては 95℃以下に設定することが好ましい。

[0103] 上記のようにして得られた硬化被膜の表面上には、眼鏡用プラスチックレンズに反射防止効果を付与するため、反射防止膜を形成することもできる。反射防止膜については、態様 A について記載した通りである。

[0104] 次に、態様 D について説明する。

[0105] 態様 D は、所定の間隔をもって対向する 2 つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティ

へ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、離型したプラスチックレンズを後工程に付すこと、を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得る眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど短時間に設定する眼鏡用プラスチックレンズの製造方法（以下、「方法D1」という。）に関する。

[0106] また態様Dは、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、離型したプラスチックレンズを後工程に付すこと、を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を予め規定した相関関係に基づき設定し、ここで該相関関係は、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど上記時間を短時間に設定するものである、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法（以下、「方法D2」という。）に関する。

[0107] 上記製造方法はいずれも、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど離型から洗浄開始までの時間を短時間に設定すべきとの、先に説明した本発明者による新たな知見に基づき見出されたものである。当該製造方法により、表面欠陥のない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを提供することができる。また後述する方法D3も、上記知見に基づくものである。

以下、態様Dについて、更に詳細に説明する。以下の記載は、特記しない

限り、方法D1および方法D2の両方に、更には後述の方法D3についても当てはまるものとする。

[0108] 注型重合によるプラスチックレンズの成形

態様Dでは、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入し、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得る。上記工程は、通常の注型重合法と同様に実施することができる。使用する成形型の詳細については、態様Aと同様、特開2009-262480号公報段落[0012]～[0014]および同公報の図1を参照できる。

[0109] キャビティへ注入されるプラスチックレンズ原料液は、製造すべき眼鏡用プラスチックレンズに求められる光学特性に応じて適切なものを選択して使用すればよい。一例として、態様Dによりフォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズを得るために好適なプラスチックレンズ原料液について説明する。

[0110] プラスチックレンズ原料液に含まれる硬化性成分については、態様Aについて記載した通りである。

[0111] フォトクロミック化合物については、態様Aについて記載した通りである。

[0112] プラスチックレンズ原料液には、前記硬化性成分およびフォトクロミック化合物とともに、通常は重合開始剤が含まれる。重合開始剤については、態様Bについて記載した通りである。

[0113] プラスチックレンズ原料液に添加可能な添加剤およびプラスチックレンズ原料液の注入については、態様Aについて記載した通りである。

[0114] 注型重合により成形されるプラスチックレンズの表面硬度は、重合条件によっても影響を受ける。重合に関する詳細については、態様Bについて記載した通りである。

[0115] 硬化反応終了後、キャビティ内部の成形体（プラスチックレンズ）を成形

型から離型する。その詳細は、態様Aについて記載した通りである。

[0116] 離型後のプラスチックレンズの洗浄

態様Dでは、成形型から離型されたプラスチックレンズを、後工程に付すまでに洗浄する。方法D1では注型重合により複数のプラスチックレンズを成形するが、成形されるレンズには表面硬度が異なるものが含まれる。そして方法D1では、離型後の複数のプラスチックレンズに対して、先に説明した理由から、表面硬度が低いプラスチックレンズほど離型から洗浄開始までの時間を短時間として洗浄を実施する。ここでの表面硬度は、予め予備実験にてサンプルレンズを作製し実測してもよく、プラスチックレンズ原料液の組成および重合条件から、成形されるプラスチックレンズの表面硬度の大小関係を把握することも可能である。

[0117] 一方、方法D2では実製造工程の実施に先立ち、離型から洗浄開始までの時間を設定するための相関関係を規定する。ここで規定する相関関係は、先に説明した理由から、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど上記時間を短時間に設定するものとする。例えば、実製造前の予備実験において、離型後の表面硬度の異なる複数のプラスチックレンズを作製するとともに、これらプラスチックレンズに対して離型から洗浄開始までの時間を変更して洗浄を実施し、洗浄後に得られたレンズにおいて表面欠陥の有無を判定する。そして表面欠陥発生率と洗浄開始時間との対応を確認し、表面欠陥発生率が閾値以下となる洗浄開始時間の最大値または当該最大値の対数と表面硬度との相関関係式を求める。後述の実施例には表面欠陥発生率の閾値を0%とした例を示している。表面欠陥発生率の閾値は、歩留まり向上のためには0%であることが最も望ましいが、コスト面等から許容可能な範囲で、0%を上回る値、例えば20%程度に設定することも可能である。上記相関関係式は、最小二乗法等の公知の線形近似または曲線近似によって求めることができ、こうして得られる相関関係式を、実製造における離型後の洗浄開始時間を設定するための相関関係として用いることができる。

[0118] 離型後のプラスチックレンズの表面硬度は、例えばRスケールのロックウ

エル硬度（HR）として規定することができる。後述の実施例に基づき表面欠陥発生率の閾値を生産上許容可能な80%に設定すると、離型から洗浄開始までの時間を、Rスケールのロックウェル硬度が100超のレンズについては30分超、95以上100以下のレンズについては30分以内、90以上95未満のレンズについては20分以内、90未満のレンズについては15分以内に設定することができる。

即ち態様Dによれば、所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ硬化性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、上記キャビティ内でプラスチックレンズ原料液の硬化反応を行いプラスチックレンズを得ること、得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、および、離型したプラスチックレンズを後工程に付すこと、を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を、Rスケールのロックウェル硬度が100超のレンズについては30分超、95以上100以下のレンズについては30分以内、90以上95未満のレンズについては20分以内、90未満のレンズについては15分以内に設定する、眼鏡用プラスチックレンズの製造方法（以下、「方法D3」という。）も提供される。

[0119] フォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズについては、使用時に物体側となる表面の表面硬度が、HR100以下であることが好ましい。物体側表面がHR100以下で比較的柔らかいものは、フォトクロミック化合物がレンズ内で動きやすいため、光応答速度が速く、しかも高濃度で発色することができるからである。フォトクロミックレンズの使用時に眼球側となる表面の表面硬度も、同様にHR100以下であることができる。なお本発明により得られる眼鏡用プラスチックレンズは、フォトクロミック化合物を含有するプラスチックレンズ（フォトクロミックレンズ）に限られるものではなく、フォトクロミックレンズ以外のレンズについては、物体側表面およ

び眼球側表面の表面硬度をHR 100超とすることが、耐久性の点からは好ましい。

前述のように、表面が柔らかいプラスチックレンズにおいては表面欠陥の発生が特に顕著であり、そして本発明によってその発生を効果的に抑制することができるため、方法D1～D3は、表面が柔らかい、例えばHR 100以下の眼鏡用プラスチックレンズの製造方法として適用することが好ましい。HRの下限値は特に限定されるものではないが、使用時の変形を防ぐ観点からは、HR 70以上であることが好ましい。

[0120] 離型後のプラスチックレンズに施す洗浄は、樹脂片や未反応モノマー液滴を除去できるように実施すればよく、その方法は特に限定されるものではない。簡易的にはアセトン等の溶剤を含ませた柔らかい布や紙で表面の付着物を拭き取る方法を用いてもよく、大量のレンズを扱う場合は、適当な濃度に希釈した中性洗剤溶液等を配した多層式超音波洗浄機に投入する方法を用いてもよい。

[0121] 洗浄後のプラスチックレンズは、任意に風乾等により乾燥させた後、後工程に付される。後工程としては、アニーリング、丸め工程等の研削工程、研磨工程、耐衝撃性を向上させるためのプライマーコート層、表面硬度を上げるためのハードコート層等のコート層形成工程を挙げることができる。アニーリングはレンズ表面に異物や液滴等の付着がなく清浄な状態で行うことが望ましいため、通常、洗浄直後の工程で実施する。方法としては例えば炉内温度100～150℃程度の加熱炉内に1～5時間程度、レンズを放置することにより行うことができる。ごく浅い凹み欠陥は上記アニーリングにより十分解消可能であるが、表面の柔らかいレンズでは、表面が柔らかいほど成形型から離型した後に短時間で洗浄開始するという従来行われていなかった手段を取らなければ、上記アニーリングでは容易に解消されない重度の凹み欠陥が発生してしまう。この点は本発明者によって新たに見出された事実であり、そして本発明では上記手段を取ることで、表面の柔らかいレンズにおいて重度の凹み欠陥が形成されることを防ぐことができる。本発明にお

いて洗浄後のレンズにわずかな凹み欠陥が生じていた場合には、上記アニーリングを施すことにより、ほぼ完全に解消することができる。

[0122] また、注型重合法により成形したプラスチックレンズ（レンズ基材）の表面が柔らかい場合には、ハードコート層を形成することが、耐傷性を高め新たな表面欠陥の発生を防ぐために好ましい。これらのコート層を形成するには、コーティング組成物をディッピング法、スピンコート法、ロールコート法、スプレー法などにより、レンズ基材上に塗布する方法が通常用いられる。塗布されたコーティング組成物の硬化は一般に加熱処理することによって行われる。コーティング組成物の組成にもよるが、一般に加熱温度は40～150℃が好ましく、特に好ましくは80～130℃であり、加熱時間は1～4時間が好ましい。

[0123] 上記のようにして得られた硬化被膜の表面上には、眼鏡用プラスチックレンズに反射防止効果を付与するため、反射防止膜を形成することもできる。反射防止膜については、態様Aについて記載した通りである。

[0124] 以上説明した態様A～Dは、任意の組み合わせで2つ以上を組み合わせることができる。

実施例

[0125] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は実施例に示す態様に限定されるものではない。なお、実施例において、フォトクロミック性能の評価に用いた方法および使用した装置は以下のとおりである。

（a）発色時光線透過率（ $T\%_{max}$ ）：キセノンランプ（300W）光源装置を用いて、温度23℃、積算光量計で測定した紫外線強度1.2mW/cm²の条件でレンズを5分間発色させたときの分光を瞬間マルチ測光システムで測定し、そのときの極大吸収波長（ λ_{max} ）での光線透過率と定義する。この光線透過率が低いほど発色濃度が高いことになる。

（b）退色半減期（ $F_{1/2}$ ）：前記5分間の発色後、光線照射を止めてからレンズの λ_{max} における吸光度が1/2まで低下するのに要する時間と定義する。この時間が短いほど退色速度が速いことになる。

- ・光源：ウシオ電気（株）製キセノンランプ（300W）装置「UIT-501C」
- ・積算光量計：ウシオ電気（株）製積算光量計「UIT-102（受光器UV365PD）」
- ・瞬間マルチ測光システム：大塚電子（株）製「MCPD-3000」

[0126] [態様A]

実施例、比較例において作製した表面硬度測定用のレンズについて、JIS K7202-2に従い23℃でRスケールのロックウェル硬度を測定したところ、以下の表1に示す値であった。

なお、実施例、比較例では、後述するように高温重合段階における加熱条件を変更してレンズを作製したが、同一の実施例、比較例の中では、いずれの加熱条件においても離型後のレンズの表面硬度は同じ値であること、および、離型後のアニーリング前後で表面硬度変化がないことを確認した。

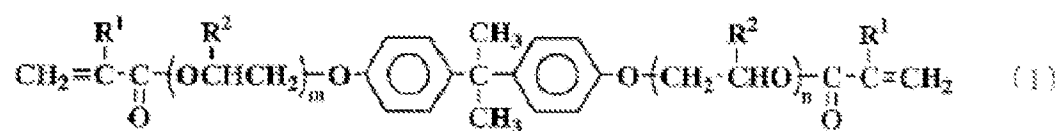
[0127] [表1]

	Rスケールロックウェル硬度
実施例A1	95
実施例A2	98
実施例A3	85
実施例A4	89
比較例A1	91
比較例A2	80
比較例A3	115

[0128] [実施例A1]

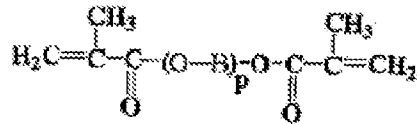
2, 2'-ビス〔4-（メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕プロパン（（下記構造式（1））：

[化1]



において、 $m + n = 2$ 、6、 R^1 はメチル基、 R^2 は水素原子) 50質量%、テトラエチレングリコールジメタクリレート30質量%、ポリエチレングリコールジメタクリレート(下記式:

[化2]



において、Bはエチレン基、pは平均で9の数を示す。) 10質量%、 α -メチルスチレン8質量%、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン2質量%の混合溶液100質量部にフォトクロミック化合物としてChromtech社製Photochromic Dyes PH-4115を0.02質量部溶解し、10時間半減期温度が60℃未満の重合開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカネート1.0質量部、10時間半減期温度が60℃以上の重合開始剤として1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサネート0.05質量部を加え混合溶解した。この調合液をそれぞれ2枚のガラスモールドとプラスチック製のガスケットからなる成形型に注入し、型を熱風循環式加熱炉に入れて40℃で12時間加熱し、その後4時間かけて、表2に示す高温重合段階における加熱温度まで昇温し、当該温度にて表2に示す時間、保持し重合を行った。その後、離型して得られたレンズを、表面を洗浄した後、炉内温度120℃の加熱炉内で2時間加熱してアニーリングを行った。

以上により、厚さ6.0mm(表面硬度測定用)または厚さ2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0129] [実施例A2]

10時間半減期温度が60℃以上の重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサネートの添加量を0.10質量部に変えた以外は実施例A1と同様の方法で、厚さ6.0mm(表面硬度測定用)または厚さ2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0130] [比較例 A 1]

10時間半減期温度が60℃以上の重合開始剤を添加しなかった以外は実施例 A 1 と同様の方法で、厚さ6.0mm（表面硬度測定用）または厚さ2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0131] [実施例 A 3]

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、実施例 A 1 で使用した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50質量%、テトラエチレングリコールジメタクリレート20質量%、ポリエチレングリコールジメタクリレート20質量%、 α -メチルスチレン8質量%、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン2質量%に変更した以外は実施例 A 1 と同様の方法で、厚さ6.0mm（表面硬度測定用）または厚さ2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0132] [実施例 A 4]

10時間半減期温度が60℃以上の重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサネートの添加量を0.10質量部に変えた以外は実施例 A 1 と同様の方法で、厚さ6.0mm（表面硬度測定用）または厚さ2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0133] [比較例 A 2]

10時間半減期温度が60℃以上の重合開始剤を添加しなかった以外は実施例 A 3 と同様の方法で、厚さ6.0mm（表面硬度測定用）または厚さ2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0134] [比較例 A 3]

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、実施例 A 1 で使用した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50質量%、トリエチレングリコールジメタクリレート43質量%、 α -メチルスチレン6質量%、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1質量%に変更した以外は実施例 A 1 と同様の方法で、厚さ6.0mm

[0137] 表2に示すように、表面硬度HR100超のレンズを成形した比較例A3では、高温重合段階における加熱条件にかかわらず、オレンジピールの発生はほとんど観察されなかった。

一方、10時間半減期温度60℃以上のラジカル重合開始剤を使用せず表面硬度HRが100以下のレンズを作製した比較例A1、A2では、高温重合段階の加熱条件の変更によってもオレンジピールの発生を防ぐことはできなかった。

これに対し、表2に示す結果から、表面硬度HRが100以下のレンズについては、高温重合段階における加熱条件とオレンジピール発生率との間には相関が見られた。即ち、高温重合段階での加熱温度90℃では、当該温度での保持時間が6時間以上でオレンジピール発生率は0%となり、95℃では4時間以上、100℃では2時間以上でオレンジピール発生率は0%となった。そこで、この相関関係を更に確認するために、加熱温度に対してオレンジピール発生率が0%となった最短保持時間をプロットしたグラフを作成した。作成されたグラフを、図1に示す。図1に示すグラフを最小二乗法により線形近似したところ、図1に示す一次関数が得られた。

前記した式(1)は、この一次関数により定められた関係式である。図1に示す一次関数は、相関係数の二乗 R^2 が1であることから、オレンジピール発生率0%となる加熱温度と保持時間との間にはきわめて良好な相関関係が成立すること、したがって式(1)により高温重合段階における加熱条件を決定することで、表面硬度HRが100以下のレンズにおけるオレンジピールの発生を防ぐことができることが確認できる。

[0138] フォトクロミック性能の評価

実施例、比較例のレンズの中で、高温重合段階の加熱温度95℃、保持時間5時間で作製したレンズについて、前述の方法でフォトクロミック性能を評価した。先に示したロックウェル硬度とともに、結果を表3に示す。

[0139]

[表3]

	発色濃度 T%max	退色半減期 (F1/2)	表面硬度HR
実施例A 1	15.2% (λ_{max} : 582nm)	205秒	95
実施例A 2	15.9% (λ_{max} : 582nm)	225秒	98
実施例A 3	13.9% (λ_{max} : 582nm)	180秒	85
実施例A 4	14.5% (λ_{max} : 582nm)	200秒	89
比較例A 1	15.0% (λ_{max} : 582nm)	195秒	91
比較例A 2	13.7% (λ_{max} : 582nm)	175秒	80
比較例A 3	17.0% (λ_{max} : 582nm)	320秒	115

[0140] 表3に示す結果から、表面硬度を下げることによりフォトクロミック化合物を含有するプラスチックレンズの発色濃度および光応答速度を向上できることが確認できる。

このように表面を柔らかくすることによってフォトクロミック性能を高めたプラスチックレンズはオレンジピールが顕著に発生する傾向があるが、本発明によれば、先に説明したように注型重合を行うことで、オレンジピールの発生を防ぐことができる。

[0141] [態様B]

[0142] 実施例、比較例において作製した表面硬度測定用のレンズについて、JIS K 7202-2に従い23℃でRスケールのロックウェル硬度を測定したところ、以下の表4に示す値であった。なお、離型後のアニーリング前後で表面硬度変化がないことも確認した。

[0143]

[表4]

	Rスケールロックウェル硬度
実施例B 1	9 8
実施例B 2	9 0
比較例B 1	1 1 5

[0144] [実施例B 1]

2, 2'-ビス〔4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル〕プロパン(構造は上記と同様) 50質量%、テトラエチレングリコールジメタクリレート30質量%、テトラエチレングリコールジアクリレート10質量%、 α -メチルスチレン8質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン2質量%の混合溶液100質量部にフォトクロミック化合物としてChromtech社製Photochromic Dyes PH-4115を0.02質量部溶解し、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカネート1.0質量部を加え混合溶解した。このラジカル重合性の調合液をそれぞれ、厚さ6.0mmの平面レンズ(表面硬度測定用レンズ)を作製するように組まれた2枚のガラスモールドとプラスチック製のガスケットからなる成形型、または一方の面が凸面、他方の面が凹面のメニスカス形状のレンズを作製するように組まれた2枚のガラスモールドとプラスチック製のガスケットからなる成形型に注入した。これらを、水平面に対して凸面側を下側、凹面側を上側にして、下記表2に示す傾斜角度 θ を種々変化させて熱風循環式加熱炉に配置した。これらを炉内温度40℃の加熱炉内で12時間加熱し、その後4時間かけて85℃まで昇温し、そのまま2時間加熱してラジカル重合を行った。その後、離型してメニスカス形状のプラスチックレンズを得た。得られたレンズを炉内温度110℃の加熱炉内で2時間加熱してアニーリングを行った。

メニスカス形状のレンズ作製については、以上の工程を、凸面側モールドの曲率半径R、モールド間隔t(このtが、成形されるレンズの中心肉厚となる。)の異なる各種成形型を用いて行った。

[0145] [実施例B 2]

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、上記で使した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50質量%、ポリエチレングリコールジメタクリレート(構造は前記と同様)20質量%、テトラエチレングリコールジメタクリレート20質量%、 α -メチルスチレン8質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン2質量%に変更した以外は実施例B1と同様の方法でプラスチックレンズを得た。

[0146] [比較例B1]

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、上記で使した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50質量%、トリエチレングリコールジメタクリレート43質量%、 α -メチルスチレン6質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン1質量%に変更した以外は実施例B1と同様の方法でプラスチックレンズを得た。

[0147] 評価方法および評価結果

1. しわ状変形の有無の評価

上記アニーリング後のレンズに、高圧水銀灯照射し、透過光を約1メートル先の白色スクリーンに結像させてしわ状欠陥の有無を観察した。具体的には、照度200ルクスのテーブル上に高圧水銀灯と同ランプから1メートルの距離に白色スクリーンを置き、スクリーンの照度が1000ルクスになるように調整した。被検査レンズをランプとスクリーンの間でゆっくりと動かし、このときのレンズ透過光をスクリーンに結像させてしわ状表面欠陥の有無を観察した。レンズ表面もしわ状変形に起因する局所的な照度の濃淡ムラが目視で発見できたものをしわ状変形あり(表2中、評価結果「×」)、発見できなかったものをしわ状変形なし(表1中、評価結果「○」)として評価した。結果を表5に示す。

[0148]

[表5]

	R (mm)	t (mm)	θ (°)											
			0	10	20	30	40	50	60	80	90	120	150	180
実施例 B1	80	4.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	100	2.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	150	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	200	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	300	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 B2	80	4.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	100	2.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	150	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	200	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	300	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 B1	80	4.8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	100	2.4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	150	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	200	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	300	2.0	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

R₂: ネック径と凹面側の曲率半径
t: チョーロド厚さ(レンズ中心の厚さ)

[0149] 加熱処理による注型重合によって成形されるレンズの表面硬度は、原料液の組成および重合のための加熱処理条件により定まるものであるため、上記のしわ状変形の有無の評価を行ったレンズは、同一の原料液を用いて同一の加熱処理条件下で成形された表面硬度測定用レンズと同じ表面硬度を有する。その表面硬度HRは、表4に示した通りであった。

表5に示すように、表面硬度HR100超のレンズを成形した比較例B1では、注型重合中の成形型の保持状態によらずしわ状変形は発生しなかった。

これに対し、表5に示す実施例B1、B2の評価結果から、表面硬度HR100以下の表面が柔らかいレンズを各種形状の成形型を用いて成形する際、成形型を水平面に対して凸面側を下側、凹面側を上側にして、水平面に平行に保持するか($\theta = 0^\circ$)、 θ が 30° 以下の状態に保持することで、しわ状変形の発生を確実に防止できることが確認された。

[0150] 2. フォトクロミック性能の評価

しわ状変形のないことが確認された実施例、比較例のレンズについて、前述の方法でフォトクロミック性能を評価した。先に示したロックウェル硬度とともに、結果を表6に示す。

[0151]

[表6]

	発色濃度 T% _{max}	退色半減期 (F1/2)	表面硬度HR
実施例B 1	15.4% (λ_{max} : 582 nm)	230秒	98
実施例B 2	14.8% (λ_{max} : 582 nm)	195秒	90
比較例B 1	17.7% (λ_{max} : 582 nm)	320秒	115

[0152] 表6に示す結果から、表面硬度を下げることによりフォトリソミック化合物を含有するプラスチックレンズの発色濃度および光応答速度を向上できることが確認できる。

このように表面を柔らかくすることによってフォトリソミック性能を高めたプラスチックレンズを注型重合により成形すると、先に説明したようにしわ状変形が発生する傾向があるが、本発明によれば、注型重合中の成形型を上記のように保持することにより、しわ状変形の発生を防ぐことができる。

[0153] [態様C]

1. 注型重合によるプラスチックレンズの成形

以下の方法により、表面硬度の異なる5タイプのプラスチックレンズを注型重合法により成形した。各タイプのレンズはそれぞれ複数枚作製し、表面硬度測定用レンズについてJIS K7202-2に従い23℃でRスケールのロックウェル硬度を測定したところ、以下の表1に示す値であった。

[0154] [表7]

レンズタイプ	Rスケールロックウェル硬度HR
タイプ1	98
タイプ2	94
タイプ3	90
タイプ4	85
タイプ5	115

[0155] レンズタイプ1の注型重合

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(構造は上記と同様) 50質量%、テトラエチレングリコールジメタクリレート30質量%、テトラエチレングリコールジアクリレート10質量%、 α -メチルスチレン8質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン2質量%の混合溶液100質量部にフォトクロミック化合物としてChromtech社製Photochromic Dyes PH-4115を0.02質量部溶解し、重合開始剤としてt-ブチルパーオキシネオデカネート1.0質量部を加え混合溶解した。この調合液をそれぞれ2枚のガラスモールドとプラスチック製のガスケットからなる成形型に注入し、型を熱風循環式加熱炉に入れて40℃で12時間加熱し、その後4時間かけて85℃まで昇温し、そのまま2時間加熱して重合を行った。その後、離型し、厚さ6.0mm(表面硬度測定用)または2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0156] レンズタイプ2の注型重合

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、上記で使した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50質量%、テトラエチレングリコールジメタクリレート30質量%、ポリエチレングリコールジメタクリレート(構造は上記と同様)10質量%、 α -メチルスチレン8質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン2質量%に変更した以外はレンズタイプ1と同様の方法で、厚さ6.0mm(表面硬度測定用)または2.0mm、外径75mmの透明性の高い平面レンズを得た。

[0157] レンズタイプ3の注型重合

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、上記で使した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50質量%、テトラエチレングリコールジメタクリレート20質量%、上記で使したポリエチレングリコールジメタクリレート20質量%、 α -メチルスチレン8質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン2質量%に変更した以外はレンズタイプ1と同様の方法で、厚さ6.0mm(

表面硬度測定用) または 2.0 mm、外径 75 mm の透明性の高い平面レンズを得た。

[0158] レンズタイプ 4 の注型重合

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、上記で使した 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 50 質量%、テトラエチレングリコールジアクリレート 20 質量%、上記で使したポリエチレングリコールジメタクリレート 20 質量%、 α -メチルスチレン 8 質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 2 質量%に変更した以外はレンズタイプ 1 と同様の方法で、厚さ 6.0 mm (表面硬度測定用) または 2.0 mm、外径 75 mm の透明性の高い平面レンズを得た。

[0159] レンズタイプ 5 の注型重合

フォトクロミック重合性組成物のモノマー混合溶液組成を、上記で使した 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 50 質量%、トリエチレングリコールジメタクリレート 43 質量%、 α -メチルスチレン 6 質量%、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン 1 質量%に変更した以外はレンズタイプ 1 と同様の方法で、厚さ 6.0 mm (表面硬度測定用) または 2.0 mm、外径 75 mm の透明性の高い平面レンズを得た。

[0160] 2. 離型後のレンズのアニーリング

上記 1. で得た各タイプの 2.0 mm のレンズを 48 枚ごとにロットにわけ、各ロットのレンズを洗浄後、表 8 に示す炉内温度の加熱炉内に 2 時間放置することで熱処理 (アニーリング) した。なお表面硬度測定用レンズについては、アニーリング前後で表面硬度変化がないことを確認した。

[0161] 3. 表面欠陥有無の評価

上記 2. のアニーリング後、高圧水銀灯照射し、透過光を約 1 メートル先の白色スクリーンに結像させて表面欠陥の有無を観察した。具体的には、照度 200 ルックスのテーブル上に高圧水銀灯と同ランプから 1 メートルの距

離に白色スクリーンを置き、スクリーンの照度が1000ルクスになるように調整した。被検査レンズをランプとスクリーンの間でゆっくりと動かし、このときのレンズ透過光をスクリーンに結像させて表面欠陥の有無を観察した。レンズ表面の微小な凹凸変形（オレンジピール）に起因する局所的な照度の濃淡ムラが目視で発見できたものをオレンジピールあり、発見できなかったものをオレンジピールなしとして評価した。結果を表8に示す。

[0162] [表8]

	レンズタイプ1		レンズタイプ2		レンズタイプ3		レンズタイプ4		レンズタイプ5	
A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C
90	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	~	~
95	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	~	~
100	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	3/48	6.3 %	~	~
105	0/48	0.0 %	0/48	0.0 %	1/48	2.1 %	1/48	2.1 %	~	~
110	0/48	0.0 %	4/48	8.3 %	8/48	16.7 %	4/48	8.3 %	~	~
115	2/48	4.2 %	3/48	6.3 %	2/48	4.2 %	9/48	18.8 %	~	~
120	7/48	14.6 %	6/48	12.5 %	5/48	10.4 %	7/48	14.6 %	~	~
125	6/48	12.5 %	2/48	4.2 %	4/48	8.3 %	7/48	14.6 %	0/48	0.0 %
D	110		105		100		95		~	

A : アニール温度(°C)

B : オレンジピール発生数/投入数

C : オレンジピール発生率(%)

D : オレンジピール発生率0%の最高アニール温度(°C)

[0163] 4. レンズ表面硬度と加熱時最高温度との相関関係の確認

加熱処理による注型重合によって成形されるレンズの表面硬度は、原料液の組成および重合のための加熱処理条件により定まるものであるため、上記の欠陥評価を行ったレンズは、同一の原料液を用いて同一の加熱処理条件下で成形された表面硬度測定用レンズと同じ表面硬度を有する。その表面硬度HRは、表7に示した通りであった。

表8中の項目Dに対してレンズ表面硬度HRをプロットしたグラフを、図5に示す。図5に示すグラフを最小二乗法により線形近似したところ、図5に示す一次関数が得られた。

図6は、表2中の項目Dの対数に対してレンズ表面硬度をプロットしたグ

ラフであり、最小二乗法により線形近似したところ、図6に示す一次関数が得られた。

図5、図6に示す一次関数は、いずれも相関係数の二乗 R^2 が0.99を超えていることから、オレンジピール発生率0%となる最高温度とレンズ表面硬度との間には良好な相関関係が成立すること、即ち表面が柔らかいレンズほど低温で熱処理を行うことでオレンジピールのない良品を得ることができること、が確認された。例えば、実製造において、離型後のレンズに施す熱処理を、ここで得られた一次関数を用いて算出される最高温度以下の温度に設定することで、オレンジピールのない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得ることができる。

また、上記の結果から、表面硬度の異なる複数のプラスチックレンズを量産する際には、離型後のレンズに施す熱処理を、表面が柔らかいレンズほど低温で行うことで、オレンジピールのない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得ることができることも確認できる。加えて、表8に示す結果から、方法C3にて規定するように、熱処理時の最高温度を、HR95以上100以下のレンズについては110℃以下、90超95未満のレンズについては105℃以下、85超90以下90未満のレンズについては100℃以下、85以下のレンズについては95℃以下に設定することで、オレンジピールのない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを、オレンジピール発生率0%のきわめて高い歩留りで提供できることも確認できる。

なお上記で施した熱処理はアニーリングであるが、離型後のレンズに、必要に応じてアニーリングを行った後に、熱硬化性組成物を用いて硬化被膜（例えばハードコート）を形成する際には、熱硬化処理のための加熱温度も、上記と同様にレンズ表面硬度に設定することで、熱硬化処理によるオレンジピールの発生を防ぐことができる。

[0164] 5. フォトクロミック性能の評価

アニーリング後にオレンジピールのないことが確認された各タイプのレンズについて、前述の方法でフォトクロミック性能を評価した。先に示した口

ックウェル硬度とともに、結果を表9に示す。

[0165] [表9]

レンズタイプ	発色濃度 T%max	退色半減期 (F1/2)	表面硬度 HR
タイプ1	15.4	230秒	98
タイプ2	15.2	205秒	94
タイプ3	14.8	195秒	90
タイプ4	13.9	180秒	85
タイプ5	17.7	320秒	115

[0166] 表9に示す結果から、表面硬度を下げることによりフォトリソミック化合物を含有するプラスチックレンズの発色濃度および光応答速度を向上できることが確認できる。

このように表面を柔らかくすることによってフォトリソミック性能を高めたプラスチックレンズは、先に説明したようにオレンジピールが顕著に発生する傾向があるが、態様Cによれば、離型後に行う熱処理を表面硬度に基づき設定した最高温度以下で実施することで、熱処理に起因するオレンジピールの発生を防ぐことができる。

[0167] [態様D]

1. 離型後のレンズ洗浄

上記で得たレンズタイプ1～5の各タイプの厚さ2.0mmのレンズを12枚ごとにロットにわけ、各ロットのレンズをリポノックスNC-95（ライオン株式会社製）0.3質量%水溶液を第1槽に配した多槽式超音波洗浄機に投入して、超音波洗浄を行った。各ロットについて離型から洗浄開始（洗浄槽への投入）までの時間は、表10に示す時間とした。

[0168] 2. 表面欠陥有無の評価

洗浄後のレンズを炉内温度120℃の加熱炉内で2時間加熱してアニーリングした後、高圧水銀灯照射し、透過光を約1メートル先の白色スクリーンに結像させて表面欠陥の有無を観察した。具体的には、照度200ルクスのテーブル上に高圧水銀灯と同ランプから1メートルの距離に白色スクリーンを置き、スクリーンの照度が1000ルクスになるように調整した。被

検査レンズをランプとスクリーンの間でゆっくりと動かし、このときのレンズ透過光をスクリーンに結像させて表面欠陥の有無を観察した。レンズの表面欠陥に起因する局所的な照度の濃淡ムラが目視で発見できたものを欠陥あり、発見できなかったものを欠陥なしとして評価した。結果を表10に示す。

[0169] [表10]

	レンズタイプ1		レンズタイプ2		レンズタイプ3		レンズタイプ4		レンズタイプ5	
A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C
5	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %
10	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %
15	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	2/12	16.7 %	0/12	0.0 %
20	0/12	0.0 %	0/12	0.0 %	1/12	8.3 %	11/12	91.7 %	0/12	0.0 %
25	0/12	0.0 %	4/12	33.3 %	8/12	66.6 %	12/12	100 %	0/12	0.0 %
30	0/12	0.0 %	9/12	75.0 %	12/12	100 %	12/12	100 %	0/12	0.0 %
40	7/12	58.3 %	12/12	100 %	12/12	100 %	12/12	100 %	0/12	0.0 %
60	12/12	100 %	12/12	100 %	12/12	100 %	12/12	100 %	0/12	0.0 %
D	30		20		15		10		-	

A : 離型から洗浄開始までの時間(分)

B : 表面欠陥発生数/投入数

C : 表面欠陥発生率(%)

D : 表面欠陥発生率0%の離型から洗浄開始までの最大時間(分)

[0170] 3. レンズ表面硬度と洗浄開始時間との相関関係の確認

加熱処理による注型重合によって成形されるレンズの表面硬度は、原料液の組成および重合のための加熱処理条件により定まるものであるため、上記の欠陥評価を行ったレンズは、同一の原料液を用いて同一の加熱処理条件下で成形された表面硬度測定用レンズと同じ表面硬度を有する。その表面硬度HRは、表7に示した通りであった。

表10中の項目Dに対してレンズ表面硬度HRをプロットしたグラフを、図7に示す。図7に示すグラフを最小二乗法により線形近似したところ、図7に示す一次関数が得られた。

図8は、表10中の項目Dの対数に対してレンズ表面硬度をプロットしたグラフであり、最小二乗法により線形近似したところ、図8に示す一次関数が得られた。

図7、図8に示す一次関数は、いずれも相関係数の二乗 R^2 が0.9を超えていることから、表面欠陥発生率0%となる洗浄開始時間の最長時間とレン

ズ表面硬度との間には良好な相関関係が成立すること、即ち表面が柔らかいレンズほど早期に洗浄を行うことで表面欠陥のない良品を得ることができること、が確認された。例えば、実製造において、離型から洗浄開始までの時間を、ここで得られた一次関数を用いて算出される時間以内に設定することで、表面欠陥のない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得ることができる。

また、上記の結果から、表面硬度の異なる複数のプラスチックレンズを量産する際には、離型から洗浄開始までの時間を、柔らかいレンズほど短時間に設定することで、表面欠陥のない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを得ることができることも確認できる。加えて、表 10 に示す結果から、方法 D3 にて規定するように、離型から洗浄開始までの時間を、R スケールのロックウェル硬度が 100 超のレンズについては 30 分超、95 以上 100 以下のレンズについては 30 分以内、90 以上 95 未満のレンズについては 20 分以内、90 未満のレンズについては 15 分以内に設定することで、表面欠陥のない高品質な眼鏡用プラスチックレンズを、表面欠陥発生率 20% 以下の高い歩留りで提供できることも確認できる。

[0171] 4. フォトクロミック性能の評価

洗浄後に表面欠陥のないことが確認された各タイプのレンズについて、前述の方法でフォトクロミック性能を評価した。先に示したロックウェル硬度とともに、結果を表 3 に示す。

[0172] [表11]

レンズタイプ	発色濃度 T%max	退色半減期 (F1/2)	表面硬度 HR
タイプ1	15.4	230秒	98
タイプ2	15.2	205秒	94
タイプ3	14.8	195秒	90
タイプ4	13.9	180秒	85
タイプ5	17.7	320秒	115

[0173] 表 11 に示す結果から、表面硬度を下げることでよりフォトクロミック化合物を含有するプラスチックレンズの発色濃度および光応答速度を向上させることが確認できる。

このように表面を柔らかくすることによってフォトクロミック性能を高めたプラスチックレンズは、先に説明したように表面欠陥が顕著に発生する傾向があるが、本発明によれば、離型後に表面硬度に基づき設定した時間内に洗浄処理を施すことにより表面欠陥の発生を防ぐことができる。

[0174] 本発明は、眼鏡レンズの製造分野に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 所定の間隔をもって対向する2つのモールドと、上記間隔を閉塞することにより形成されたキャビティを有する成形型の、上記キャビティへ加熱により重合する重合性成分を含むプラスチックレンズ原料液を注入すること、
 上記プラスチックレンズ原料液の重合反応を行いプラスチックレンズを得ること、および、
 得られたプラスチックレンズを成形型から離型すること、
 を含む眼鏡用プラスチックレンズの製造方法であって、
 前記離型後のプラスチックレンズの表面硬度はRスケールのロックウェル硬度100以下であり、
 前記プラスチックレンズ原料液は、10時間半減期温度60℃未満のラジカル重合開始剤と10時間半減期温度60℃以上のラジカル重合開始剤とを含み、
 前記重合反応を、前記プラスチックレンズ原料液を注入した成形型を90℃未満の低温域で加熱する低温重合段階と、その後に行われる90℃～100℃の範囲の高温域で加熱する高温重合段階と、により行い、かつ、
 前記高温重合段階を、下記式(1)：

$$F \geq -0.4 T_{\text{high}} + 42 \quad \cdots (1)$$

[式(1)中、 T_{high} は高温重合段階における加熱温度(℃)であり、 F は加熱温度 T_{high} における保持時間(時間)である。]

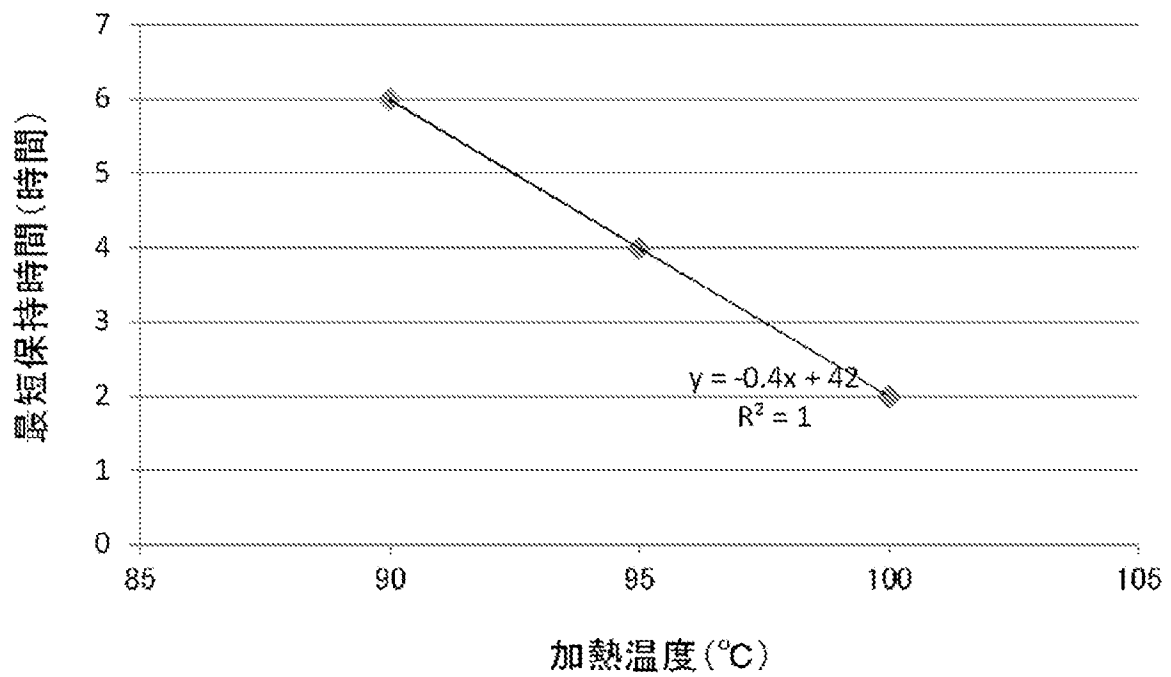
を満たすように行う眼鏡用プラスチックレンズの製造方法。

[請求項2] 前記成形型のキャビティは、一方の面が凸面であり他方の面が凹面であるメニスカス形状であり、
 前記重合反応時に、成形型を水平面に対して凸面側を下側、凹面側を上側にして、水平面に平行な位置を0°として0°以上30°以下の角度に保持することを含む、請求項1に記載の眼鏡用プラスチックレ

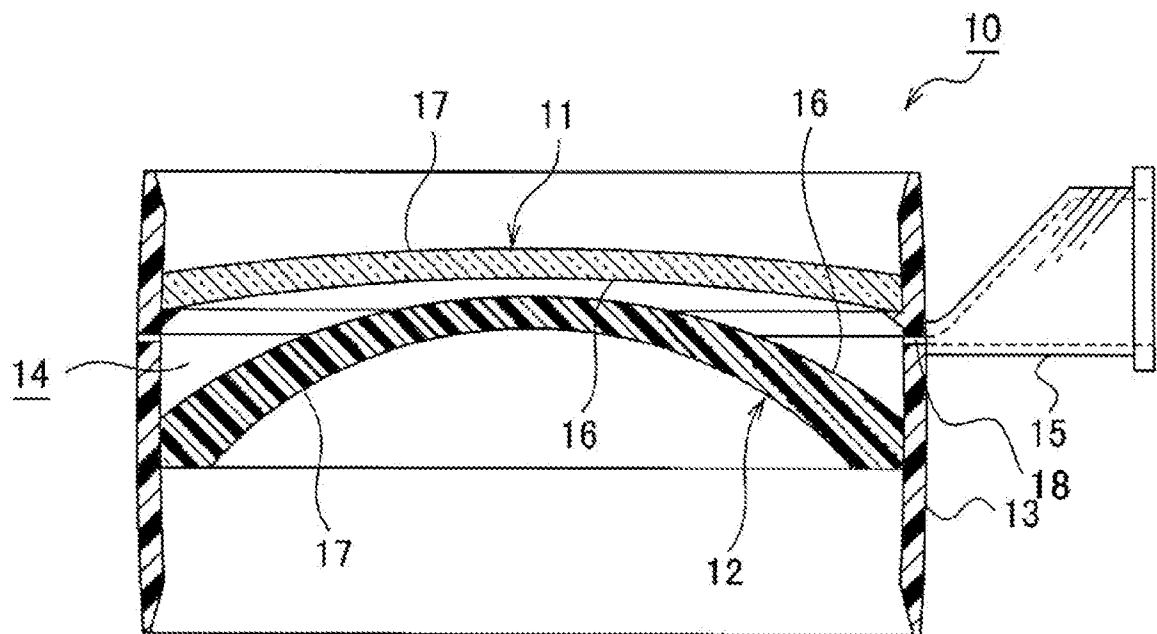
レンズの製造方法。

- [請求項3] 前記注入、重合反応、離型、および離型したプラスチックレンズの後処理を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得ることを含み、
前記後処理は熱処理を含み、かつ、前記熱処理における最高温度を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど低温に設定する、請求項1または2に記載の眼鏡用プラスチックレンズの製造方法。
- [請求項4] 前記注入、重合反応、離型、および離型したプラスチックレンズの後処理を含む製造工程を複数回実施することにより、複数の眼鏡用プラスチックレンズを得ることを含み、
前記離型後であって後工程前のプラスチックレンズを洗浄することを更に含み、かつ離型から洗浄開始までの時間を、離型後の表面硬度が低いプラスチックレンズほど短時間に設定する、請求項1～3のいずれか1項に記載の眼鏡用プラスチックレンズの製造方法。
- [請求項5] 前記プラスチックレンズ原料液としてフォトクロミック化合物を含むプラスチックレンズ原料液を使用することにより、フォトクロミック性を示すプラスチックレンズを得る請求項1～4のいずれか1項に記載の眼鏡用プラスチックレンズの製造方法。
- [請求項6] 10時間半減期温度60℃以上のラジカル重合開始剤の10時間半減期温度は60℃以上80℃以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の眼鏡用プラスチックレンズの製造方法。
- [請求項7] 前記低温重合段階における加熱温度は20℃～50℃の範囲である請求項1～6のいずれか1項に記載の眼鏡用プラスチックレンズの製造方法。

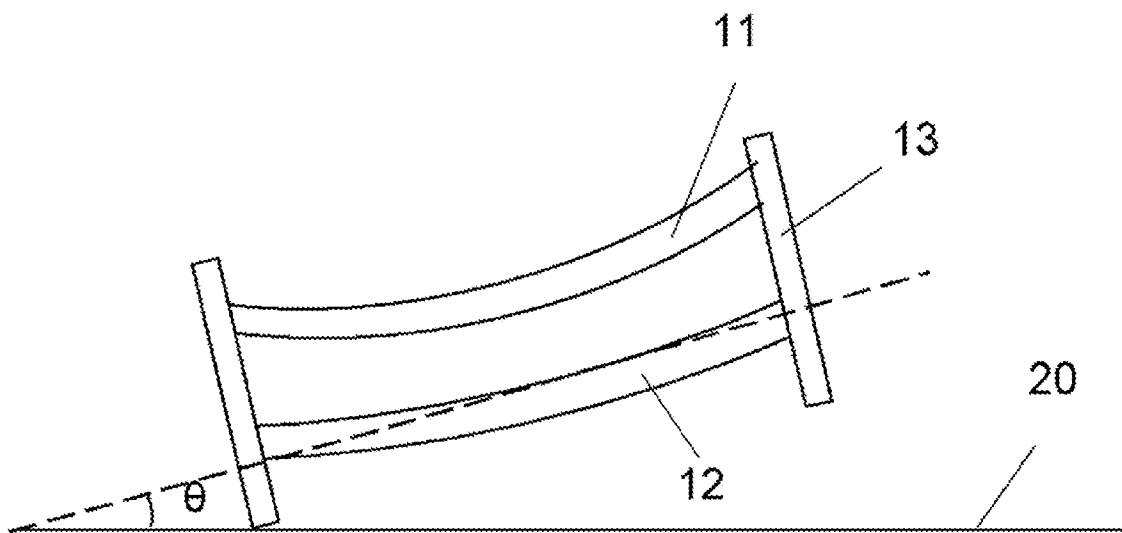
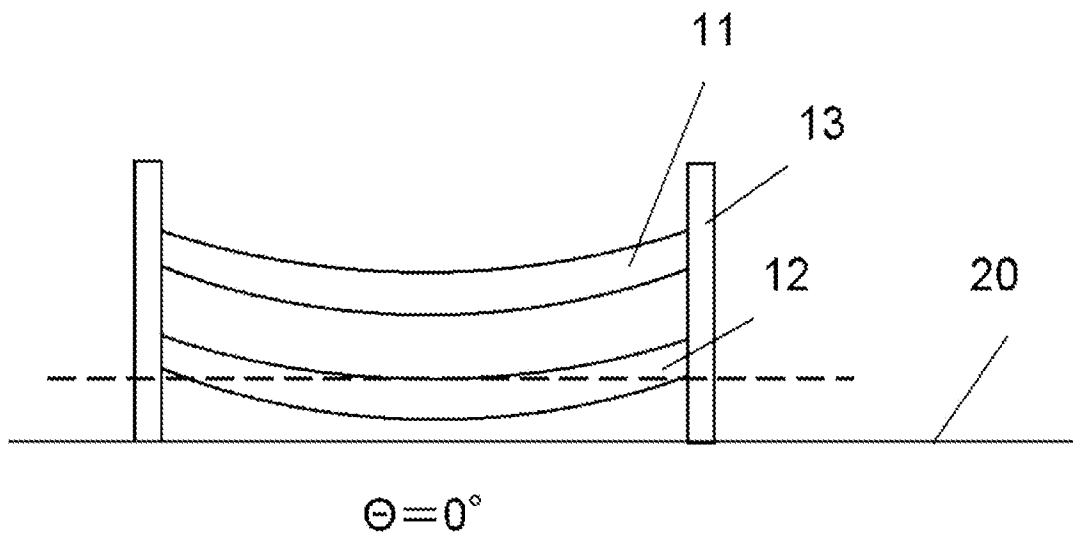
[図1]



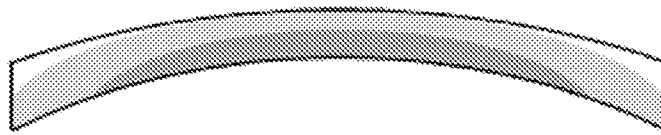
[図2]



[図3]



[図4]



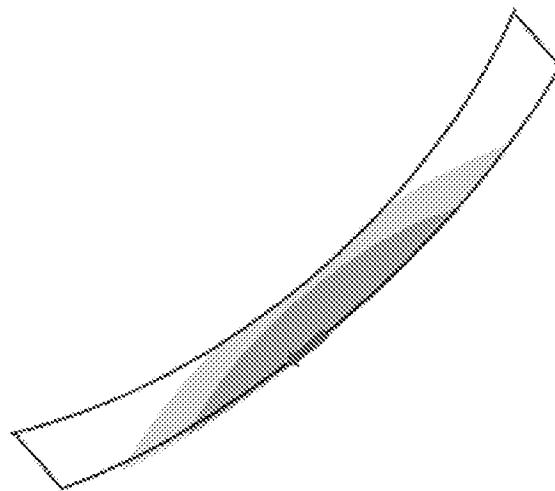
a) キャビティー凹面下向き配置での重合

原料液のゲル化が中央部下方から周辺部上方へ広がるため、凸面側表面付近では中央部から周辺部に至る硬化が凹面側よりも急激に進行し、その結果、凸面側に放射状の強い表面応力が生じる。



b) キャビティー凸面下向き配置での重合

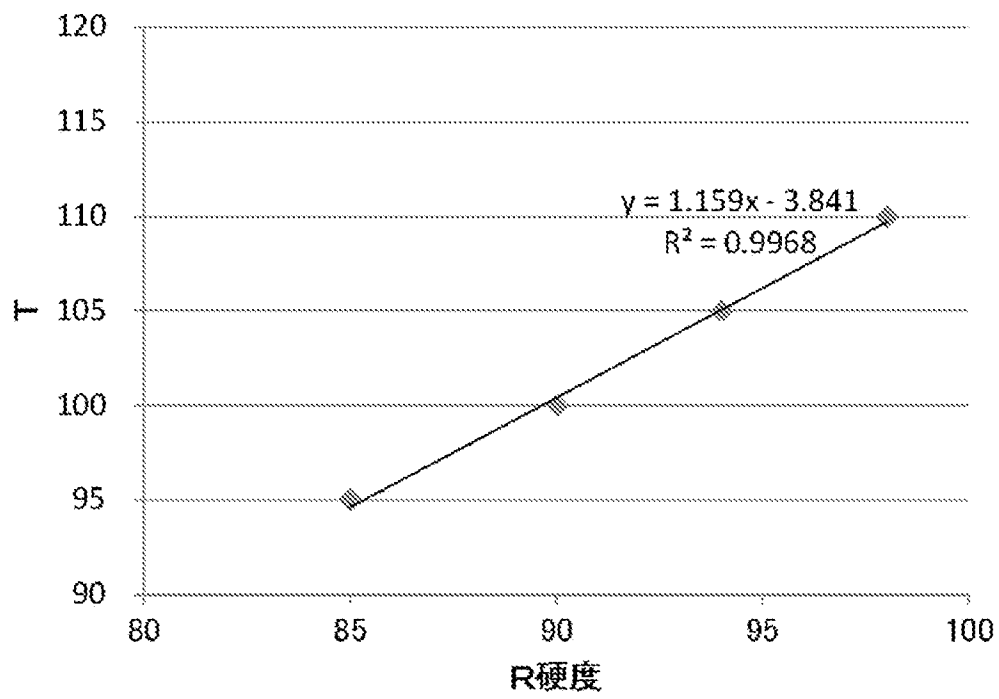
原料液のゲル化が中央部下方から周辺部上方へ広がる場合、凹凸両面の中央部から周辺部に至る硬化はどちらも穏やかに進行し、その結果、どちらの面にも大きな表面応力は生じない。



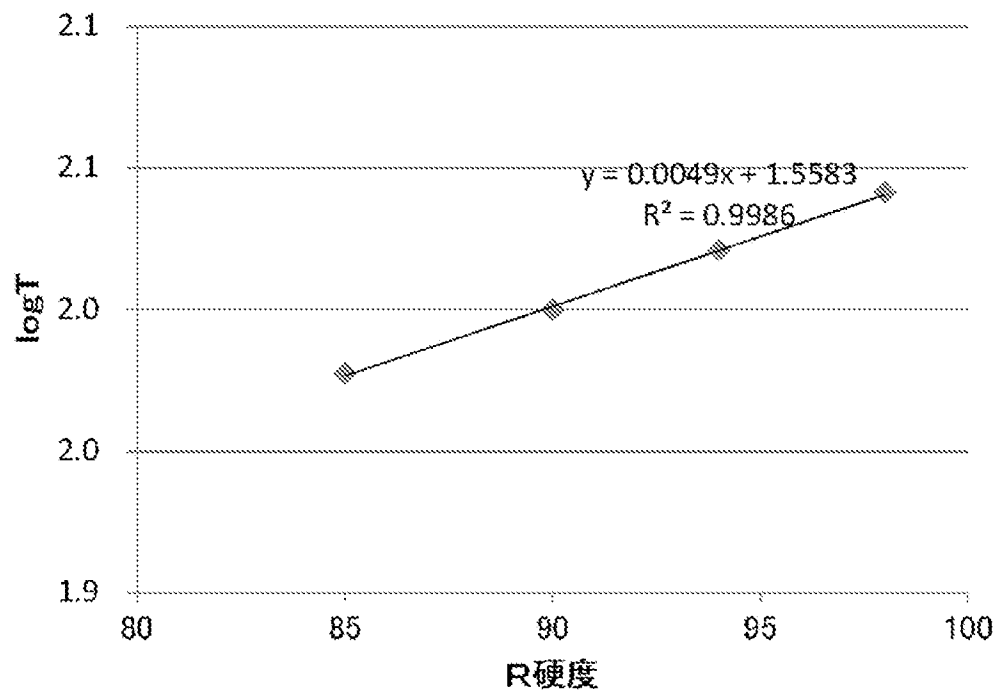
c) キャビティーを傾けた配置での重合

中央付近で生じたゲル体は沈降してから傾斜に沿ってキャビティー内を流動するため、流動方向に沿った表面応力が生じる。

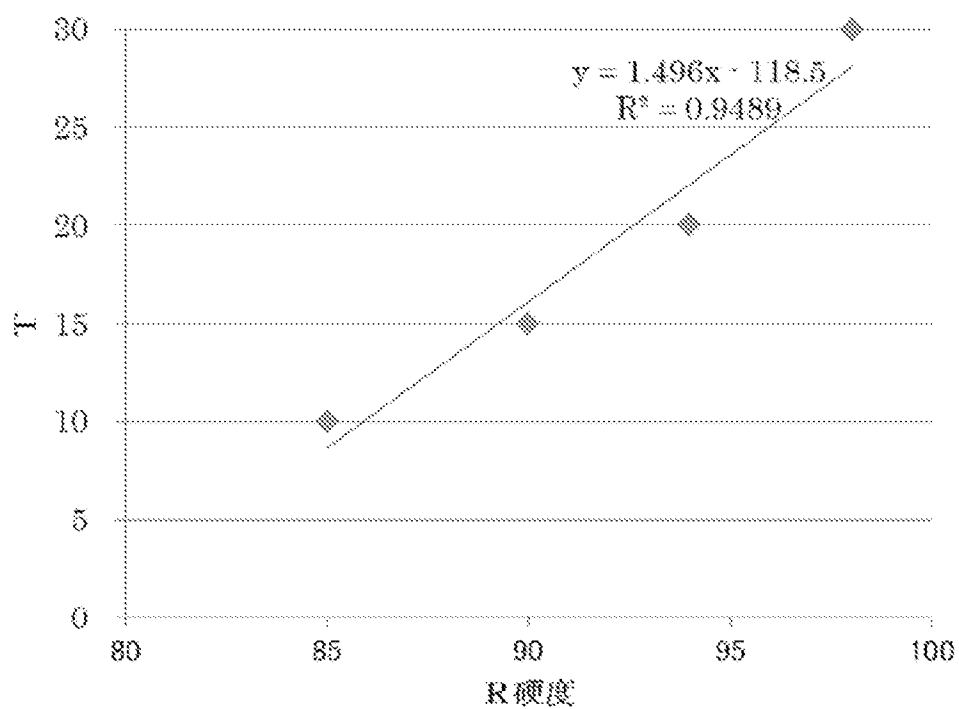
[図5]



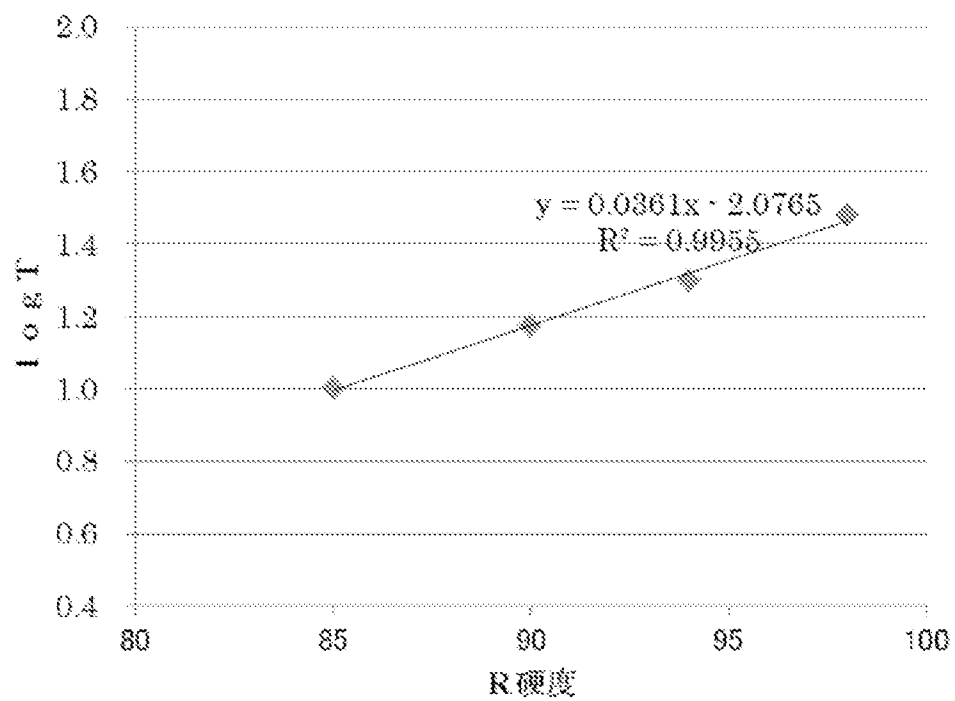
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C39/38(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C39/00-44, B29D11/00, C08F2/00-60, G02C7/02, B29L11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-147609 A (Seiko Epson Corp.), 02 June 1998 (02.06.1998), entire text; particularly, claims; paragraphs [0036] to [0043] (Family: none)	1-7
A	JP 61-144601 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 July 1986 (02.07.1986), entire text; particularly, examples 1, 3 (Family: none)	1-7
A	JP 8-176206 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 July 1996 (09.07.1996), entire text; particularly, claims; example 12 (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June, 2013 (19.06.13)

Date of mailing of the international search report

02 July, 2013 (02.07.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/039853 A1 (Tokuyama Corp.), 13 May 2004 (13.05.2004), entire text & KR 10-2005-0084751 A & CN 1684990 A	1-7
A	JP 8-302336 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 November 1996 (19.11.1996), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2009-019157 A (Tokuyama Corp.), 29 January 2009 (29.01.2009), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B29C39/38(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B29C39/00-44, B29D11/00, C08F2/00-60, G02C7/02, B29L11/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 3 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-147609 A（セイコーエプソン株式会社）1998.06.02, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0036】－【0043】（ファミリーなし）	1－7
A	JP 61-144601 A（三菱レイヨン株式会社）1986.07.02, 文献全体、特に実施例1, 3（ファミリーなし）	1－7
A	JP 8-176206 A（日立化成工業株式会社）1996.07.09, 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例12（ファミリーなし）	1－7
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 1 9 . 0 6 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 0 2 . 0 7 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 大村 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	4 F 3 9 7 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2004/039853 A1 (株式会社トクヤマ) 2004. 05. 13, 文献全体 & KR 10-2005-0084751 A & CN 1684990 A	1 - 7
A	JP 8-302336 A (日立化成工業株式会社) 1996. 11. 19, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2009-019157 A (株式会社トクヤマ) 2009. 01. 29, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 7