

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-510594

(P2005-510594A)

(43) 公表日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 290/06

G02B 1/04

G02C 7/02

F I

C08F 290/06

G02B 1/04

G02C 7/02

テーマコード (参考)

4 J 1 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2003-547475 (P2003-547475)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月26日 (2002.11.26)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月26日 (2004.5.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2002/004050
 (87) 国際公開番号 W02003/046028
 (87) 国際公開日 平成15年6月5日 (2003.6.5)
 (31) 優先権主張番号 01/15273
 (32) 優先日 平成13年11月26日 (2001.11.26)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 594116183
 エシロール アテルナジオナール カンパ
 ニー ジェネラーレ デ オプティック
 ESSILOR INTERNATIONAL
 AL COMPAGNIE GENERA
 LE D' OPTIQUE
 フランス国 F-94227 シャラント
 ン セデックス ルー ド パリ 147
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望穂
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 リシャール ジル
 フランス国 F-94140 アルフォル
 ヴィル リュ ビクトル ユーゴー 44
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐衝撃性有機レンズのためのラジカル重合性組成物

(57) 【要約】

少なくとも2つのラジカル重合性官能基を有するオリゴマーと、ガラス転移温度(T_g)が50 未満であるホモポリマーとを少なくとも有し、重合により、ガラス転移温度(T_g)が50 以下、好ましくは0 以下、さらに好ましくは-50 ~ -10 の範囲である(共)重合体になることができ、該オリゴマーが組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して15%より多く、好ましくは20%以上の割合を占める第1成分Aと、少なくとも1つの水素結合促進基を有する(メタ)アクリルモノマーを少なくとも有し、該(メタ)アクリルモノマーがメタクリルモノマーの場合には、これが組成物中に存在する重合性モノマーおよびオリゴマーの全重量に対して15%以上の割合を占め、該(メタ)アクリル酸モノマーがアクリルモノマーの場合には、これが組成物中に存在する重合性モノマーおよびオリゴマーの全量に対して35%以上の割合を占める第2成分Bと、を含有するラジカル重合性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 2 つのラジカル重合性官能基を有するオリゴマーと、ガラス転移温度 (T_g) が 50 未満であるホモポリマーとを少なくとも有し、

重合により、ガラス転移温度 (T_g) が 50 以下、好ましくは 0 以下、さらに好ましくは -50 ~ -10 の範囲である (共) 重合体になることができ、

該オリゴマーが組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して 15% より多く、好ましくは 20% 以上の割合を占める第 1 成分 A と、

少なくとも 1 つの水素結合促進基を有する (メタ) アクリルモノマーを少なくとも有し

10

、
該 (メタ) アクリルモノマーがメタクリルモノマーの場合には、これが組成物中に存在する重合性モノマーおよびオリゴマーの全重量に対して 15% 以上の割合を占め、

該 (メタ) アクリル酸モノマーがアクリルモノマーの場合には、これが組成物中に存在する重合性モノマーおよびオリゴマーの全重量に対して 35% 以上の割合を占める第 2 成分 B と、

を含有するラジカル重合性組成物。

【請求項 2】

前記第 1 成分 A のオリゴマーが二官能性オリゴマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

20

前記オリゴマーがジ (メタ) アクリレート、好ましくはジメタクリレートであることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記オリゴマーの数平均分子量 M_n が 100 ~ 5000、好ましくは 200 ~ 4000、さらに好ましくは 300 ~ 2000g/mol であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

前記オリゴマーが、ポリ (アルキレン) グリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエトキシビスフェノール A ジメタクリレート、ジチオ (メタ) アクリレート、およびウレタンジ (メタ) アクリレートからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 6】

前記オリゴマーが、ポリ (エチレングリコール) ジメタクリレートおよびポリ (プロピレングリコール) ジメタクリレートからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

前記オリゴマーが、約 530g/mol の数平均分子量を有するポリ (プロピレングリコール) ジメタクリレートであることを特徴とする請求項 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

オリゴマーではないラジカル重合性官能基を少なくとも 1 つ有する共重合体を、付加的に少なくとも 1 つ有することを特徴する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 9】

前記ラジカル重合性官能基が (メタ) アクリレート基であることを特徴とする請求項 8 に記載の組成物。

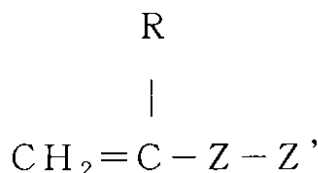
【請求項 10】

前記水素結合促進 (メタ) アクリルモノマーが、単官能基モノマーであることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

前記水素結合促進 (メタ) アクリルモノマーが、次式で示されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 に記載の組成物。

【化 1】



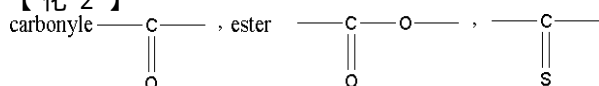
R は H または CH_3 であり、Z は一重共有結合または 2 価の連結基、Z' は水素結合促進基を示す。

【請求項 1 2】

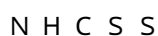
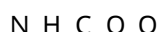
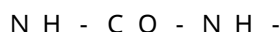
前記 Z が 2 価炭化水素鎖であり、好ましくは、酸素、硫黄および窒素からなる群から選択される 1 つ以上のヘテロ原子、

10

【化 2】



からなる群から選択される 1 つ以上の基、または、



20

から選択される 1 つ以上の 2 価の基が任意に挿入されていることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

前記炭化水素鎖が 1~10、好ましくは 1~6 の炭素原子を含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の組成物。

【請求項 1 4】

前記 Z がポリエーテル、ポリエステル、ポリウレアまたはポリウレタン基であることを特徴とする請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記 Z' が COOH 、 OH 、 $-\text{CONHR}'$ 、 $-\text{NHCONHR}'$ 、 $-\text{NHCOOR}'$ 、 $-\text{NHCOSR}'$ 、 $-\text{NHR}'$ (R' 、 R' 、 R' 、 R' 、 R' は、各々独立に、H、1~10 の炭素原子を有するアルキル基、または 6~10 の炭素原子を有するアリール基を表している) からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 1 6】

前記アルキル基が脂肪族または脂環式基であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記アルキル基が CH_3 であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記 Z' が $-\text{COOH}$ 基であることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 1 9】

前記 R が CH_3 であることを特徴とする請求項 1 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 2 0】

前記水素結合促進 (メタ) アクリルモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、モノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチルサクシネートおよびモノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチルフタレートからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 0 に記載の組成物。

【請求項 2 1】

50

少なくとも1つの熱および/または光化学重合性プライマーの効果的な量を付加的に含有することを特徴とする請求項1～20のいずれかに記載の組成物。

【請求項22】

請求項1～20のいずれかに記載の組成物が、熱および光化学重合してなる生成物。

【請求項23】

100 での弾性率 E' が40MPa以上、好ましくは100MPa以上、さらに好ましくは120MPa以上であることを特徴とする請求項22に記載の生成物。

【請求項24】

光学レンズ、特に完成した、または半完成した眼用レンズであることを特徴とする請求項21～23のいずれかに記載の生成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、耐衝撃性の高い透明なレンズ、特に眼用レンズ (ophthalmic lenses) のための光重合性および/または熱重合性プライマータイプ組成物に関する。

【0002】

優れた耐衝撃性を有する最も知られた有機レンズの1つに、一般的にはPCと呼ぶ、ビスフェノールAポリカーボネートおよびその誘導体がある。熱可塑性物質である前記レンズは、着用者に十分な満足感を与え、そして大量生産用に改良された射出成形機により、経済的なコストで製造することができる。

20

【0003】

これらはいわゆる処方レンズ、すなわち、レンズの装着者の視力に応じた矯正に基づいて生産されるレンズである場合に、あらかじめ射出された半製品のレンズ、つまり、その最終的な外形を既に有する面と、後に適当な器具を用いた研磨処理を受けて形成される面とを有するレンズである。

【0004】

ポリウレタン-ポリ尿素を用いた耐衝撃性物質のレンズは、最近、TRIVEX(R)の商標名で市販されている。そのようなレンズを得るための方法は、米国特許第6,127,505号に開示されている。

【0005】

屈折率を増加させるために硫黄を取り込んだものを除いて、同種の他の化学物質については国際特許出願WO 01/36507、WO 01/36508に開示されている。

30

【0006】

そのような物質は複雑な方法による重縮合によって得られる。

【0007】

欧州特許出願第1,035,142号には、眼用製品 (ophthalmic items) を製造するためのアクリル共重合体の重合反応について開示されている。該重合反応は、架橋剤の存在下で、少なくとも1つのエチレン不飽和カルボン酸重合反応と、少なくとも1つのアリール(メタ)アクリレートモノマーの重合反応とからなる。該架橋剤は、組成物中のモノマーの全重量に対して任意に0.5～15重量%の割合を占める。組成物は、より詳細には、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、アリールメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレートを含み、ジビニル炭化水素とジビニルベンゼンとを含むジビニル化合物も同様である。

40

【0008】

前記特許出願中の例は、エチレングリコールジメタクリレートまたは1,3-ブタンジオールジメタクリレートの架橋剤としての使用についてのみ言及している。

【0009】

ロバートA.スコットとニコラスA.ベッパスとによる論文「PEG含有マルチアクリレー

50

トとアクリル酸との高度に架橋した共重合体のネットワーク構造に対する組成の影響」は、PEG400ジアクリレートを実アクリル酸に対して23.6%含有する光重合性組成物について開示している。

【0010】

従って、高耐衝撃性を有し、熱力学的特性が良好で、吸水性が低く、そして透明な基体、特に、眼用レンズのような光学的製品の製造に利用できる、ラジカル重合性組成物、特に光重合によるラジカル重合性組成物が望ましいであろう。

【0011】

上記技術的課題は、次に示す構成成分A、Bを含有するラジカル重合性組成物に関する本発明により解決される。

10

【0012】

第1成分Aは、少なくとも2つのラジカル重合性官能基を有するオリゴマーと、ガラス転移温度(T_g)が50 未満であるホモポリマーとを少なくとも有する。成分Aは、重合により、ガラス転移温度(T_g)が50 未満、好ましくは0 以下、さらに好ましくは-50 ~ -10 の範囲である重合体になる。成分Aのオリゴマーは、組成物中に存在する重合性成分の全重量の15%を超え、好ましくは20%以上の割合を占める。

【0013】

そして、第2成分Bは、少なくとも1つの水素結合促進基を有する(メタ)アクリルモノマーを少なくとも1つ有する。該(メタ)アクリルモノマーは、メタクリルモノマーの場合には、組成物中に存在する重合性成分の全重量の15%以上の割合を占め、該(メタ)アクリル酸モノマーがアクリルモノマーの場合には、組成物中に存在する重合性成分の全重量の35%以上の割合を占める。

20

【0014】

成分Aのオリゴマーは二官能性化合物であることが好ましい。

【0015】

通常は、成分Aのオリゴマーの数平均分子量は、100~5000であり、200~4000が好ましく、300~2000g/molがさらに好ましい。

【0016】

第1成分Aのオリゴマーは、ポリ(アルキレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエトキシビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ジチオ(メタ)アクリレートオリゴマー、そして、ウレタンジ(メタ)アクリレート、チオウレタンジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリレートポリサルファイドからなる群から選択されるのが好ましい。

30

【0017】

好ましいポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートは、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、およびポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートであり、より具体的には、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートであり、さらに具体的には、ポリプロピレングリコールジメタクリレートである。

【0018】

好ましいジメタクリレートオリゴマーは、クレーパー社から商品番号SR6440Pとして市販されている、約530g/molの数平均分子量を有するポリプロピレングリコールジメタクリレート(PPG400DMA)である。

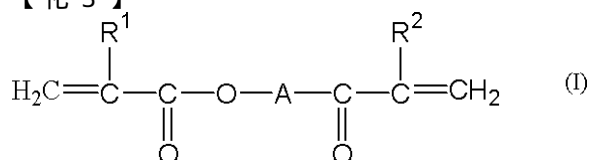
40

【0019】

前記の本発明に適しているポリエチレンジ(メタ)アクリレートオリゴマー、または、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートオリゴマーは、次の式で表すことができる。

【0020】

【化 3】



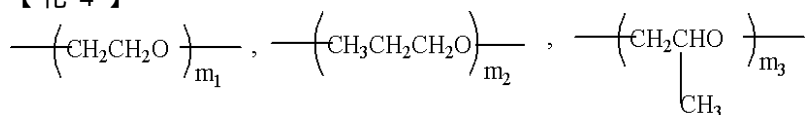
【0021】

R^1 と R^2 は H または CH_3 を示しており、A は次の式で表される 2 価の部位である。

【0022】

10

【化 4】



【0023】

m_1 、 m_2 、 m_3 は各々、4~20 の整数である。

【0024】

(1) で示したいくつかの種類のオリゴマーを混合して使用する場合、平均値は次のように定義できる。

【0025】

20

【数 1】

20

$$\overline{m} = \sum X_m \cdot m$$

$$m = 4$$

【0026】

X_m は、A がその鎖中に m 個のエチレンまたはプロピレングリコールのパターンを有するオリゴマー (1) の、式 (1) で示されるオリゴマーの混合物の全重量に対する重量比である。

30

【0027】

本発明の第 1 成分である A として、既に混合された市販品のオリゴマーを用いる場合、前記 m 値は、次の情報を算出する混合物の HPLC 分析を行うことで容易に得られる。

【0028】

【数 2】

$$X_m = \frac{S_m}{S_{\text{total}}}$$

【0029】

S_m は、2 価の部位 A に含まれる m 個のプロピレングリコールパターンを有するモノマー (1) に相当するピークの面積を表す。そして、 S_{total} は m が 4~20 であるモノマー (1) に相当する全てのピークの面積を表す。

40

【0030】

本発明において、数種のポリマー (1) の混合物は、上記に定義した平均値

【0031】

【数 3】

$$\overline{m}$$

【0032】

が、5~10 の場合に好ましく、6~9 の場合により好ましく使用することができる。

50

【 0 0 3 3 】

しかし、数種のオリゴマー（１）の混合物において、当該平均値が20より高く、好ましくは30～40でも用いることができる。値

【 0 0 3 4 】

【数４】

m

【 0 0 3 5 】

が20よりも高いオリゴマー（１）はもちろん、全てのオリゴマー分画を前述の方法で計算して平均値を得ることができる。市販されている、ある入手可能なオリゴマーは、Aがプロポキシで 10

【 0 0 3 6 】

【数５】

m

【 0 0 3 7 】

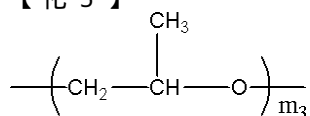
が32である。

【 0 0 3 8 】

さらに好ましくは、前記モノマー（１）は分岐構造、すなわち、次に示される２価の部位Aを有する。 20

【 0 0 3 9 】

【化５】



【 0 0 4 0 】

m₃は上記と同様の意味である。

【 0 0 4 1 】

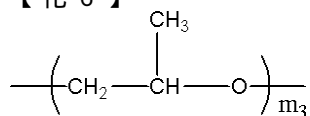
前記モノマー（１）は、クレーパー社からSR6440PおよびCD6440Pの商品番号で販売されているものや、新中村化学工業社から9PGの商品番号で販売されているものや、UCB社からPPG400の商品番号で販売されているものを商業的に入手可能である。 30

【 0 0 4 2 】

SR6440Pは数種のモノマー（１）を混合したもので、主要パターンは次の通りである。

【 0 0 4 3 】

【化６】



【 0 0 4 4 】

m₃は3～10の整数であり、次の質量比である。 40

【 0 0 4 5 】

【表 1】

$m_3 = 3$	2%
$m_3 = 4$	8%
$m_3 = 5$	14%
$m_3 = 6$	20%
$m_3 = 7$	27%
$m_3 = 8$	19%
$m_3 = 9$	9%
$m_3 = 10$	1%

10

【0046】

平均値

【0047】

【数 6】

20

 $\overline{m_3}$

【0048】

は6.6である。

【0049】

本発明の組成物の成分Aに適している他のジ(メタ)アクリレートオリゴマーの種類は、平均値で10~80のアルコキシパターンを有するポリアルコキシ(好ましくはエトキシまたはプロポキシ)ビスフェノールAジメタクリレートを含む。

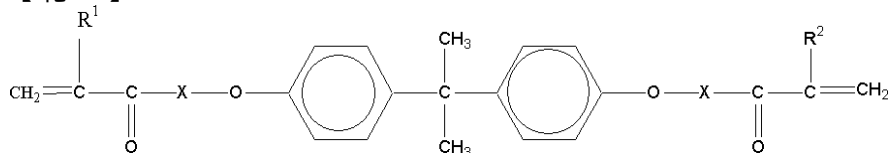
【0050】

前記ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート化合物は、次式(II)のように表される

30

【0051】

【化 7】



【0052】

R^1 と R^2 は、各々独立に、Hまたは CH_3 を表す。また、Xは $-(CH_2-CH_2-O)-$ 、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)-$ または $-(CH_2-CH(CH_3)-O)-$ を表しており、好ましくは $-(CH_2-CH_2-O)-$ である。さらに $n_1 + n_2$ の平均値は10~50であり、好ましくは10~40である。

40

【0053】

前記式で示した化合物は、好ましくは、 $R^1 = R^2 = CH_3$ 、 $X = -(CH_2-CH_2-O)-$ 、そして $n_1 + n_2 = 10$ または $n_1 + n_2 = 30$ である。

【0054】

好ましいエトキシビスフェノールAジ(メタ)アクリレートオリゴマーには、30個のエトキシパターンを有するビスフェノールAジメタクリレート(BPA30EODMA)がある。これには新中村化学工業社から商品名BPE-1300Nで販売されているものや、クレーバレー社から商品名SR9036で販売されているものがある。その他には、32個のプロポキシパターンを

50

有するビスフェノール A ジメタクリレートや、32個のプロポキシパターンを有するビスフェノール A ジアクリレートや、16個のプロポキシパターンを有するビスフェノール A ジアクリレートがある。

【0055】

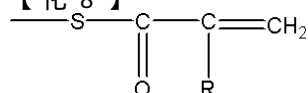
最も好ましいビスフェノール A オリゴマーはBPA30EODMAである。

【0056】

本発明の組成物の成分 A のオリゴマーは、ジ(チオ(メタ)アクリレート)、すなわち、次式で示される官能基を2つ有するオリゴマー化合物とすることもできる。

【0057】

【化8】



10

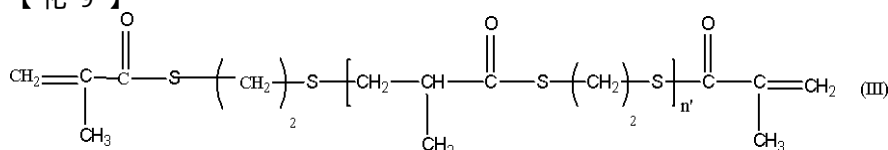
【0058】

R は H または CH_3 である。

より具体的には、ジチオメタクリレートは次の式で表される。

【0059】

【化9】



20

【0060】

n' は1~10の整数であり、または、このようなジチオメタクリレートの混合物でもある。

【0061】

成分 A のオリゴマーは、ウレタンジ(メタ)アクリレートでもよい。特に、クレーバレー社からCN934,935,965,963,966,967,981の商品名で販売されており、またUCB社からはEBECRYL230,244,245,270,284,285,4830,4835,8800の商品名で販売されている脂肪族ウレタンジアクリレート、および、クレーバレー社からCN970,972,973,976の商品名で販売されており、UCB社からはEBECRYL210,215,4244の商品名で販売されている芳香族ウレタンジアクリレートである。

30

【0062】

成分 A のオリゴマーがウレタンジ(メタ)アクリレートの場合、成分 B は高比率で使用するのが好ましい(組成物中の重合性成分に対して40重量%以上)。

【0063】

本発明の組成物中の成分 A は、付加的に、少なくとも1つの共重合用単量体を含むことができる。その共重合用単量体はオリゴマーではなく、少なくとも1つのラジカル重合性官能基、好ましくは2つのラジカル重合性官能基を有する。

【0064】

成分 A の好ましい共重合用単量体は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレートのようなアルキル(メタ)アクリレート；シクロエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチル(メタ)アクリレートのようなシクロアルキル(メタ)アクリレート；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートのようなアリール(メタ)アクリレート；ナフチル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシブチル(メタ)アクリレートのようなフェノキシアルキル(メタ)アクリレート；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)アクリレートのようなアルキレングリコールジメタクリレートのようなモノまたはジ(メタ)アクリレート共重合用単量体である。

40

【0065】

50

他の共重合用単量体は、アリルまたはポリアリル化合物と同様に、ジビニルベンゼンのような、ビニルまたはポリビニル化合物を含むものである。

【0066】

しかしながら、前記共重合体用単量体を選択すれば、第1成分Aは重合により、50以下のガラス転移温度(T_g)を有する重合体または共重合体となるであろう。

【0067】

第2成分Bは単官能化合物であることが好ましく、次式で表される化合物であるのがさらに好ましい。

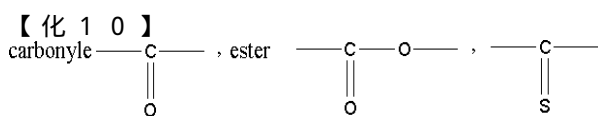


RはHまたは CH_3 であり、Zは一重共有結合もしくは連結基(spacer group)である。

【0068】

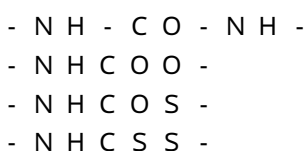
Zは2価炭化水素鎖であるのが好ましく、好ましくは、酸素、硫黄および窒素からなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子、

【0069】



【0070】

からなる群から選択される少なくとも1つ以上の基、または、



から選択される1つ以上の2価の基が、任意に挿入されている。

【0071】

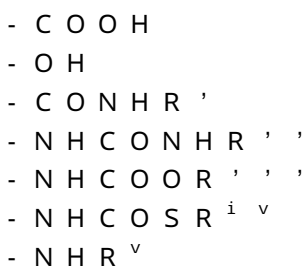
さらに好ましくは、炭化水素鎖は、短く、1~10の炭素原子、さらに好ましくは1~6の炭素原子を含む。

【0072】

例えば、連結基Zはポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリウレア、ポリチオウレタン基である。

【0073】

Z'は1価の短い鎖であり、好ましくは1~10の炭素原子、さらに好ましくは1~6の炭素原子を含み、次の群から選択される水素結合促進基を少なくとも1つ含有する。



R'、R''、R'''、R^{iv}、R^vは、各々独立に、H、1~10の炭素原子を有するアルキル、または6~10の炭素原子を有するアリールを表している。

【0074】

アルキル基は、それ自身、脂肪族または脂環式であってもよい。

【0075】

好ましくは、アルキル基は CH_3 である。

【0076】

好ましくは、Z'はCOOH、OHおよびCONHR'基からなる群から選ばれる水素結合促進基であり、さらに好ましくはCOOH基である。

10

20

30

40

50

【0077】

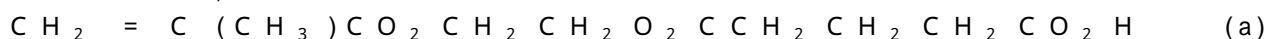
好ましくは、Rは CH_3 である。

【0078】

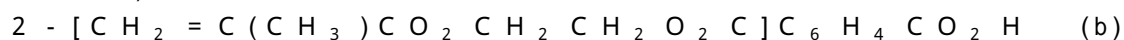
式IVで表される化合物中の水素結合促進基は、それ自体が、カルボニル官能基および/または第三級アミン官能基であってもよい。その場合、これらの2つの官能基は、上記のZ'、および水素結合を形成するX-Hタイプ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}, \dots$)の極性結合の全てと相互作用する。従って、このカルボニル官能基と第三級アミン官能基とは、上記水素結合促進基の補体として用いられる。

【0079】

好ましい水素結合前駆体基を有する単官能基モノマーは、メタクリル酸(AMA)、アクリル酸(AA)、次の式で表される、モノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチルサクシネート(MAサクシネート)のような、2価カルボン酸の(メタ)アクリルモノエステル、



および、次の式で表されるモノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチルフタレート(MAフタレート)である。



【0080】

成分Bは、メタクリル酸であるのが好ましい。

【0081】

成分AとBとは、メタクリル化合物のみであるのが、さらに好ましい。

【0082】

本発明の組成物は、重合性プライミングシステムも有している。この重合性プライミングシステムは1つ以上の、熱もしくは光化学重合性プライマーを含有しうる。そのようなプライマーは当該技術分野では広く知られており、従来のプライマーのいずれをも用いることができる。本発明に有用な熱重合性プライマーは、過酸化ベンゾイル、シクロヘキシルペルオキシジカーボネート、イソプロピルペルオキシジカーボネートのような過酸化物が挙げられる。

【0083】

前記光プライマーとして、特に、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィン酸化物、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、およびアルキルベンゾイルエーテルが挙げられる。

【0084】

一般的には、プライマーは、前記組成物に含まれる重合性モノマーの全重量に対して、0.01~5重量%の割合で使用される。

【0085】

光学レンズまたは眼用製品、特に眼用レンズの成形に用いられている添加剤を、本発明の重合性組成物は、従来の比率で含有することができる。添加剤としては、離型剤、抑制剤、染料、紫外線吸収剤、香料、脱臭剤、酸化防止剤、黄ばみ防止剤、フォトクロミック化合物が挙げられる。

【0086】

水素結合促進成分Bを用いれば、成分Aによって形成された極めて柔軟な網状組織を、過度な高架橋密度により最終製品の耐衝撃性を悪化させることなく、硬くすることができる利点がある。従って、本発明の重合物質は、要求される熱機械特性、すなわち、レンズの使用温度である25℃、および、眼鏡の製造におけるいくつかの工程および次のプロセス(着色、研磨)において達する温度である100℃において、優れた剛性を有する。本発明の組成物から得られる上記のような物質は、100℃での弾性係数(E')が40MPa以上であり、好ましくは100MPa以上であり、さらに好ましくは120MPa以上であり、最も好ましくは150MPa以上である。

【0087】

好ましくは、本発明の組成物は光重合性組成物である。そして、好ましくは、本発明の

10

20

30

40

50

組成物の重合により得られる物質は、従来の成形法、好ましくは、光重合により得られる有機レンズである。

【0088】

上記のように、このレンズは半分完成したものであり、すなわち、1つの面は既に最終外形とされている。しかし、明らかに、この方法は完成レンズ、すなわち、成形工程の最終段階で要求される両光学面を有するレンズの製造に同様に適用することができる。

【0089】

それゆえ、完成レンズは、従来の光重合装置を用いた光重合により最短の時間で得ることができ、縮合重合の場合よりも格段に容易に実施し、制御することができる。

【0090】

得られる完成品のレンズは、優れた耐衝撃性を有しており、かつ、水分吸収性が極めて低い。

【0091】

以下の例で本発明を説明する。これらの実施例において、他の表示がされてない限り、全ての百分率および部は重量で示されている。

【0092】

実施例 1

60gのBPA30EODMAと40gのメタクリル酸とを室温で混合する。混合後、0.1gのCGI 819(R)（日本チバガイギー社のホスフィン酸化物光プライマー）を添加する。この組成物は曇りガラスのピン内で光を調整し、室内で得られる。

【0093】

このようにして得られた組成物を、モールド中の、あらかじめソーダで洗浄した2つの無機ガラス部の中に注入する。これはパルニエ粘着テープにより2mmの間隔を有するように平行に組み合わせられる。

【0094】

成形は次のように行う。

殺菌したシリンジ（20ml）で組成物を取り出す。

粘着テープを部分的に剥し、開口部を形成する。

シリンジの先を開口部の中に差し込む。

組成物をモールド中に注入する。

モールドの開口部を閉じるために、粘着テープを元に戻す。

【0095】

ついで、充填されたモールドを、2つの紫外線主要ランプ（水銀ランプ）を有する光化学重合用オープンに入れる。この2つのランプはモールドの2つの部分から等距離で、両側に配置されている。モールドは各々のランプから、約40ミリワットで、30秒照射される。

【0096】

赤外線照射測定により、（メタ）アクリルの二重結合の転化は、UV照射時間を関数としていることがわかる。30秒の照射の後、転化は完了する。

【0097】

重合の後、粘着テープを取り除く。そしてレンズは外されて、アーク灯を用いて検査する。

【0098】

最後の120 のアニール処理は、重合を完了させ、得られる基体に残留している拘束力を解放する。

【0099】

結果を下の表1に示す。

【0100】

比較例 C 1 と実施例 2 ~ 4

実施例 1 が、メタクリル酸とBPA 30EODMAの比率を変化させて繰り返されている。初期

10

20

30

40

50

成分と結果物の成分比率は、以下の表 1 に示されている。

比較例 C 1 は、重合性モノマーとしてBPA 30EODMAを含んでいる。

【 0 1 0 1 】

【表 2】

表 1

重合性組成物 (液体)	C1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
BPA 30EODMA (%)	100	60	50	45	70
AMA (%)	0	40	50	55	30
離型剤 ¹ (%)	0	0	0.1	0.1	0.1
UV 吸収剤 ² (%)	0	0	0.07	0	0
光重合性プライマー ³ (%)	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%
n_D (25° C)	1.491	1.470	1.464	1.460	1.456
比重	--	--	1.08	1.06	--
重合物 (固体)					
n_c (25° C)	--	1.516	1.518	1.515	1.517
v_c (25° C)	--	48	49	55	53
比重	1.16	1.23	1.25	1.25	1.26
E' at 25° C (MPa)	--	1,600	3,560	4,000	4,500
E' at 100° C (MPa)	--	140	1,300	1,600	2,200
Tg (° C)	-30	40	--	160	>160

10

20

30

【 0 1 0 2 】

1. ZELECUN (デュポン社製潤滑剤)

2. UV5411 (2-(2-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール:AMERICAN C YANAMID 社製)

3. CGI 819(R) (日本チバガイギー社製)

(離型剤、UV吸収剤および光重合性プライマーの量は、AおよびB成分の重量の100部に対する%で示されている。)

40

【 0 1 0 3 】

最初の分子であるBPA 30EODMA (新中村化学工業社製 BPE-1300N) は、二官能化合物であり、そのホモポリマーは極めて柔軟である (示差走査熱分析測定による $T_g = -30$)。

【 0 1 0 4 】

ネットワークの強化は、メタクリル酸の導入によるE' (25)、E' (100)および T_g の値の増加により説明される。

メタクリル酸が50%である場合、 T_g は150 よりも高くなるが、これは特にアクリル熱硬化ネットワークにより特に高くなる。

【 0 1 0 5 】

50

固体物質の比重は比較的高いが、これは水素結合型の相互作用の強度を説明する。

【0106】

この系へのメタクリル酸の導入は、ネットワークの水分吸収率を制限する。しかしながら、高極性の酸性官能基の高い割合での導入は、結果として親水性を増加させる。そのような挙動は、酸性結合が重合ネットワークの内部で強く相互作用し、もはや系外からの水分子との相互作用に利用されえないことを示す。

【0107】

比較例 C 2 と実施例 5

実施例 1 と同じ手順を用いているが、BPA30EODMAオリゴマーの代わりにウレタンジアクリレートオリゴマーであるクレーパー社製の CN965 を用いている。比較例としては、アクリル酸がない場合に、前記ウレタンジアクリレートが重合された。この組成と結果を以下の表 2 に示す。

10

【0108】

【表 3】

表 2

重合性組成物 (液体)	C2	実施例5
ウレタンアクリレート (CN 965)	100	60
AA	0	40
離型剤	0	0.5
UV 吸収剤	0	0
光重合性プライマー	0.1	0.1
重合物 (固体)		
n_e (25° C)	1.4922	1.5031
v_e (25° C)	55.2	54.5
比重	---	1.23
E' at 25° C (MPa)	--	1500
E' at 100° C (MPa)	--	180
T_g (° C)	-30	125

20

30

【0109】

比較例 C 3 と実施例 6, 7 および 8

実施例 1 が BPA30EODMA を PPG400 DMA として、比率を種々変化させて繰り返される。その組成と結果を以下の表 3 に示す。

40

【0110】

【表 4】

表 3

重合性組成物 (液体)	C3	実施例 6	実施例 7	実施例 8
PPG400DMA (%)	100	80	70	40
AMA (%)	--	20	30	60
離型剤 (%)	0	0	0	0.1
UV 吸収剤 (%)	0	0	0	0
光重合性プライマー ³ (%)	0.1	0.1	0.1	0.1
n_D (25° C)	1.450	1.44	1.45	1.45
比重	1.01	1.01	1.01	1.02
重合物 (固体)				
n_e (25° C)	1.48	1.492	1.494	--
v_e (25° C)	45	57	55	--
E' at 25° C (MPa)	--	1,930	--	--
E' at 100° C (MPa)	--	210	--	--
水分吸収率 at 25° C	0.15	0.13	--	0.13
T_g	20	107	--	--

10

20

30

【0111】

この結果は、メタクリル酸による硬化はメタクリル酸の比率が低い場合 (20%) にも起き、一方、プロポキシ基が存在する場合は極めて低い水分吸収率とすることができる。

【0112】

比較例 C 4 と実施例 9 ~ 11

先ほど実施されたものと同様な手順で実行されるが、A 成分には BPA30EODMA と PPG400DM Aオリゴマーとの混合物を用いる。

【0113】

この組成と結果を以下の表 4 に示す。

40

【0114】

【表 6】

表 5

重合性組成物 (液体)	C5	実施例 12	実施例 13
ジチオメタクリレート W (%)	50	40	30
BPA 30EODMA (%)	50	40	30
AMA	--	20	40
離型剤 (%)	0	0	0
UV 吸収剤 (%)	0	0	0
光重合性プライマー (%)	0.1	0.1	0.1
n_D (25° C)	1.528	1.508	1.490
比重	1.16	1.13	1.10
重合物 (固体)			
n_e (25° C)	1.555	1.553	1.542
v_e (25° C)	42	44	48
E' at 25° C (MPa)	--	916	3,840
E' at 100° C (MPa)	--	85	1,140
T_g (° C)	< 20	70	157

10

20

30

【0119】

メタクリル酸による硬化は、全てのケースに有効である。

【0120】

実施例 14

以上の例が、成分 A に、BPA30EODMAと、ALDRICH社製のモノ-2-(メタクリロイルオキシ)エチルフタレート (MAフタレート) との混合物を用いて反復される。

この組成物中の成分の比率と結果とを表 6 に示す。

【0121】

【表 7】

表 6

重合性組成物 (液体)	実施例13
BPA 30EODMA (%)	25
MA フタレート (%)	25
AMA (%)	50
離型剤 (%)	0.1
UV 吸収剤 (%)	0
光重合性プライマー (%)	0.1
n_D (25° C)	1.4698
比重	1.09
重合物 (固体)	
n_e (25° C)	1.5218
ν_e (25° C)	44.4
E' at 25° C (MPa)	2,070
E' at 100° C (Mpa)	130
T_g (° C)	155
水分吸収率 at 25° C/ 30 minutes (%)	1

10

20

30

【0122】

実施例 15

上述と同様な手順で、実施例 2 の組成物から視度 - 2 の球形レンズが製造された。

【0123】

そして、このレンズで、ボールを落下させる高さを増加させ、エネルギーを増加させた耐衝撃性試験を行った（壊れるまで落下させる高さを増加させた）。

【0124】

結果を以下の表 7 に示す。

【表 8】

表 7

	BPA30EODMA +50% AMA (実 施例2)
テストレンズ中央厚さ平均値	1.1
520 g (ボール) 質量により破壊されるレン ズの数	6
破壊エネルギー平均値	>5,800 mJ

10

【0 1 2 5】

この結果は、本発明の組成物により耐衝撃性に優れたものが得られることを示している。

【0 1 2 6】

20

比較例 C 6

特許出願 WO 01/09205 の実施例 2 が、視度 - 2 の球体レンズを製造するために反復される。

【0 1 2 7】

【表 9】

重合性組成物	質量 %
SR 6440 P	52
* PLEX 6661-0	33
SR 423 A (イソボルニルメタクリレート：クレーパー 社製)	15

30

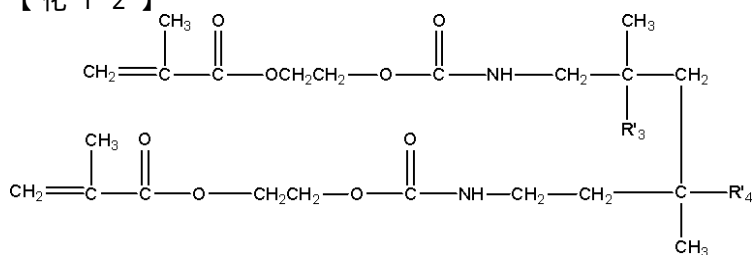
【0 1 2 8】

* PLEX 6661-0 : クレーパレー社製、次式で示される：

【0 1 2 9】

【化 1 2】

40



【0 1 3 0】

R' ₃ と R' ₄ は、独立に、H または CH₃ を示している。

【0 1 3 1】

50

得られるレンズは、視度 - 2、中央の厚さが1.1mmであり、実施例 1 5 と同様の方法を用いる耐衝撃性試験に供される。

実験結果

【 0 1 3 2 】

【表 1 0 】

520 g (ボール) 質量により破壊されるレンズの 数	31
破壊エネルギー平均値	3,300 mJ

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel Application No
PCT/FR 02/04050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F290/06 C08F220/12 C08F220/30 G02B1/04		
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) IPC 7 C08F G02B A61L C08L C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 713 433 A (GAGLIARDI CLAUDIO ET AL) 15 December 1987 (1987-12-15) * revendications 1, 5-8, particulièrement "methyl methacrylate" ; abrégé * column 3, line 29-42 ---	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
X	WO 01 09205 A (ESSILOR INT ;PRIMEL ODILE (FR); RICHARD GILLES (FR); YEAN LEANIRIT) 8 February 2001 (2001-02-08) * revendications ; page 4, ligne 28 - page 17, ligne 15 ; exemples * --- -/--	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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		Date of mailing of the international search report
8 April 2003		17/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/FR 02/04050

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 02574 A (ESSILOR INT ; CANO JEAN PAUL (FR); WIDAWSKI GILLES (FR); MAGNE JEAN) 21 January 1999 (1999-01-21) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 10, ligne 10 ; exemples *	1-24
X	FR 2 765 583 A (ESSILOR INT) 8 January 1999 (1999-01-08) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 9, ligne 25 ; exemples *	1-24
X	EP 1 035 142 A (NIDEK KK) 13 September 2000 (2000-09-13) cited in the application	1-13, 15-24
Y	* revendication 1 ; page 5, ligne 6-14 ; page 4, ligne 32-35, 53-55 ; page 4, ligne 16-18 ; exemples 1-9 : table 1 ; revendications 8-20, 1-7 ; page 2, ligne 50 - page 3, ligne 52 * page 4, ligne 20, 21	14
X	EP 0 745 621 A (ESSILOR INT) 4 December 1996 (1996-12-04) * revendications 1-19 ; page 5, ligne 11 - page 6, ligne 9 * abstract	1-5, 8-13, 21-24
X	EP 0 453 149 A (PILKINGTON VISIONCARE INC) 23 October 1991 (1991-10-23) page 2, ligne 41-43 ; claims 1-21	1-24
X	EP 0 114 080 A (ENICHIMICA SPA) 25 July 1984 (1984-07-25) * revendications 1,7-11, particulièrement "methyl methacrylate" * page 7, ligne 4 -page 8, ligne 27	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
X	EP 0 241 997 A (ENICHEM SINTESI) 21 October 1987 (1987-10-21) * revendications 1,5-8 ; page 4, ligne 7-28 *	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
Y	US 5 880 171 A (BAE YOUNG C ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) * abrégé ; revendications 1-5,18 ; exemples * column 5, ligne 55-65	14
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte al Application No
PCT/FR 02/04050

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 076 742 A (BERLIN ALFRED ANISIMOVICH ET AL) 28 February 1978 (1978-02-28) * revendications 1-4 * column 1, line 5 -column 8, line 38 -----	1-24
A	US 5 380 901 A (ANTONUCCI JOSEPH M ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10) abstract; claims 1,4 -----	1-24
A	WO 98 36006 A (ESSILOR INT ;CALDERADA ISABELLE (FR); SUNSOFT CORP (US)) 20 August 1998 (1998-08-20) abstract; claims 1-11 -----	1-24
A	US 5 807 906 A (BONVALLOT DOMINIQUE ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) abstract; claims 5-8 -----	1-24
A	US 4 534 888 A (COBBLEDICK DAVID S ET AL) 13 August 1985 (1985-08-13) column 1, line 55-62; claims 1-9 -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04050

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4713433	A	15-12-1987	IN 172504 A1	04-09-1993
			IT 1190320 B	16-02-1988
			AU 593900 B2	22-02-1990
			AU 7138487 A	22-10-1987
			CA 1279432 A1	22-01-1991
			EP 0241997 A2	21-10-1987
			IE 59914 B1	20-04-1994
			JP 8022895 B	06-03-1996
			JP 62256811 A	09-11-1987
			AT 62259 T	15-04-1991
			BR 8702192 A	17-02-1988
			DE 3768998 D1	08-05-1991
			GR 3001840 T3	23-11-1992
			IN 169366 A1	05-10-1991
			KR 9007767 B1	19-10-1990
			MX 169473 B	07-07-1993
			PT 84707 A , B	01-05-1987
WO 0109205	A	08-02-2001	FR 2797264 A1	09-02-2001
			AU 6847200 A	19-02-2001
			EP 1129118 A1	05-09-2001
			WO 0109205 A1	08-02-2001
			JP 2003506499 T	18-02-2003
			US 2002061993 A1	23-05-2002
WO 9902574	A	21-01-1999	FR 2765583 A1	08-01-1999
			FR 2765584 A1	08-01-1999
			AU 731071 B2	22-03-2001
			AU 8446098 A	08-02-1999
			DE 69809698 D1	09-01-2003
			EP 0925315 A1	30-06-1999
			WO 9902574 A1	21-01-1999
			JP 2001500566 T	16-01-2001
			US 2002107350 A1	08-08-2002
FR 2765583	A	08-01-1999	FR 2765583 A1	08-01-1999
			AU 731071 B2	22-03-2001
			AU 8446098 A	08-02-1999
			DE 69809698 D1	09-01-2003
			EP 0925315 A1	30-06-1999
			FR 2765584 A1	08-01-1999
			WO 9902574 A1	21-01-1999
			JP 2001500566 T	16-01-2001
			US 2002107350 A1	08-08-2002
EP 1035142	A	13-09-2000	EP 1035142 A1	13-09-2000
			JP 2000297123 A	24-10-2000
			US 2002151667 A1	17-10-2002
EP 0745621	A	04-12-1996	FR 2734828 A1	06-12-1996
			AU 705542 B2	27-05-1999
			AU 5456396 A	12-12-1996
			DE 69600238 D1	20-05-1998
			DE 69600238 T2	03-12-1998
			EP 0745621 A1	04-12-1996
			ES 2118008 T3	01-09-1998
			JP 9025321 A	28-01-1997
			US 6184323 B1	06-02-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/04050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0453149 A	23-10-1991	AU 641750 B2	30-09-1993
		AU 7516091 A	24-10-1991
		DE 69108086 D1	20-04-1995
		DE 69108086 T2	19-10-1995
		EP 0453149 A2	23-10-1991
		HK 103195 A	07-07-1995
		JP 3030115 B2	10-04-2000
		JP 4227617 A	17-08-1992
		US 5373033 A	13-12-1994
EP 0114080 A	25-07-1984	IT 1160172 B	04-03-1987
		AT 33255 T	15-04-1988
		CA 1217299 A1	27-01-1987
		DE 3470164 D1	05-05-1988
		DK 8284 A	14-07-1984
		EP 0114080 A1	25-07-1984
		ES 8506768 A1	16-11-1985
		FI 840115 A ,B,	14-07-1984
		GR 79457 A1	30-10-1984
		IE 56546 B1	28-08-1991
		JP 1761191 C	20-05-1993
		JP 4040366 B	02-07-1992
		JP 59140214 A	11-08-1984
		NO 840085 A ,B,	16-07-1984
		PT 77960 A ,B	01-02-1984
		US 4521577 A	04-06-1985
EP 0241997 A	21-10-1987	IN 172504 A1	04-09-1993
		IT 1190320 B	16-02-1988
		AU 593900 B2	22-02-1990
		AU 7138487 A	22-10-1987
		CA 1279432 A1	22-01-1991
		EP 0241997 A2	21-10-1987
		IE 59914 B1	20-04-1994
		JP 8022895 B	06-03-1996
		JP 62256811 A	09-11-1987
		US 4713433 A	15-12-1987
		AT 62259 T	15-04-1991
		BR 8702192 A	17-02-1988
		DE 3768998 D1	08-05-1991
		GR 3001840 T3	23-11-1992
		IN 169366 A1	05-10-1991
		KR 9007767 B1	19-10-1990
		MX 169473 B	07-07-1993
		PT 84707 A ,B	01-05-1987
US 5880171 A	09-03-1999	US 5278243 A	11-01-1994
		US 5114632 A	19-05-1992
		US 5110514 A	05-05-1992
		AU 671643 B2	05-09-1996
		AU 4284693 A	18-11-1993
		CA 2118115 A1	28-10-1993
		EP 0636064 A1	01-02-1995
		JP 7508937 T	05-10-1995
		WO 9321010 A1	28-10-1993
		AT 186490 T	15-11-1999
		AU 633093 B2	21-01-1993
		AU 5544490 A	29-11-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 02/04050

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5880171	A		CA 2014985 A1 DE 69033349 D1 DE 69033349 T2 EP 0471022 A1 JP 7002336 B JP 5504735 T KR 9515120 B1 WO 9013413 A1	01-11-1990 16-12-1999 24-02-2000 19-02-1992 18-01-1995 22-07-1993 22-12-1995 15-11-1990
US 4076742	A	28-02-1978	DE 2531180 A1 FR 2327259 A1 GB 1521901 A	03-02-1977 06-05-1977 16-08-1978
US 5380901	A	10-01-1995	NONE	
WO 9836006	A	20-08-1998	FR 2759702 A1 AU 6298098 A EP 0894099 A1 WO 9836006 A1 US 6177507 B1	21-08-1998 08-09-1998 03-02-1999 20-08-1998 23-01-2001
US 5807906	A	15-09-1998	FR 2731081 A1 DE 69602469 D1 DE 69602469 T2 EP 0728572 A2 JP 8244130 A	30-08-1996 24-06-1999 05-01-2000 28-08-1996 24-09-1996
US 4534888	A	13-08-1985	US 4414173 A US 4508785 A US 4515710 A	08-11-1983 02-04-1985 07-05-1985

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No
PCT/FR 02/04050

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
CIB 7 C08F290/06 C08F220/12 C08F220/30 G02B1/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
CIB 7 C08F G02B A61L C08L C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 713 433 A (GAGLIARDI CLAUDIO ET AL) 15 décembre 1987 (1987-12-15) * revendications 1, 5-8, particulièrement "methyl methacrylate" ; abrégé * colonne 3, ligne 29-42	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
X	WO 01 09205 A (ESSILOR INT ; PRIMEL ODILE (FR); RICHARD GILLES (FR); YEAN LEANIRIT) 8 février 2001 (2001-02-08) * revendications ; page 4, ligne 28 - page 17, ligne 15 ; exemples * -/-	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 avril 2003		17/04/2003
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Dem Internationale No
 PCT/FR 02/04050

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 99 02574 A (ESSILOR INT ; CANO JEAN PAUL (FR); WIDAWSKI GILLES (FR); MAGNE JEAN) 21 janvier 1999 (1999-01-21) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 10, ligne 10 ; exemples * ---	1-24
X	FR 2 765 583 A (ESSILOR INT) 8 janvier 1999 (1999-01-08) * revendications 1-16 ; page 1, ligne 1 - page 9, ligne 25 ; exemples * ---	1-24
X	EP 1 035 142 A (NIDEK KK) 13 septembre 2000 (2000-09-13) cité dans la demande	1-13, 15-24
Y	* revendication 1 ; page 5, ligne 6-14 ; page 4, ligne 32-35, 53-55 ; page 4, ligne 16-18 ; exemples 1-9 : table 1 ; revendications 8-20, 1-7 ; page 2, ligne 50 - page 3, ligne 52 * page 4, ligne 20, 21 ---	14
X	EP 0 745 621 A (ESSILOR INT) 4 décembre 1996 (1996-12-04) * revendications 1-19 ; page 5, ligne 11 - page 6, ligne 9 * abrégé ---	1-5, 8-13, 21-24
X	EP 0 453 149 A (PILKINGTON VISIONCARE INC) 23 octobre 1991 (1991-10-23) page 2, ligne 41-43 ; revendications 1-21 ---	1-24
X	EP 0 114 080 A (ENICHIMICA SPA) 25 juillet 1984 (1984-07-25) * revendications 1,7-11, particulièrement "methyl methacrylate" * page 7, ligne 4 -page 8, ligne 27 ---	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
X	EP 0 241 997 A (ENICHEM SINTESI) 21 octobre 1987 (1987-10-21) * revendications 1,5-8 ; page 4, ligne 7-28 * ---	1,2,4,8, 10-13, 15-19, 21-24
Y	US 5 880 171 A (BAE YOUNG C ET AL) 9 mars 1999 (1999-03-09) * abrégé ; revendications 1-5,18 ; exemples * colonne 5, ligne 55-65 ---	14
-/--		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dern Internationale No

PCT/FR 02/04050

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 076 742 A (BERLIN ALFRED ANISIMOVICH ET AL) 28 février 1978 (1978-02-28) * revendications 1-4 * colonne 1, ligne 5 -colonne 8, ligne 38 ----	1-24
A	US 5 380 901 A (ANTONUCCI JOSEPH M ET AL) 10 janvier 1995 (1995-01-10) abrégé; revendications 1,4 ----	1-24
A	WO 98 36006 A (ESSILOR INT ;CALDERADA ISABELLE (FR); SUNSOFT CORP (US)) 20 août 1998 (1998-08-20) abrégé; revendications 1-11 ----	1-24
A	US 5 807 906 A (BONVALLOT DOMINIQUE ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) abrégé; revendications 5-8 ----	1-24
A	US 4 534 888 A (COBBLEDICK DAVID S ET AL) 13 août 1985 (1985-08-13) colonne 1, ligne 55-62; revendications 1-9 -----	1-24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dern internationale No

PCT/FR 02/04050

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4713433 A	15-12-1987	IN 172504 A1	04-09-1993
		IT 1190320 B	16-02-1988
		AU 593900 B2	22-02-1990
		AU 7138487 A	22-10-1987
		CA 1279432 A1	22-01-1991
		EP 0241997 A2	21-10-1987
		IE 59914 B1	20-04-1994
		JP 8022895 B	06-03-1996
		JP 62256811 A	09-11-1987
		AT 62259 T	15-04-1991
		BR 8702192 A	17-02-1988
		DE 3768998 D1	08-05-1991
		GR 3001840 T3	23-11-1992
		IN 169366 A1	05-10-1991
		KR 9007767 B1	19-10-1990
		MX 169473 B	07-07-1993
		PT 84707 A , B	01-05-1987
WO 0109205 A	08-02-2001	FR 2797264 A1	09-02-2001
		AU 6847200 A	19-02-2001
		EP 1129118 A1	05-09-2001
		WO 0109205 A1	08-02-2001
		JP 2003506499 T	18-02-2003
		US 2002061993 A1	23-05-2002
WO 9902574 A	21-01-1999	FR 2765583 A1	08-01-1999
		FR 2765584 A1	08-01-1999
		AU 731071 B2	22-03-2001
		AU 8446098 A	08-02-1999
		DE 69809698 D1	09-01-2003
		EP 0925315 A1	30-06-1999
		WO 9902574 A1	21-01-1999
		JP 2001500566 T	16-01-2001
		US 2002107350 A1	08-08-2002
FR 2765583 A	08-01-1999	FR 2765583 A1	08-01-1999
		AU 731071 B2	22-03-2001
		AU 8446098 A	08-02-1999
		DE 69809698 D1	09-01-2003
		EP 0925315 A1	30-06-1999
		FR 2765584 A1	08-01-1999
		WO 9902574 A1	21-01-1999
		JP 2001500566 T	16-01-2001
		US 2002107350 A1	08-08-2002
EP 1035142 A	13-09-2000	EP 1035142 A1	13-09-2000
		JP 2000297123 A	24-10-2000
		US 2002151667 A1	17-10-2002
EP 0745621 A	04-12-1996	FR 2734828 A1	06-12-1996
		AU 705542 B2	27-05-1999
		AU 5456396 A	12-12-1996
		DE 69600238 D1	20-05-1998
		DE 69600238 T2	03-12-1998
		EP 0745621 A1	04-12-1996
		ES 2118008 T3	01-09-1998
		JP 9025321 A	28-01-1997
		US 6184323 B1	06-02-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der : Internationale No

PCT/FR 02/04050

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0453149	A	23-10-1991	AU 641750 B2	30-09-1993
			AU 7516091 A	24-10-1991
			DE 69108086 D1	20-04-1995
			DE 69108086 T2	19-10-1995
			EP 0453149 A2	23-10-1991
			HK 103195 A	07-07-1995
			JP 3030115 B2	10-04-2000
			JP 4227617 A	17-08-1992
			US 5373033 A	13-12-1994
EP 0114080	A	25-07-1984	IT 1160172 B	04-03-1987
			AT 33255 T	15-04-1988
			CA 1217299 A1	27-01-1987
			DE 3470164 D1	05-05-1988
			DK 8284 A	14-07-1984
			EP 0114080 A1	25-07-1984
			ES 8506768 A1	16-11-1985
			FI 840115 A ,B,	14-07-1984
			GR 79457 A1	30-10-1984
			IE 56546 B1	28-08-1991
			JP 1761191 C	20-05-1993
			JP 4040366 B	02-07-1992
			JP 59140214 A	11-08-1984
			NO 840085 A ,B,	16-07-1984
			PT 77960 A ,B	01-02-1984
			US 4521577 A	04-06-1985
EP 0241997	A	21-10-1987	IN 172504 A1	04-09-1993
			IT 1190320 B	16-02-1988
			AU 593900 B2	22-02-1990
			AU 7138487 A	22-10-1987
			CA 1279432 A1	22-01-1991
			EP 0241997 A2	21-10-1987
			IE 59914 B1	20-04-1994
			JP 8022895 B	06-03-1996
			JP 62256811 A	09-11-1987
			US 4713433 A	15-12-1987
			AT 62259 T	15-04-1991
			BR 8702192 A	17-02-1988
			DE 3768998 D1	08-05-1991
			GR 3001840 T3	23-11-1992
			IN 169366 A1	05-10-1991
			KR 9007767 B1	19-10-1990
			MX 169473 B	07-07-1993
			PT 84707 A ,B	01-05-1987
US 5880171	A	09-03-1999	US 5278243 A	11-01-1994
			US 5114632 A	19-05-1992
			US 5110514 A	05-05-1992
			AU 671643 B2	05-09-1996
			AU 4284693 A	18-11-1993
			CA 2118115 A1	28-10-1993
			EP 0636064 A1	01-02-1995
			JP 7508937 T	05-10-1995
			WO 9321010 A1	28-10-1993
			AT 186490 T	15-11-1999
			AU 633093 B2	21-01-1993
			AU 5544490 A	29-11-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dern internationale No

PCT/FR 02/04050

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5880171	A		CA 2014985 A1	01-11-1990
			DE 69033349 D1	16-12-1999
			DE 69033349 T2	24-02-2000
			EP 0471022 A1	19-02-1992
			JP 7002336 B	18-01-1995
			JP 5504735 T	22-07-1993
			KR 9515120 B1	22-12-1995
			WO 9013413 A1	15-11-1990
US 4076742	A	28-02-1978	DE 2531180 A1	03-02-1977
			FR 2327259 A1	06-05-1977
			GB 1521901 A	16-08-1978
US 5380901	A	10-01-1995	AUCUN	
WO 9836006	A	20-08-1998	FR 2759702 A1	21-08-1998
			AU 6298098 A	08-09-1998
			EP 0894099 A1	03-02-1999
			WO 9836006 A1	20-08-1998
			US 6177507 B1	23-01-2001
US 5807906	A	15-09-1998	FR 2731081 A1	30-08-1996
			DE 69602469 D1	24-06-1999
			DE 69602469 T2	05-01-2000
			EP 0728572 A2	28-08-1996
			JP 8244130 A	24-09-1996
US 4534888	A	13-08-1985	US 4414173 A	08-11-1983
			US 4508785 A	02-04-1985
			US 4515710 A	07-05-1985

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 プリメル オディル

フランス国 F - 9 4 3 0 0 ヴァンセンヌ ブルヴァール デ ラ リベラシオン 1 6

(72)発明者 イアン レアニリト

フランス国 F - 9 1 1 6 0 ロンジュモー リュ デ ラヴァンド 2

F ターム(参考) 4J127 AA03 AA04 BA01 BA041 BB022 BB031 BB102 BB111 BB212 BB221

BC021 BC022 BC131 BC132 BC151 BD181 BD211 BD212 BD221 BD411

BE11Y BE111 BE112 BE34Y BE341 BF18X BF181 BF24X BF241 BF27X

BF271 BF66X BF661 BG05X BG051 BG14X BG141 BG17Y BG171 CA02

CA051 CB121 CB122 CB131 CB152 CB272 CB282 CC032 CC132 CC152

CC162 CC312 EA13 FA25