

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年1月3日 (03.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/001875 A1

- (51) 国際特許分類:  
G02B 5/23 (2006.01) B05D 7/24 (2006.01)  
B05D 1/36 (2006.01) G02C 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/063068
- (22) 国際出願日: 2007年6月29日 (29.06.2007)
- (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2006-180516 2006年6月30日 (30.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大谷 俊明 (OTANI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 名郷 洋信 (NAGO, Hironobu) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目1番3号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PHOTOCHROMIC OPTICAL ARTICLE

(54) 発明の名称: フォトクロミック光学物品の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for easily producing a photochromic optical article wherein a photochromic coating layer exhibiting photochromism is formed on an optical base such as a plastic lens. The photochromic optical article is excellent in optical characteristics and photochromic characteristics, and also excellent in adhesion between the base and the photochromic layer. The method enables to easily produce such a photochromic optical article by improving wettability of a photochromic coating agent for a primer. In this method, a primer layer is formed on the optical base surface by coating the optical base surface with a primer composed of an emulsion wherein a urethane resin is colloiddally dispersed in a dispersion medium, and then a photochromic layer is formed on the primer layer, thereby producing a photochromic optical article.

(57) 要約: 本発明は、プラスチックレンズ等の光学基材にフォトクロミック性を示すフォトクロミックコート層が形成されたフォトクロミック光学物品であって、光学特性及びフォトクロミック特性が良好で、且つ基材とフォトクロミック層との密着性が優れ、さらに、フォトクロミックコート剤のプライマーへの濡れ性を良好なものとする。また、本発明は、光学基材の表面に、ウレタン樹脂が分散媒中にコロイド分散したエマルジョンからなるプライマーを塗布してプライマー層を形成してから、その上にフォトクロミック層を形成してフォトクロミック光学物品を製造する。

WO 2008/001875 A1

## 明 細 書

### フォトクロミック光学物品の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、フォトクロミックプラスチックレンズ等の光学物品を製造する方法に関する。

#### 背景技術

[0002] フォトクロミック眼鏡とは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常的眼鏡として機能する眼鏡であり、近年その需要は増大している。

[0003] フォトクロミック性を有するプラスチックレンズの製造方法としては、フォトクロミック性を有しないレンズの表面にフォトクロミック化合物を含浸させる方法(以下、含浸法という)、あるいはプラスチックレンズの表面にフォトクロミック性を有する硬化性組成物からなるコーティング剤(以下、フォトクロミックコーティング剤ともいう)を塗布した後にこれを硬化させてフォトクロミック性を有する樹脂層(フォトクロミックコート層)を設ける方法(以下、コーティング法という)、あるいはモノマーにフォトクロミック化合物を溶解させそれを重合させることにより直接フォトクロミックレンズを得る方法(以下、練り混み法(in-mass method)という)が知られている。これらの方法の中でもコーティング法は、他の2つの方法と比べて、原理的にはどのようなレンズ基材に対しても簡単にフォトクロミック性を付与できるという利点を有している。たとえば、含浸法においては基材レンズとしてフォトクロミック化合物が拡散し易い柔らかい基材を用いる必要があり、また練りこみ法においても良好なフォトクロミック性を発現させるためには特殊なモノマー組成物を使用する必要があるのに対し、コーティング法においては、このような基材に対する制約はない。

[0004] コーティング法によりフォトクロミックレンズを製造する方法としては、フォトクロミックコーティング剤として「シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体を含有するラジカル重合性単量体、アミン化合物およ

びフォトクロミック化合物を夫々特定量含有してなる硬化性組成物」を使用する方法が知られている(特許文献1参照)。また、該フォトクロミックコーティング剤を用いた場合における密着性を改良するために、「湿気硬化性ポリウレタン樹脂及び／又はその前駆体の硬化体からなるポリウレタン樹脂層」を接着性プライマーとして使用する方法が知られている(特許文献2参照)。特許文献1に記載された組成物をフォトクロミックコーティング剤として使用し、基材に直接施用してフォトクロミックコーティングレンズを製造した場合には、高温高湿条件下での使用を想定した煮沸促進試験を行うと、基材の種類によってはフォトクロミックコート層の密着性が低下して剥離する場合があるのに対し、上記接着性プライマーを使用した場合には密着性の向上によりこのような膜剥がれを防止することができる。

特許文献1:国際公開第03/011967号パンフレット

特許文献2:国際公開第04/078476号パンフレット

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前記特許文献2に開示されている方法においては、たとえばポリカーボネートからなる光学基材のようにプライマーを塗布した際に基材表面が侵されるような基材を用いる場合には、プライマーを塗布する前に予め基材表面をハードコート層のような架橋膜で覆う必要があった。また、プライマー層を形成した後も、プライマー層がフォトクロミックコーティング剤によって濡れ難いことが明らかとなった。このためスピコート法などの方法でフォトクロミックコーティング剤を塗布した場合には、プライマー層面に塗れ残り(コーティング剤が付着しない部分)が生じ、歩留まりが低下する場合があった。

[0006] そこで、本発明は、プラスチックレンズ等の基材に、フォトクロミックコーティング剤の塗布性に悪影響を与えることなく、プライマーを用いて「フォトクロミック特性が良好なフォトクロミックコート層」を強固かつ安定に基材と密着させることができる方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 一般的に、エッチング処理を施すと表面の濡れ性が向上することが知られているた

め、プライマー層に様々なエッチング法(たとえば、プラズマ、コロナエッチング等の物理的エッチング方法;および酸性、塩基性物質による化学的エッチング方法)を試みたが、十分な効果を得ることはできなかった。

[0008] そこで本発明者らは、フォトクロミックコーティング剤に対する濡れ性が良好なプライマー層を形成することができ、しかもフォトクロミック層と基材とを良好に接着させることのできるプライマーを見出すべく、種々のプライマーを用いて検討を行った。その結果、プライマーとしてウレタン樹脂を含むエマルジョンを用いた場合には良好な結果が得られるという知見を得て本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、第一の本発明は、光学基材の表面にプライマー層を介してフォトクロミック化合物を含むコーティング液から形成されるフォトクロミック層が接合された積層構造を有する光学物品を製造する方法であって、光学基材の表面にウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマーを塗布してプライマー層を形成する工程(A)、及び該工程で形成されたプライマー層上にフォトクロミックコート層を形成する工程(B)を含むことを特徴とする前記光学物品の製造方法である。

[0010] また、第二の本発明は、前記プライマーが、シラノール基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンであることを特徴とする、第一の発明に記載の光学物品の製造方法である。

[0011] また、第三の本発明は、前記プライマーが、ポリカーボネートポリオール由来の骨格を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンであることを特徴とする、第一または第二の発明に記載の光学物品の製造方法である。

[0012] また、第四の本発明は、前記工程(A)において、スピコートによりプライマーを塗布してプライマー層を形成し、かつ

前記工程(B)において、スピコートによりフォトクロミックコーティング液を塗布して、フォトクロミック層を形成することを特徴とする、第一の発明に記載の光学物品の製造方法である。

[0013] また、第五の本発明は、第一の発明に記載の製造方法により得られる光学物品である。

[0014] また、第六の本発明は、前記光学基材がポリカーボネートからなり、かつ第1の本発明に記載の製造方法により得られる光学物品である。

### 発明の効果

[0015] 本発明の製造方法によれば、接着性プライマーとしてウレタン樹脂を含むエマルジョンを用いることにより、フォトクロミックコーティング剤を塗布するときの塗布性を悪化させることなく、眼鏡用プラスチックレンズなどの基材とフォトクロミック層とを、良好に接合することができる。本発明で使用するプライマーはエマルジョンタイプであり、乾燥といった簡単な方法で分散媒を除去するだけでプライマー層を形成することができる。このため従来の反応により硬化する湿気硬化タイプのものでは、フォトクロミックコーティング剤を塗布する前の硬化状態を制御する必要があるのに対しそのような必要がなくなるといった利点もある。更に、エマルジョンタイプのプライマーで使用される分散媒は基本的に水系であるので、本発明の方法においては、ポリカーボネートなどの耐溶剤性の低い材料からなる基材を用いる場合でも、プライマーを施用する前にハードコート層などの架橋膜で覆う必要がない。

[0016] なお、エマルジョンタイプのプライマーを使用した場合には、湿気硬化タイプのプライマーを用いた場合に比べて密着力の点で劣る場合があるが、特定の基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるものを使用した場合には、高い密着力を得ることができ、たとえば煮沸等の過度な試験にも耐性のある強固な密着性で基材とフォトクロミック層とを良好に接合することができる。

また、プライマーとして、ポリカーボネート由来の骨格を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるものを使用した場合には、ウレタン樹脂のガラス転移点(Tg)が0～100℃となりやすく、このような範囲のTgを持つことに起因して、得られるプライマー層の応力緩和力が高くなるばかりでなく、更にフォトクロミックコート層の形成時に高温でのキュアを要することなくフォトクロミックコート層を良好に接合することができる。このため、中心部と辺縁部の厚み差が大きく、中心部が1mm以下の薄い基材を用い、20～50 μmといった厚いフォトクロミックコート層を形成する場合でも、重合収縮に伴う応力による基材の変形や、熱キュア時における変形を起こすことがないので、変形に伴う歪みの少ない優れた光学物品を製造することができる。

[0017] また、上記したような範囲のTgを持つことに起因して、塗布されたプライマーを乾燥させるのに要する時間を短くすることができる。プライマー層の乾燥が不十分な場合にはフォトリソミックコーティング剤を塗布する際の濡れ性が低下する傾向があり、スピンコートによりプライマー層の全面覆うためには多目のフォトリソミックコーティング剤を使用する必要があるが、ポリカーボネート由来の骨格を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンを使用板場合には、乾燥時間を短くしても良好な濡れ性を得ることができ、フォトリソミックコーティング剤の使用量を増やす必要がなくなる。

[0018] さらに、本発明の方法によれば、優れた光学特性及びフォトリソミック特性を有するばかりでなく、耐衝撃性などといった機械的特性も良好な光学物品を提供することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0019] 本発明の製造方法では、プラスチックレンズ基材等の光学基材(ここで、光学基材とは光学材料からなる表裏一對の主要面を有する基材を意味する。)の少なくとも一方の表面上にウレタン樹脂を含むエマルジョンを用いてプライマー層を形成し、さらに、該プライマー層上にフォトリソミック層を形成する。ウレタン樹脂を含むエマルジョンを用いて形成したプライマー層は、フォトリソミックコーティング剤に対する濡れ性が良好であるばかりでなく、光学基材とフォトリソミック層との密着性を高くすることができる。

[0020] ウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマーを用いた場合にこのような優れた効果が得られるのは、エマルジョンに含まれる乳化剤、あるいは自己乳化型ウレタン樹脂が分子内に有する界面活性作用を有する基または原子団の存在に起因していると考えられる。

すなわち、接着プライマーとして光学基材の表面に塗布されたウレタン樹脂からなるプライマー層の表面に乳化剤や界面作用を有する基が存在することによって、その上に塗布されるフォトリソミックコーティング剤とプライマー層界面の表面張力が低下するためであると考えられる。また、表面に僅かに存在する水的作用によってもプライマー表面の濡れ性が向上していると考えられる。

[0021] (光学基材)

本発明で使用する光学基材としては、光透過性を有する基材であれば特に限定されず、ガラス及びプラスチックレンズ、家屋や自動車の窓ガラス等公知の光学基材が挙げられるが、プラスチックレンズを用いるのが特に好適である。

[0022] プラスチックレンズとしては、(メタ)アクリル樹脂系、ポリカーボネート系樹脂等の熱可塑性樹脂レンズ;多官能(メタ)アクリル樹脂、アリル系樹脂、チオウレタン系樹脂、ウレタン系樹脂およびチオエポキシ系樹脂等の架橋性樹脂レンズ等、現在プラスチックレンズとして使用されている公知のものが使用できる。本発明の製造方法に使用する場合には、ウレタン樹脂エマルジョンプライマーが施用される表面は三次元架橋体で構成されているのが好ましい。しかし、ウレタン樹脂を含む水系エマルジョンは、溶剤系のプライマーに比べ熱可塑性樹脂を溶解し難いため、本発明の製造方法は、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂からなるプラスチックレンズに対しても好適に使用できる。また光学基材としては表面上にシリコン系、アクリル系のハードコート層を形成したものをを用いてもよい。また、エッチングなどの処理を施した光学基材を使用することもできる。

[0023] (ウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマー)

本発明で接着性プライマーとして使用するウレタン樹脂を含むエマルジョンは、水中油滴(O/W)型、油中水滴(W/O)型どちらであっても構わないが、基材を侵すような有機溶媒を使用する必要がなく、更に粘度を低くし扱いやすいという観点から、水又は、水に対する親和性が高い有機溶媒と水との混合物からなる分散媒中にウレタン樹脂がコロイド粒子或いは、それより粗大な粒子として分散して乳状をなしたものであるのが好ましい。

[0024] エマルジョンの分散媒が水に対する親和性が高い有機溶媒と水との混合物からなる場合における該有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類;エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチルグリコールなどのグリコール類;そのエーテル類;N-メチルピロリドン;ジメチルスルホキシド;及びメトキシプロピルアセテートなどが使用できる。これら有機溶媒の含有量は、エマルジョンの合計質量を基準として、通常0.1~50質量%であるが、密着性や外観を保つためには、1~10質量%であるのが好ましい。

[0025] また、エマルジョンにおけるウレタン樹脂の分散粒径(平均粒径)は、ウレタン樹脂の種類、必要に応じて使用される乳化剤の種類、乳化方法などに依存するため一概に規定することはできないが、形成されるコート層の濡れ性が良好になるという観点から、1000nm以下であるのが好ましく、プライマー層の光学的透明性の観点から、500nm以下、特に100nm以下であるのが好ましい。

[0026] 本発明で使用するプライマーとなるエマルジョンに含まれるウレタン樹脂とは、分子中に複数存在するイソシアネート基を有する化合物と活性水素を有する化合物を反応させて得られるポリウレタン樹脂を意味し、分子中に、ウレタン、ウレア、カルバミン酸、アミン、アミド、アロファネート、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニミン、ウレトジオン又はイソシアヌレート等の構造を有する高分子の総称である。なお、上記ウレタン樹脂は、ブロック化されたイソシアネート基を有するウレタン樹脂であっても良い。ブロック化されたイソシアネート基としては、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ブタノンオキシム、1,2-ピラゾール、1,2,4-トリアゾール、ジイソプロパノールアミン、3,5-ジメチルピラゾール、ジエチルマロネート等を例示することができる。

[0027] 上記ポリウレタン樹脂の原料として好適に使用できるイソシアネート基を有する化合物を例示すれば、

(1)トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4,4-ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニール)チオホスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート化合物；

(2)トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート等の脂肪族イソシアネート化合物；



(3) これら芳香族イソシアネート化合物及び／又は脂肪族イソシアネート化合物と活性水素を有する化合物とをイソシアネート基が残るような仕込み比で種々の方法で結合させたポリイソシアネート化合物またはポリイソシアネートオリゴマー化合物、

(4) 分子中にイオウ原子又はハロゲン原子を1または2以上含むポリイソシアネート、及び

(5) 上記ポリイソシアネートの変性体、ビュウレット、イソシアヌレート、アロファネート、カルボジイミドなどを挙げるができる。

[0028] また、前記ポリウレタン樹脂の原料として好適に使用できる上記活性水素を有する化合物としては、例えば活性水素基を有する基として、アミノ基、水酸基、メルカプト基を有する化合物等を例示出来るが、イソシアネート基との反応速度を考えると、水酸基を有する化合物、特にポリオールが好ましい。また、前記水酸基を有する化合物の官能基数は、プライマーの膜物性を良好に保つという点から、2～6が好ましく、2～4が特に好ましい。

[0029] 前記水酸基を有する化合物としては、例えば(1)ポリエステルポリオール、(2)ポリエーテルポリオール、(3)ポリエーテルエステルポリオール、(4)ポリエステルアミドポリオール、(5)アクリルポリオール、(6)ポリカーボネートポリオール、(7)ポリヒドロキシアルカン、(8)ポリウレタンポリオール又はそれらの混合物、シリコーンポリオール等が挙げられる。エマルジョンに含まれるウレタン樹脂のガラス転移点(Tg)が0～100℃である場合には、得られるプライマー層の応力緩和力が高くなると共に、フォトクロミックコート層を形成する際に高温でキュアを行う必要がなくなり、更に速乾性に優れるというメリットがある。ウレタン樹脂がポリカーボネートポリオール由来の骨格を有する場合にはTgを容易に上記範囲内とすることができるため、本発明においては、ウレタン樹脂の原料として(6)ポリカーボネートポリオールを使用するのが好適である。

[0030] (1)ポリエステルポリオールの具体例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリ

オキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のグリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオール、例えばポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ( $\beta$ -メチル- $\gamma$ -バレロラクトン)等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。

- [0031] (2) ポリエーテルポリオールの具体例としては、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量ポリオールを開始剤として用いて、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を重合させることにより得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。
- [0032] (3) ポリエーテルエステルポリオールの具体例としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、上記ポリエーテルポリオールとを反応させて得られるポリエーテルエステルポリオール等が挙げられる。
- [0033] (4) ポリエステルアミドポリオールの具体例としては、上記ポリエステル化反応に際し、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基を有する脂肪族ジアミンを原料として前記ポリエステル化反応物の原料に追加して反応させることによって得られるもの等が挙げられる。
- [0034] (5) アクリルポリオールの具体例としては、1分子中に1個以上のヒドロキシル基を有する重合性モノマー、例えばアクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル等あるいはこれらの対応するメタクリル酸誘導体等と、例えばアクリル酸、メタクリル酸又はそのエステルとを共重合させることによって得られるもの等が挙げられる。
- [0035] (6) ポリカーボネートポリオールの具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサ

ンジメタノール、ビスフェノール-A及び水添ビスフェノール-Aからなる群から選ばれた1種又は2種以上のグリコールとジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲン等とを反応させることにより得られるもの等が挙げられる。

[0036] (7) ポリヒドロキシアルカンの具体例としては、イソプレン、ブタジエン、又はブタジエンとアクリルアミド等とを共重合させて得られる液状ゴム等が挙げられる。

[0037] (8) ポリウレタンポリオール具体例としては、例えば1分子中にウレタン結合を有するポリオールが挙げられ、前記ポリオールは、例えば分子量200~5,000のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール等と前述した1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有するイソシアネート基含有化合物とを(NCO基/OH基)のモル数が1未満、好ましくは0.9以下で反応させることにより得られたもの等が挙げられる。

[0038] さらに上記水酸基を有する化合物以外に、低分子量ポリオールを混合してもよい。これら低分子量ポリオールの具体例としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等のポリエステルポリオールの製造に使用されるグリコール類や、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。さらに、メタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類、2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等のモノオールも併用することができる。

[0039] エマルジョンに含まれるウレタン樹脂の分子量は、数平均分子量で5,000~5,000,000であるのが好ましく、得られるプライマー層とフォトクロミックコート層との接合強度の観点から、10,000~200,000であるのが特に好適である。また、形成されるプライマー層の接着性が優れ応力緩和機能も高いという理由から、ウレタン樹脂のガラス転移点(Tg)は、0~100℃、特に20~90℃であるのが好ましい。Tgは、例えば、エマルジョンを塗布してから乾燥して得られる試料から容易に測定できる。

- [0040] 上記ウレタン樹脂がエマルジョン化するためには、樹脂構造中に界面活性作用(乳化作用)を有するイオン性、或いはノニオン性の官能基または原子団を有する自己乳化型のものであるか、乳化剤により強制乳化される必要がある。プライマー層のフォトクロミックコーティング剤に対する良好な濡れ性が長期間持続するという観点から、エマルジョンに含まれるウレタン樹脂は、自己乳化型のものであることが好ましい。
- [0041] 自己乳化型ウレタン樹脂が有する界面活性作用を有する基または原子団とは、水に対して親和性の高い基または原子団であり水中でウレタン樹脂をエマルジョン化できる基または原子団であれば特に限定されるものではないが、好適な基または原子団としては、スルホン基、カルボキシル基、又はそれらがアルカリ金属塩、アルキルアミン塩、又はアミン塩となった構造(原子団)等のアニオン性の界面活性作用を有する基または原子団;水酸基、ポリアルキレングリコール基等のノニオン性の界面活性作用を有する基;アミノ基又はアルキルアミノ基、またはそれらがスルホン酸塩あるいはアルキルスルホン酸塩となった構造(原子団)等のカチオン性の界面活性作用を有する基または原子団を挙げることができる。その中でも、比較的エマルジョンの安定性が高く、最終的に得られるフォトクロミックレンズの耐久性が良好であるという理由から、アニオン性の界面活性作用を有する基または原子団、特にカルボン酸のアルキルアミン塩をウレタン樹脂構造中に有する自己乳化型のウレタン樹脂を含むエマルジョンが好適に用いられる。
- [0042] 自己乳化型のウレタン樹脂を含むエマルジョンを製造する際の、界面活性作用を有する基の導入方法としては、親水性基含有化合物を、前記イソシアネート基を有する化合物と反応させ、中和剤で中和して、界面活性作用を有する基又は原子団とする方法が一般的である。
- [0043] 該親水性基含有化合物としては、例えば分子内に少なくとも1個以上の活性水素基を有し、かつカルボキシル基、スルホン酸基、スルホネート基、エポキシ基、ポリオキシアルキレン基等の親水性基を有する化合物が挙げられる。
- [0044] 前記親水性基含有化合物としては、例えば2-オキシエタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、スルホ安息香酸、スルホコハク酸、5-スルホイソフタル酸、スルファニル酸、1,3-フェニレンジアミン-4,6-ジスルホン酸、2,4-ジアミノトルエン-5

ー sulfonic acid 等の sulfonic acid 含有化合物もしくはこれらの誘導体、又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリオール、例えば 2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシマレイン酸、2, 6-ジオキシ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸等のカルボキシル基含有化合物もしくはこれらの誘導体、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物と活性水素基を有する化合物とを反応させてなるカルボキシル基含有化合物もしくはそれらの誘導体等が挙げられる。ウレタン樹脂エマルジョン製造の際には、これら親水性基含有化合物を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0045] またカルボキシル基又は sulfonic acid 基のようなアニオン性の親水性基を含有する化合物を使用した場合、生成したポリウレタン樹脂を良好に溶解、又は分散させるため、中和剤を使用するのが好ましい。

[0046] 前記中和剤としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等の第3級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属、又はアルカリ土類金属の水酸化物等が挙げられる。これらは単独又は2種以上の混合物で使用することができる。

[0047] また、ウレタン樹脂を強制乳化させるために使用する乳化剤としては、ノニオン性乳化剤、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、両性乳化剤；或いはカルボン酸メチルセルロース、ポリビニルアルコール等の界面活性剤からなる保護コロイド系化合物が使用できる。これら乳化剤は自己乳化型のウレタン樹脂を含むエマルジョンに添加することもできる。このような乳化剤を含むことで、基材に対するプライマーの濡れ性を向上させることができる。

[0048] 上記ノニオン性乳化剤としては、公知のノニオン性乳化剤を使用することができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコー

ル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸モノエステル、シヨ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルアミノエーテル、ポリオキシエチレンアセチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアセチレングリコール、アルキルリン酸エステル塩、アセチレンアルコール、ポリエーテル変性ジアルキルポリシロキサン共重合体などが挙げられる。これらの乳化剤は、2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0049] 上記アニオン性乳化剤としては、公知のアニオン性乳化剤を使用することができる。例えば、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルフォサキシネート、ポリオキシエチレンアルキルアリアルホスフェート、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルサルフェート、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートなどが挙げられる。これらの乳化剤は、2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0050] 上記カチオン性乳化剤としては、公知のカチオン性乳化剤を使用することができる。例えば、モノアルキルアミンとその塩、アルキルトリメチルアミンとその塩、ジアルキルジメチルアミンとその塩、イミダゾリニウムとその塩、アルキルベンジルジメチル四級アンモニウムとその塩、ベンジルピリジニウムとその塩、アルキルピリジニウムとその塩、ポリオキシエチレンアルキルベンジルアンモニウムとその塩などが挙げられる。これらの乳化剤は、2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0051] 上記両性乳化剤としては、公知の両性乳化剤を使用することができる。N,N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩、N,N,N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタインなどが挙げられる。これらの乳化剤は、2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0052] 本発明で使用するプライマーを得るためには、ウレタン樹脂を定法に従い乳化させてエマルジョンとすればよい。たとえば、アニオン性自己乳化型ウレタンエマルジョン

を調製する場合には、ポリイソシアネート化合物、ポリオール、及びカルボン酸基を有するポリオールを反応させて分子中にカルボン酸構造を有する末端イソシアネートプレポリマーを合成した後にこれをアルキルアミンで中和し、得られたプレポリマーを水中に添加して乳化させ、次いでポリアミノ化合物を用いて鎖延長してから残存する有機溶媒を留去することで、ウレタン樹脂を含むエマルジョンを調製することができる。

[0053] 接着性プライマーとしてウレタン樹脂を含むエマルジョンを用いた場合には、プライマー層上にフォトクロミックコーティング剤を塗布するときの塗布性を悪化させることなく、眼鏡用プラスチックレンズなどの基材とフォトクロミック層とを良好に接合することができる。しかし、そのときの密着力はプライマー層を設けない場合に比べると高いものではあるが、エマルジョンに含まれるウレタン樹脂の種類によっては湿気硬化型のウレタン樹脂からなるプライマーを用いた場合に比べて低くなる場合があった。本発明者等は、このような問題を解決するために、エマルジョンに含まれるウレタン樹脂について検討を行った結果、ウレタン樹脂に特定の官能基を導入した場合には、湿気硬化型のウレタン樹脂からなるプライマーを用いた場合と同等の密着力を得ることを見出した。

[0054] 即ち、第一に、シラノール基、加水分解によりシラノール基を生成し得る基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンからなる接着性プライマーを用い、フォトクロミックコーティング剤として接着性フォトクロミックコーティング剤のようなアミン化合物(例えば、トリエタノールアミンのようなヒンダードアミン以外のアミン化合物)を含むものを用いた場合には、安定して高い密着力を得ることができ、たとえば煮沸等の過度な試験にも耐性のある強固な密着性で基材とフォトクロミック層とを良好に接合することができることを見出した。また、第二に、前記特定の基の中でもアクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基から選ばれる少なくとも1種の基とを有するウレタン樹脂を含むエマルジョンからなる接着性プライマーを用いた場合には、アミン化合物を含むフォトクロミックコーティング剤を用いた場合には勿論、アミン化合物を含有しないフォトクロミックコーティング剤を用いた場合にも上記と同様な高い密着力を実現できることを見出した。

- [0055] したがって、本発明の方法では、後述するトリエタノールアミンのようなヒンダードアミン以外のアミン化合物を含む接着性フォトクロミックコーティング剤の使用を前提として、シラノール基、加水分解によりシラノール基を生成し得る基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマーを使用することが好ましい。中でも、製造が容易であるという観点から、シラノール基、加水分解によりシラノール基を生成し得る基、アクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンを使用するのがより好ましく、シラノール基及びアクリロイルオキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンを使用するのが最も好ましい。
- [0056] また、後述するトリエタノールアミンのようなアミン化合物を含まないフォトクロミックコーティング剤を使用する場合には、アクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基から選ばれる少なくとも1種の基とを有するウレタン樹脂を含むエマルジョンを使用するのがより好ましい。この場合、上記ウレタン樹脂は、シラノール基、加水分解によりシラノール基を生成し得る基、およびエポキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を更に有していても良い。アクリロイルオキシ基及び／又はメタクリロイルオキシ基がこれら基と共存する場合には、製造が容易であるという観点から、シラノール基と共存するのが好ましい。
- [0057] これら、特定の基の含有としては、ウレタン樹脂100gに含まれるこれら特定の基の合計ミリモル数(ウレタン樹脂100gに含まれる特定の基総数をアボガドロ数で除した値に1000を乗じた値)で表して、0.5~200mmol/100g-ウレタン樹脂、特に1~100mmol/100g-ウレタン樹脂であることが好ましい。また、ウレタン樹脂がアクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基から選ばれる少なくとも1種の基とを有するウレタン樹脂である場合には、当該基の量は、1~50mmol/100g-ウレタン樹脂であることが好ましい。更に、ウレタン樹脂からなるエマルジョンがアニオン性自己乳化型ウレタンエマルジョンである場合には、界面活性作用を有する基または原子団に対して0.1~5当量が好ましく、0.5~2当量がより好ましい。



[0058] そして、ウレタン樹脂にこれら特定の基を導入する方法としては、次のような方法が採用できる。即ち、シラノール基および加水分解によりシラノール基を生成し得る基を導入する方法としては、特開平9-12864に開示される方法を適用できる。該方法では、1分子当たり少なくとも2個の活性水素基を有する化合物(化合物A)と、1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物(化合物B)と、1分子内に少なくとも1個のイソシアネート基と反応可能な活性水素基と加水分解性ケイ素基とを含有する化合物(化合物C)とを反応させることによりシラノール基および/又は加水分解によりシラノール基を生成し得る基を有するウレタン樹脂を形成する。具体的には、ポリイソシアネート化合物(化合物B)、ポリオール(化合物A)、及びカルボン酸基を有するポリオール(化合物A)を反応させて分子中にカルボン酸構造を有する末端イソシアネートプレポリマーを合成した後、アルキルアミンで中和し、得られたプレポリマーを水中に添加して乳化させ、次いで化合物Cおよび鎖伸長剤を溶解し、鎖延長してから残存する有機溶媒を留去することで、シラノール基および/又は加水分解によりシラノール基を生成し得る基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンを調製することができる。

[0059] このとき化合物Cとしては、イソシアネート基と反応可能な活性水素基としてアミノ基を有し、加水分解性ケイ素基としてアルコキシ基を有する加水分解性ケイ素基含有化合物が好適に使用される。このような化合物を例示すれば、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これら化合物の中でも、2個以上の活性水素基を有する化合物を使用するのが好ましい。このような化合物を使用した場合には、ポリウレタン樹脂を構成する分子の中間部分に加水分解性ケイ素基を導入することができ、耐候性、耐溶剤性といった性能が向上する。また、化合物Cの使用量は、上記末端イソシアネートプレポリマーの残存イソシアネート基に対して、加水分解性ケイ素基含有化合物中の活性水素基の割合が0.05~1.0になる量が好ま

しく、0.1～0.8になる量がより好ましい。

[0060] また、特定の基として、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又はエポキシ基を導入する場合には、上記方法において化合物Cの代わりに末端水酸基とアクリロイルオキシ基とを有する化合物(加工物D)、末端水酸基とメタクリロイルオキシ基とを有する化合物(化合物E)、または末端水酸基とエポキシ基とを有する化合物(化合物F)を使用し、末端イソシアネートプレポリマーの残存イソシアネート基とこれら化合物の末端水酸基を反応させればよい。化合物D及びEとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリテトメチレングリコール(メタ)アクリ等の(メタ)アクリレート化合物(尚(メタ)アクリレートは、アクリレート及び/又はメタアクリレートを意味する。)が使用できる。また、化合物Fとしては、グリシドール、末端に水酸基が残存するソルビトールポリグリシジルエーテル、末端に水酸基が残存するトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等が使用できる。また、化合物D～Fの使用量としては、上記末端イソシアネートプレポリマーの残存イソシアネート基に対して、これら化合物の末端水酸基の割合が0.05～1.0になる量、特に0.1～0.8になる量とするのが好ましい。

[0061] 化合物C～Fの使用量を調整することによりウレタン樹脂に導入される各種特定の基の量を制御することができる。

[0062] さらに、本発明の方法で使用するエマルジョンに含まれるウレタン樹脂については、上記特定の基を有することに加えて、プライマー層の耐水性の観点から、3官能または4官能ポリオール等をイソシアネート基と反応させた架橋構造を有するウレタン樹脂であることが好ましい。

[0063] このようなウレタン樹脂を含むエマルジョンは、工業的に或いは試薬として入手可能であり、具体例を例示すれば次のようなものを挙げることができる。

[0064] (1)上記にあげた特定の基を含まないウレタン樹脂エマルジョンとして；三井化学ポリウレタン株式会社製の製品名；タケラックW-615、タケラックW-6010、タケラックW-6020、タケラックW-6061、タケラックW-511、タケラックW-405、タケラックW-7004、タケラックW-605、タケラックW-512A6、タケラックW-635、タケ

ラックW-5030、住友バイエルウレタン株式会社製の製品名；バイヒドロール PR135、バイヒドロール PR240、バイヒドロールPR340、バイヒドロール VPLS2952、バイヒドロール VPLS2341、バイヒドロール VPLS2342、バイボンド 400S、バイボンド 401、バイヒドロール PT241等。

[0065] (2)ウレタン樹脂中にシラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するウレタン樹脂エマルジョンとして；三井化学ポリウレタン株式会社製の製品名；タケラックWS-5000、タケラックWS-5100、タケラックWS-4000、タケラックWS-6021等。

[0066] (3)ウレタン樹脂中にアクリロイルオキシ基および／またはメタクリロイルオキシ基を有するウレタン樹脂エマルジョンとして；住友バイエルウレタン株式会社製の製品名；バイヒドロール UV VPLS2280、バイヒドロール UV VPLS2282、バイヒドロール UV VPLS2317等。

[0067] 本発明でプライマーとして使用するウレタン樹脂を含むエマルジョンは、分散媒、ウレタン樹脂及び必要に応じて使用される乳化剤のみから成っていてもよいが、無機微粒子を含んでもよい。無機微粒子を含むことにより表面硬度を向上させることができる。ここで、微粒子を構成する無機物質としては、二酸化ケイ素などの酸化ケイ素化合物、三酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物、二酸化チタンなどの酸化チタン化合物、二酸化ジルコニウムなどの酸化ジルコニウム化合物、二酸化スズなどの酸化スズ化合物、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどの酸化アンチモン化合物等が使用される。また無機微粒子としては平均粒子径が1～300nmのもの、特に1～200nmのものが好適に使用される。このような無機微粒子は、コロイダルシリカや各種ゾルとして工業的に入手可能である。エマルジョンにおける無機微粒子の含有量は、エマルジョンの総質量を基準として、30質量%以下、特に10質量%以下であるのが好適である。

[0068] 光学基材の表面にウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマーを塗布してプライマー層を形成する方法としては、光学材料基材の少なくとも一方の表面上にウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマーを塗布した後に、乾燥を行いエマルジョン中の分散媒などの液体成分を除去する方法が好適に採用される。

- [0069] なお、ウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマーをプラスチックレンズ基材等の光学基材に施用するに際しては、その施用前に、密着性を向上させる目的で基材の前処理を行なうことが好ましい。前処理としては、有機溶剤による脱脂処理、酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等塩基性水溶液又は、硫酸、塩酸酸性水溶液による化学的処理、研磨剤を用いた研磨処理、大気圧プラズマ及び低圧プラズマ等を用いたプラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理またはUVオゾン処理等を挙げることができる。これら前処理の中でも光学基材とプライマー層の密着性の観点から、有機溶剤による脱脂処理、アルカリ処理、プラズマ処理、又はコロナ放電処理、或いはこれらを組合せた処理を行なうのが好適である。前処理方法としては、光学基材の表面の洗浄効果が高く、光学基材表面の異物 (foreign body) 等外観を悪化するものを取り除く効果が高いという理由から、50～60℃の10～20質量%の水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウム水溶液を用いるエッチングを行った後、温水で洗浄しアルカリ分を取り除いた光学基材が最も好ましい。
- [0070] 光学基材の表面上にウレタン樹脂エマルジョンプライマーを塗布する方法は特に限定されず、ディッピング、スピコーティング、ディップスピコーティングなどの方法が挙げられるが、ウレタン樹脂を含むエマルジョンをスピコートする塗布法を採用するのが外観の良好な塗膜が得られやすいため好ましい。スピコート法によりプライマー塗布を行う場合には、容器内に保持されたプライマーをノズルから流出させて光学基板表面に滴下した後に、光学基材を高速回転させて滴下されたプライマーを遠心力により基材表面全体に広げると共に、余剰のプライマーを飛散させて除去すればよい。このとき、良好な外観を得るためには、光学基板を低速で回転させながら、光学基板の中心から半径方向外側に向かったノズルを直線的に移動させながら、滴下されたプライマーが螺旋を描くようにしてプライマーを滴下し、滴下が終了してから基材を高速回転させることが好ましい。
- [0071] スピコート法によりプライマーを塗布する際には、均一な厚さのプライマー層を得易いという理由から、プライマーの粘度 (at 25℃) は、50～300cP、特に80～200cPの範囲粘度に調整することが好ましい。粘度の調整は、分散倍の種類や量を変えることにより行うことができる。また、使用するノズルの種類、プライマーの吐出速度、ノ

ズルの移動速度、光学基材の回転速度などの条件は、使用するプライマーや光学基材の種類に応じ適宜決定すれば良いが、室温における粘度が80～200cPのプライマーを直径75mmの凸レンズ表面に塗布する場合には、次のような条件を採用することが好ましい。すなわち、ノズルとしてその内径が0.2mm～1mmのものを使用し、プライマーの吐出線速度が30～200cm/sになるように流量を調節すると共に、レンズ中心から端へノズルを移動させるときの速度が3～6mm/cmとなるようにして塗布を行うのが好ましい。またノズルを移動させる際には、ノズル先端とレンズ表面との距離が1～5mm、好適には1～3mmの範囲で一定となるようにレンズの形状に応じてノズル位置を調整しながら移動させるのが好ましい。また、プライマー滴下時のスピンの回転速度は50～100rpmの範囲内でレンズ径、ノズル径および吐出速度に応じて、回転数を調整するのが好ましい。このような方法で、φ75mmのレンズの表面にプライマーを塗膜した場合には1.4gという少ない量でレンズ表面の全面に渡ってきれいなプライマー層を形成することができる。

[0072] 光学基材の表面に形成されるプライマー塗膜の厚さは、良好な光学特性および必要に応じて該層上に形成されるフォトクロミックコート層との密着性(接着性)の観点から、乾燥後に形成されるプライマー層の厚さが0.1～30μm、特に1～15μm、更に好ましくは、5～9μmとなるような厚さとするのが好適である。また、光学特性の観点から、該層中に気泡が実質的に存在しないことが好適である。

[0073] 本発明の製造方法では、上記のようにしてウレタン樹脂エマルジョンプライマーを塗布した後に、乾燥することにより分散媒などの液体成分を除去してプライマー層を形成すればよい。乾燥条件は特に限定されるものではなく、70～150℃の範囲で加熱乾燥してもよいが、外観が良好な塗膜が得やすく、強固な密着性が発現するという理由から15～30℃で5分以上、好ましくは15分程乾燥させるのが好ましい。

[0074] (フォトクロミックコーティング剤)

本発明の製造方法では、光学基材表面上に形成されたプライマー層上にフォトクロミック化合物を含む樹脂層からなるフォトクロミックコート層を形成する。フォトクロミックコート層の形成は、プライマー層上にフォトクロミックコーティング剤を塗布した後にこれを硬化させればよい。

- [0075] フォトクロミックコーティング剤としては、フォトクロミック化合物および重合性単量体を含む硬化性組成物であれば従来のコーティング法で使用可能なフォトクロミックコーティング剤が特に限定なく使用できる。しかしながら、フォトクロミック特性、光学特性およびフォトクロミック層の耐溶剤性、耐擦傷性および密着性の観点から、国際公開第03/011967号パンフレットあるいは国際公開第04/050775号パンフレットあるいは国際公開第05/014717号パンフレットに開示されている「ラジカル重合性単量体(シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するもの、及びマレイミド基を含むものを除く)、シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有する化合物、およびフォトクロミック化合物を必須成分として夫々特定量含有し、更に必要に応じてマレイミド基を含むラジカル重合性単量体及び/又はアミン化合物を配合したコーティング剤」を使用するのが好適である。
- [0076] 上記フォトクロミックコーティング剤で使用される、ラジカル重合性単量体(シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有するラジカル重合性単量体及びマレイミド基を含むラジカル重合性単量以外の他のラジカル重合性単量体)としては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ウレタンオリゴマーテトラアクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサメタクリレート、ウレタンオリゴマーヘキサアクリレート、ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、グリシジルメタクリレート、平均分子量776の2, 2-ビス(4-アクリロイルオキシポリエチレングリコールフェニル)プロパン、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタアクリレート等を挙げることができる。これら他のラジカル重合性単量体の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤質量を基準として20~90質量%、特に40~80質量%であるのが好適である。

- [0077] また、シラノール基または加水分解によりシラノール基を生成する基を有する化合物としては、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタクリロイルオキシメチル)ジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン等を挙げることができる。これら化合物の使用量は特に限定されないが全コーティング剤質量を基準として0.5~20質量%、特に1~10質量%であるのが好適である。
- [0078] また、マレイミド基を含むラジカル重合性単量体としては4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、m-マレイミドベンゾイル-N-ヒドロキシスクシンイミドエステル、スクシンイミジル-4-(N-マレイミドメチル)シクロヘキサン-1-カルボキシレート等が使用できる。該ラジカル重合性単量体の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤質量を基準として0.05~15質量%、特に0.1~10質量%であるのが好適である。
- [0079] また、アミン化合物としては、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリソプロパノールアミン、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタアクリレート等が使用できる。アミン化合物の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤質量を基準として0.01~15質量%、特に0.1~10質量%であるのが好適である。
- [0080] なお、プライマー層上にフォトクロミック層を形成するときは、アミン化合物は必ずしも必須成分ではない。接着性フォトクロミックコーティング剤からアミン化合物を除いたコーティング剤でも実用に耐え得る十分な密着性を与えることができる。アミン化合物の添加は、密着性を向上させる効果があるものの、その反面、接着性フォトクロミックコーティング液が十分な密着性を与えるための使用可能時間を制限することもあった。本発明の方法では、シラノール基および加水分解によりシラノール基を生成し得る

基から選ばれる少なくとも1種の基と、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシおよびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の基とを有するウレタン樹脂を含むエマルジョンからなる接着性プライマーを用いることによりアミン化合物を添加しなくても高い密着性をえることができるため、フォトクロミックコーティング剤の使用時間を大きく延長できる。

[0081] また、フォトクロミック化合物としては、ナフトピラン誘導体、クロメン誘導体、スピロオキサジン誘導体、スピロピラン誘導体、フルギミド誘導体等の公知のフォトクロミック化合物が使用できる。

[0082] これらフォトクロミック化合物は、例えば特開平2-28154号公報、特開昭62-288830号公報、国際公開第94/22850号パンフレット、国際公開第96/14596号パンフレット、国際公開第01/60811号パンフレット、米国特許4913544号公報、及び米国特許5623005号公報などに記載されている。これらの中でも、国際公開第01/60811号パンフレット、米国特許4913544号公報、及び米国特許5623005号公報に開示されているフォトクロミック化合物が好適に使用できる。

[0083] フォトクロミック化合物の使用量は特に限定されないが、全コーティング剤質量を基準として0.1~30質量%、特に1~10質量%であるのが好適である。

[0084] 上記フォトクロミックコーティング剤は、ラジカル重合性単量体成分100質量部に対して、シリコン系またはフッ素系界面活性剤を0.001~5質量部含有するのが好ましい。特定量のシリコン系またはフッ素系界面活性剤を添加することによりこの組成物をフォトクロミックコーティング剤として用いた時の硬化体塗膜(フォトクロミック層)のフォトクロミック特性や密着性に悪影響を与えることなくプライマーに対する濡れ性を向上させると共に外観不良発生の防止することが可能となる。なお、効果の観点から、シリコン系またはフッ素系界面活性剤の含有量はラジカル重合性単量体成分100質量部に対して、0.01~2質量部、特に0.02~1質量部であるのが好適である。

[0085] シリコーン系の界面活性剤としては、シリコーン鎖(ポリアルキルシロキサンユニット)を疎水基とする公知の界面活性剤が何ら制限なく使用でき、またフッ素系の界面活性剤としては、フッ化炭素鎖を有する界面活性剤であれば特に限定されず、パーフルオロアルキル基含有のエステル系オリゴマーやパーフルオロアルキル基含有アル



キレンオキサイド付加物、フッ素系脂肪族系ポリマーエステルなどが使用できる。

- [0086] 本発明で好適に使用できるシリコン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤を具体的に例示すると、日本ユニカー株式会社製『L-7001』、『L-7002』、『1-7604』、『FZ-2123』、大日本インキ化学工業(株)社製『メガファックF-470』、『メガファックF-1405』、『メガファックF-479』、住友スリーエム社製『フローラッドFC-430』等を挙げることができる。界面活性剤の使用に当たっては、2種以上を混合して使用しても良い。
- [0087] また、フォトクロミックコーティング剤は、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線安定剤、などの各種安定剤を含んでいてもよい。これら安定剤の中でもフォトクロミック化合物の劣化防止、あるいはフォトクロコート層の耐久性向上の観点より、ヒンダードアミン光安定剤、ヒンダードフェノール酸化防止剤、又は紫外線吸収剤を使用するのが好ましい。
- [0088] ヒンダードアミン光安定剤を具体的に例示すると、特にフォトクロミック化合物の劣化防止効果を発現する化合物としては、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、旭電化工業(株)製アデカスタブLA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-77、LA-82、LA-87等を挙げることができる。
- [0089] ヒンダードフェノール酸化防止剤としては、特開2005-23238号公報に開示されているような化合物、具体的には、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、チバ・スペシャリティイー・ケミカルズ社製のIRGANOX 1010、1035、1075、1098、1135、1141、1222、1330、1425、1520、259、3114、3790、5057、565を用いることができる。その中でも、フォトクロミック耐久性向上及び溶解性の観点から、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]を使用するのが好ましい。
- [0090] 紫外線吸収剤としては、公知のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、トリアゾール系のトリアジン系紫外線吸収剤を用いることができる。該紫外線吸収剤の具体例としては、シプロ化成(株)SEESORB501、502702、705、706、707、709及び住友化学工業(株)製スミンゾーブ110、200、300、340、35

0、400及びチバ・スペシャリティー・ケミカルズ社製TINUVIN400、405、1577F、411L、384-2、928、1130等を挙げることが出来る。

[0091] これら安定剤は、2種以上を混合して使用してもよい。これら添加剤の添加量は、通常、全ラジカル重合性単量体100質量部に対し、0.001~20質量部の範囲、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは1~10重量部の範囲である。

[0092] また、フォトクロミックコーティング剤には色調調整を目的として、染料や顔料を添加することもできる。溶解性の観点からは有機系の染料、特にアントラキノン系の有機染料を使用するのが好ましい。好適に使用できる染料を例示すれば、三菱化学株式会社製のダイアレジン(具体的にはダイヤレジン Blue J、ダイヤレジン Violet D)、日本化薬株式会社製のカヤセット シリーズ(具体的には、カヤセット Red 130及びカヤセット Blue FR等)が挙げられる。これら染料を使用する場合の添加量は、硬化体を所望の色にするためフォトクロ化合物の配合量によって適宜決定すれば良いが、通常はラジカル重合性単量体100質量部に対し0.001~0.03重量部の範囲である。

[0093] プライマー層上に接着性フォトクロミックコーティング剤等のフォトクロミックコーティング剤を施用する場合、前述した光学基材に対して行うことができるのと同じ前処理を必要に応じて行った後に、これらコーティング剤を塗布し、これを硬化させればよい。この際の塗布方法は特に限定されず公知の被覆(コーティング)方法がなんら制限なく適用できる。具体的には、該組成物をスピコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング、ディップ-スピコーティング等の方法で塗布する方法が例示される。これら塗布方法の中でも膜厚の制御が容易で、外観の良好な塗膜が得られるという理由から、スピコーティングを採用するのが好ましい。

[0094] 湿気硬化型ウレタン樹脂からなるプライマーを使用した場合には、プライマー層とフォトクロミックコーティング剤とのなじみ(濡れ性)が良くないためにプライマー層面に塗れ残り(コーティング剤が付着しない部分)が生じ、歩留まりが低下する場合があった。このため、高い部留まりでフォトクロミックコーティング剤の塗布を行うためには、可撓性フィルムなどを用いて基材表面に滴下されたフォトクロミックコーティング剤を強制的に延展させるといった対策を講ずる必要があった。これに対し、ウレタン樹脂

を含むエマルジョンからなる接着性プライマーを用いて形成したプライマー層は、フォトクロミックコーティング剤とのなじみ(濡れ性)が良いため、このような手段を講ずることなく、例えばプライマー塗布の場合と同様な塗布方式を採用しても高い歩留まりでフォトクロミックコーティング剤の塗布を行うことができる。

[0095] 塗布により形成されるコーティング剤層の厚さ(硬化後のコート層の厚さに対応する)は特に限定されないが、フォトクロミック化合物濃度が低くても十分な発色濃度が得られ、またフォトクロミック特性の耐久性も良好なため、該厚さは比較的厚い方が好ましい。しかしながら一方で、コーティング層の厚さが厚い方が初期の黄色さも増加するため、硬化後のコート層厚さは、10~100  $\mu\text{m}$ 、特に20~50  $\mu\text{m}$ となるような厚さであるのが好ましい。このような厚めのコーティング厚さとするには、フォトクロミックコーティング剤の25°Cにおける粘度を20~1000cP、特に50~500cP、さらには70~250cPとするのが好適である。因みに、プラスチックレンズに汎用的に施用されているハードコート用コーティング剤等のコーティング組成物は均一な塗膜を得るために溶媒等が含まれているため、その25°Cにおける粘度は通常5cP以下であり、またそれにより得られるコーティング層の厚さも数  $\mu\text{m}$ 以下であり、このような厚さと比較すると上記10~100  $\mu\text{m}$ という厚さは非常に厚いものである。

[0096] スピンコート法によりフォトクロミックコーティング剤を塗布する際に使用するノズルの種類、プライマーの吐出速度、ノズルの移動速度、光学基材の回転速度などの条件は、使用するフォトクロミックコーティング剤や光学基材の種類に応じ適宜決定すれば良いが、25°Cにおける粘度が70~250cPのフォトクロミックコーティング剤を直径75mmの凸レンズ表面に塗布する場合には、次のような条件を採用することが好ましい。すなわち、ノズルとしてその内径が0.6mm~1.4mmのものを使用し、フォトクロミックコーティング剤の吐出線速度が10~70cm/sになるように流量を調節すると共に、レンズ中心から端へノズルを移動させるときの速度が3~6mm/cmとなるようにして塗布を行うのが好ましい。またノズルを移動させる際には、ノズル先端とレンズ表面との距離が1~5mm、好適には1~3mmの範囲で一定となるようにレンズの形状に応じてノズル位置を調整しながら移動させるのが好ましい。また、フォトクロミックコーティング剤滴下時のスピン回転速度は50~150rpmの範囲内でレンズ径、ノズル

径および吐出速度に応じて、回転数を調整するのが好ましい。このような条件で、φ75mmのレンズの表面にフォトクロミックコーティング剤を塗膜した場合には少ない量でレンズ表面の全面に渡ってきれいなフォトクロミック層を形成することができる。

[0097] また、硬化方法としては使用するラジカル重合開始剤の種類に応じて光硬化法、あるいは熱硬化法が適宜採用される。得られるコート膜の物性及び外観等の観点からは、光重合開始剤を用いて光照射により硬化させた後、加熱して重合を完結させる方法を採用するのが好適である。この際に、熱重合開始剤を併用しておいても構わない。このとき、光硬化に使用される光源としては、メタルハライドランプ、超高压水銀ランプ、高压水銀ランプ、中压水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、タングステンランプ等の有電極ランプ、または無電極ランプ等を用いることができる。また、光源として電子線を用いてもよく、この場合には光重合開始剤を添加せずにコーティング層を硬化させることもできる。また、熱硬化法としては、重合炉中で熱を施して熱重合させる方法、または重合炉中で赤外線を照射して重合硬化させる方法等を挙げることができる。

[0098] (ハードコート層)

このようにしてフォトクロコート層が形成された基材はそのままフォトクロミックレンズなどの光学物品として使用することが可能であるが、フォトクロコート層をハードコート層で被覆することが好ましい。ハードコート層で被覆することにより、該光学材料の耐擦傷性を向上させることができる。当該ハードコート層としては公知のものがなんら制限なく使用でき、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート用コーティング剤を塗布後硬化させたものや、有機高分子体を主成分とするハードコート用コーティング剤を塗布後硬化させたものが挙げられる。該組成物中にシリルモノマーを採用することにより、より強固にまた簡便に十分な密着性を得ることができる。

[0099] また、さらに必要に応じてハードコート層上に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の金属酸化物から成る薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも勿論可能である。

[0100] 以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施

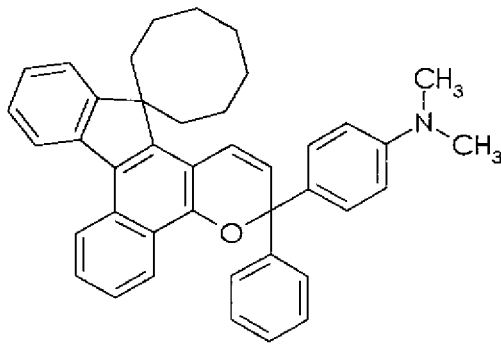
例に限定されるものではない。

[0101] 実施例1

(フォトクロミックコーティング剤の調製)

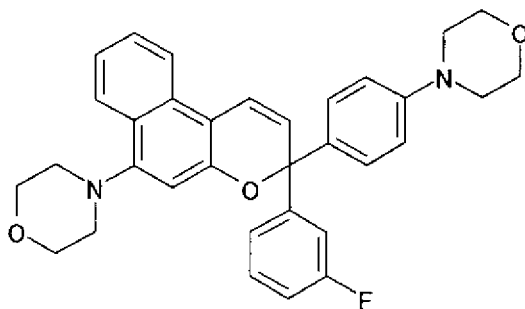
まず、ラジカル重合性単量体である2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン/ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量532)/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート(ダイセルユーシービー社、EB-1830)/グリシジルメタクリレートをそれぞれ50質量部/15質量部/15質量部/10質量部/10質量部の配合割合で配合した。次いで、得られたラジカル重合性単量体の混合物100質量部に対して下記式

[0102] [化1]



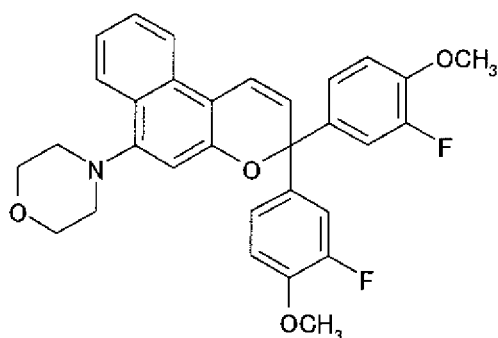
[0103] で示される構造を持つフォトクロミック化合物(PC-1)を2.35質量部、下記式

[0104] [化2]



[0105] で示される構造を持つフォトクロミック化合物(PC-2)を0.6質量部、及び下記式

[0106] [化3]



[0107] 示される構造を持つフォトクロミック化合物(PC-3)を0.4質量部加え、十分に混合した。その後、得られた混合物に、重合開始剤である1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルーペンチルフォスフィンオキサイドの混合物(重量比:3対1)を0.5質量部、安定剤であるビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルー4-ピペリジル)セバケートを5質量部、シランカップリング剤であるγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを7質量部、日本ユニカー株式会社製レベリング剤『L-7001』を0.1質量部加え、十分に混合することにより調製した。

(プライマー層の形成)

レンズ基材として厚さ2.0mmのMR-8(チオウレタン樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.60)を用いた。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、50℃の10質量%水酸化ナトリウム水溶液に10分浸漬した後、温水で十分洗浄し、70℃の乾燥機で30分乾燥した。その基材に、プライマーとしてシラノール基を有する三井化学ポリウレタン社製1液型自己架橋型ポリウレタンディスパージョン(分散媒は水である)『タケラックWS-6021』2gを、MIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて、スピコートした後、室温で15分自然乾燥を行った。

(フォトクロミック層の形成)

次に別途調製したフォトクロミックコーティング剤、約2gをMIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて、先程乾燥させたレンズ基材の表面にスピコートした。このとき、塗膜の厚さは、スピコートの条件を調整することにより硬化後に得られるフォトクロミックコート層の膜厚が $40 \pm 1 \mu\text{m}$ となるような厚さとした。スピコートにおいて、フォトクロミックコーティング剤施用性を評価したところ、フォトクロミックコーティング剤は

プライマー層に対して濡れ性が良く、容易に均一に塗布することができ、評価は、Aであった。なお、フォトクロミックコーティング剤施用性の評価基準は以下の通りである。

- [0108] A: 濡れ性が良く、組成物は基材に均一に塗布できる
- B: 濡れ性がやや悪いが、組成物は基材に対しては均一に塗布できる
- C: 濡れ性が悪く、組成物が基材の縁部分ではじきが見られる
- D: 濡れ性が悪く、組成物が基材の中心部ではじきが見られる。

[0109] 次に、このようにして表面をコートしたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力150mW/cm<sup>2</sup>のメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、フォトクロミックコーティング剤塗膜を硬化させた後にさらに110°Cの恒温器にて1時間加熱処理を行うことでフォトクロミック層を有するレンズを作成した。硬化時における基材の変形を、得られたレンズおよび使用したのと同じレンズ基材を蛍光灯にかざし、両レンズ表面に映る蛍光灯像の違い(像の形状に変形が有るか否か)を目視で調べたところ、2つの像には違い(変形)が見られず、非変形性評価はAであった。なお、非変形性評価の評価基準は以下の通りである。

- [0110] A: 基材の変形が全くなし
- B: 基材の変形がわずかに認められる
- C: 基材の変形がある程度認められる
- D: 基材の変形が大きく認められる。

(フォトクロミックレンズの評価)

上記方法により得られたフォトクロミック層を有するレンズについて、フォトクロミックコート層の密着性をクロスハッチ密着性試験及び耐水性試験を行った。各試験の方法、評価基準、及び評価結果を以下に示す。

[0111] 試験方法: フォトクロミック層を有するレンズのフォトクロミックコート層に、先端が鋭利なカッターナイフで1mm×1mmのマス目を100個つけた。続いて、市販のセロテープを貼り付けて、次いでそのセロテープを素早く剥がした時のコーティング層(コート膜)の剥がれ状態を目視により確認した。その結果、下記評基準に基づく評価はAまたはBで実用上問題ないレベルであった。

- [0112] A:剥がれなし  
B:5%未満の剥がれ  
C:5%以上15%未満の剥がれ  
D:15%以上の剥がれ

耐水性試験： フォトクロミック層を有するレンズを100℃の沸騰水に1時間浸漬させ、その後室温まで冷却しクロスハッチ試験を行ったその結果、下記評基準に基づく評価はBであった。

- [0113] A:剥がれなし  
B:5%未満の剥がれ  
C:5%以上15%未満の剥がれ  
D:15%以上の剥がれ

#### 実施例2

プライマーとしてシラノール基を有する三井化学ポリウレタン社製1液型ポリウレタンディスパージョン(分散媒は水である)『タケラックWS-5000』を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミック層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

#### [0114] 実施例3

プライマーとして活性水素基を有する化合物としてポリエーテルポリオールを用いて調製した、アクリロイルオキシ基を有するウレタン樹脂が水に分散したエマルジョンからなるプライマー(A)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミック層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

#### [0115] 実施例4

プライマーとして活性水素基を有する化合物としてポリエーテルポリオールを用いて調製した、シラノール基およびアクリロイルオキシ基を有するウレタン樹脂が水に分散したエマルジョンからなるプライマー(B)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

#### [0116] 実施例5



プライマーとして活性水素基を有する化合物としてポリエーテルポリオールを用いて調製した、シラノール基およびアクリロイルオキシ基を有するウレタン樹脂が水に分散したエマルジョンからなるプライマー(C)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

[0117] 実施例6

プライマーとして活性水素基を有する化合物としてポリエーテルポリオールを用いて調製した、シラノール基、アクリロイルオキシ基、および3官能以上の架橋性部分を有するウレタン樹脂が水に分散したエマルジョンからなるプライマー(D)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

[0118] 実施例7

プライマーとしてシラノール基を有する三井化学ポリウレタン社製1液型自己架橋型ポリウレタンディスパージョン『タケラックWS-5100』と、前記プライマー(A)を固形分濃度で1:1となるように混ぜたものを用い、フォトクロミックコート層塗膜後の熱硬化温度を90℃、1時間にした以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

[0119] 実施例8

プライマーとしてシラノール基を有する三井化学ポリウレタン社製1液型自己架橋型ポリウレタンディスパージョン『タケラックWS-6021』と、前記プライマー(A)を固形分濃度で1:1となるように混ぜたものを用いた以外は実施例7と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例7と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

[0120] 実施例9

レンズ基材として厚さ2mmのポリカーボネートレンズ基材に、プライマー成分に、前記プライマー(D)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-1にまとめた。

[0121] 実施例10

実施例1において、フォトクロミック重合性組成物に、N-メチルジエタノールアミン3重量部加えた以外は、実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1-2にまとめた。

[0122] 実施例11

実施例6において、プラスチックレンズ基材として、中心部の厚さ1.2mm、辺縁部の厚さ10mmで、直径75mmの屈折率1.60のMR-8基材(チオウレタン樹脂プラスチックレンズ)を使用した以外は、実施例6と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例6と同様の評価を行った。結果を表1-2にまとめた。

[0123] 実施例12

実施例6において、プラスチックレンズ基材として、中心部の厚さ1.2mm、辺縁部の厚さ10mmで、直径75mmの屈折率1.50のCR-39基材(アリル樹脂プラスチックレンズ)を使用した以外は、実施例6と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例6と同様の評価を行った。結果を表1にまとめた。

[0124] 実施例13

実施例6において、プライマー塗膜後に120℃1時間加熱乾燥した後にフォトクロコティング液を塗膜した以外は、実施例6と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例6と同様の評価を行った。結果を表1-2にまとめた。

[0125] [表1-1]

表1-1

	プライマー						物性評価結果			
	名称	官能基	樹脂系	自己乳化 or 強制乳化	平均粒 径(nm)	基材	フタクロ コーティング 施油性	変形	密着性	耐水性
実施例1	タケラック WS-6201	Si-OH	ホリエーテル	自己乳化	90	チオウレタン	A	A	B	B
実施例2	タケラック WS-5000	Si-OH	ホリエステル	自己乳化	70	チオウレタン	A	A	B	B
実施例3	(A)	CH <sub>2</sub> =CHC(O)O-	ホリエーテル	自己乳化	60	チオウレタン	A	A	A	B
実施例4	(B)	Si-OH CH <sub>2</sub> =CHC(O)O-	ホリエーテル	自己乳化	70	チオウレタン	A	A	A	B
実施例5	(C)	Si-OH CH <sub>2</sub> =CHC(O)O-	ホリエーテル	自己乳化	90	チオウレタン	A	A	A	B
実施例6	(D)	Si-OH CH <sub>2</sub> =CHC(O)O-	ホリエーテル 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	70	チオウレタン	A	A	A	A
実施例7	タケラック WS-5100 (A)	Si-OH CH <sub>2</sub> =CHC(O)O-	ホリカーホ	自己乳化	60	チオウレタン	A	A	A	B
実施例8	タケラック WS-6201 (A)	Si-OH CH <sub>2</sub> =CHC(O)O-	ホリエーテル	自己乳化	90	チオウレタン	A	A	A	B
実施例9	(D)	Si-OH CH <sub>2</sub> =CHC(O)O-	ホリエーテル 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	70	ホリカーホネット	A	A	A	A

[0126] [表1-2]

表1-2	プライマー					物性評価結果				
	名称	官能基	樹脂系	自己乳化 or 強制乳化	平均粒 径 (nm)	基材レンズ	フォトクロ ミックコー ティング 施性	変形	密着性	耐水性
実施例 10	タテック WS-6201	Si-OH	ホリエーテル	自己乳化	90	チオウレタン	A*	A*	A*	A*
実施例 11	(D)	Si-OH CH2=CHC(O)O-	ホリエーテル 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	70	チオウレタン 肉薄 (1.2mm)	A	A	A	A
実施例 12	(D)	Si-OH CH2=CHC(O)O-	ホリエーテル 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	70	アリアル 肉薄 (1.2mm)	A	A	A	A
実施例 13	(D)	Si-OH CH2=CHC(O)O-	ホリエーテル 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	60	チオウレタン	A	A	A	A
実施例 14	タテックWS- 6201	Si-OH	ホリエーテル	自己乳化	90	チオウレタン	A	A	B	B
実施例 15	(E)	Si-OH CH2=CHC(O)O-	ホカ-ホネート 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	90	チオウレタン	A	A	A	A
実施例 16	(F)	CH2=CHC(O)O-	ホカ-ホネート 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	90	ホリカ-ホネート	A	A	A	A
実施例 17	タテックW- 6010	-	ポリカーボネート	自己乳化	60	チオウレタン	A	A	C	D
実施例 18	(E)	Si-OH CH2=CHC(O)O-	ホリカ-ホネート 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	90	ホリカ-ホネート	A	A	A	A
実施例 19	(E)	Si-OH CH2=CHC(O)O-	ホリカ-ホネート 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	90	ホリカ-ホネート	A	A	A	A
実施例 20	(G)	CH2=CMeC(O)O-	ホリカ-ホネート 3官能性基 架橋構造有り	自己乳化	90	ホリカ-ホネート	A	A	A	A

\* アミン化合物含有フォトクロミックコーティング剤の使用

[0127] 比較例1

プライマー成分として三井化学ポリウレタン社製湿気硬化型プライマー『タケネート M-402P』を使用し、これと酢酸ブチルを重量比で1:1となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌したものをを用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2にまとめた。

[0128] 比較例2

プライマーを用いず、基材にフォトクロミックコーティング剤を直接塗布した以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2にまとめた。

## [0129] 比較例3

実施例10において、プラスチックレンズ基材として、中心部の厚さ1.2mm、辺縁部の厚さ10mmで、直径75mmの屈折率1.60のMR-8基材(チオウレタン樹脂プラスチックレンズ)を使用し、プライマーを用いなかった以外は、実施例10と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例10と同様の評価を行った。結果を表2にまとめた。本比較例では、ウレタン樹脂からなるプライマー層が存在しないために、フォトクロミックコート層形成するための光照射時において、フォトクロミックコーティング剤の重合硬化に起こる収縮に伴い発生する応力を緩和できずに、光照射による加熱により軟化した基材が変形してしまった。また、耐水性もE評価であった。

## [0130] [表2]

	プライマー	基材レンズ	物性評価結果			
			フクロ コーティング 施用性	変形	密着性	耐水性
比較例1	湿気硬化型：タネート M-402P	チオウレタン	D	A	A	A
比較例2	—	↑	A	A	E	E
比較例3	—	チオウレタン 肉薄(1.2mm)	A*	D*	B*	E*

\* アミン化合物含有フクロクロミックコーティング剤使用

[0131] 実施例14

(プライマー層の形成)

レンズ基材として直径75mm、5カーブ、厚さ2.0mmのMR-8(チオウレタン樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.60)を用いた。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、50℃の10質量%水酸化ナトリウム水溶液に10分浸漬した後、温水で十分洗

浄し、室温で30分乾燥した。その基材に、プライマーとしてシラノール基を有する三井化学ポリウレタン社製1液型自己架橋型ポリウレタンディスパージョン『タケラックWS-6021』2gを、MIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて、スピコートした。

(プライマーのスピコート)

直径75mmのレンズをMIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて70rpmで回転させながら、ノズル内径0.4mmのディスペンサーを用いて0.17g/sの吐出速度でレンズの中心にディスペンスした。その後8秒かけてレンズ中心からレンズ端へディスペンサーを移動させながらプライマー液を滴下した。なお、ノズルは、レンズの距離が1~3mmを保つよう移動軌跡を調整しながら移動させた。

その後、室温で15分自然乾燥を行った。

(フォトクロミックコート層の形成)

次に別途実施例1と同様にして調製したフォトクロミックコーティング剤、約2gをMIKASA製スピコーター1H-DX2を用いて、乾燥させたレンズ基材の表面にスピコートした。

(フォトクロミックコートのスピコート)

直径75mmのレンズを50rpmで回転させながら、ノズル内径0.8mmのディスペンサーを用いて0.17g/sの速度でレンズの中心にフォトクロミックコーティング剤をディスペンスした。その後8秒かけてレンズ中心からレンズ端へディスペンサーを移動させた。このとき、ノズルは、レンズの距離が1~3mmを保つよう移動軌跡を調整しながら移動させた。塗膜の厚さは、スピコートの条件を調整することにより硬化後に得られるフォトクロミックコート層の膜厚が $40 \pm 1 \mu\text{m}$ となるような厚さとした。スピコートにおいて、フォトクロミックコーティング剤施用性を評価したところ、フォトクロミックコーティング剤はプライマー層に対して濡れ性が良く、容易に均一に塗布することができ、評価は、Aであった。

[0132] 次に、このようにして表面をコートしたレンズを窒素ガス雰囲気中で出力150mW/cm<sup>2</sup>のメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、フォトクロミックコーティング剤塗膜を硬化させた後にさらに110°Cの恒温器にて1時間加熱処理を行うことでフォトクロ

ミックコート層を有するレンズを作成した。硬化時における基材の変形を、得られたレンズおよび使用したのと同じレンズ基材を蛍光灯にかざし、両レンズ表面に映る蛍光灯像の違い(像の形状に変形が有るか否か)を目視で調べたところ、2つの像には違い(変形)が見られず、非変形性評価はAであった。結果を表1-2にまとめた。

[0133] 実施例15

レンズ基材として直径75mm、5カーブ、厚さ2.0mmのMR-7(チオウレタン樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.67)を用い、プライマー成分として、活性水素基を有する化合物としてポリカーボネートポリオールを用いて調製した、シラノール基、アクリロイルオキシ基、3官能以上の架橋性部分を有するウレタン樹脂を含む水を分散媒とするエマルジョンからなるプライマー(E)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例14と同様の評価を行った。結果を表1-2にまとめた。

[0134] 比較例4

プライマー成分として三井化学ポリウレタン社製湿気硬化型プライマー『タケネートM-402P』を使用し、これと酢酸ブチルを重量比で1:1となるように調合し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌したものをを用いた以外は実施例14と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成した。しかしながら、プライマー層に対するフォトクロミックコーティング剤の濡れ性が悪いため、可撓性フィルムなどを用いた強制的な伸展を行わないスピコーティングでは塗り残し(コーティング剤が塗布されない部分)が発生し、良好なフォトクロミックコート層を形成することができなかった。

[0135] 実施例16

直径75mm、5カーブ、厚さ2.0mmのポリカーボネートレンズ基材に、プライマー成分として、活性水素基を有する化合物としてポリカーボネートポリオールを用い、アクリロイルオキシ基、3官能以上の架橋性部分を有する(F)を用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例14と同様の評価を行った。結果を表1-2にまとめた。

[0136] 実施例17



レンズ基材として厚さ2.0mmのMR-8(チオウレタン樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.60)を用い、プライマー成分として特定の官能基及び3官能以上の架橋性部分を有しない三井化学ポリウレタン社製1液型ポリウレタンディスパーション『タケラックW-6010』を用いた以外は、実施例1と同様の評価を行なった。結果を表1-2にまとめた。

[0137] 実施例18

実施例1におけるフォトクロミックコーティング剤の調製において、フォトクロミック化合物として、1',5'-ジメチル-6'-フルオロ-6''-モルホリノジスピロ(シクロヘキサン-1,3')-(3H)インドール-2'-(2H),3''-(3H)ナフト(3,2-a)(1,4)オキサジン;0.5質量部、PC-1;1質量部、及びPC-2;1質量部を使用し、更に安定剤としてベンゼンプロパン酸、3-(2-Hベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、C7-9側鎖及び直鎖アルキルエステルを5質量部を追加添加した他は同様にしてフォトクロミックコーティング剤を調製した。その後、調製されたフォトクロミックコーティング剤を使用する他は実施例15と同様にして、プライマー層及びフォトクロ層の成形並びに評価を行なった。その結果、フォトクロミックコーティング剤施用性:A、レンズ変形A、密着性A、耐水性Aであった。

[0138] 実施例19

実施例1におけるフォトクロミックコーティング剤の調製において、安定剤としてエチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]5質量部を追加添加した他は同様にしてフォトクロミックコーティング剤を調製した。その後、調製されたフォトクロミックコーティング剤を使用する他は実施例15と同様にして、プライマー層及びフォトクロ層の成形並びに評価を行なった。その結果、フォトクロミックコーティング剤施用性:A、レンズ変形A、密着性A、耐水性Aであった。

[0139] 実施例20

プライマー成分として、活性水素基を有する化合物としてポリカーボネートポリオールを用いて調製した、シラノール基、メタクリロイルオキシ基、3官能以上の架橋性部分を有するウレタン樹脂が水に分散したエマルジョンからなるプライマー(G)を用い

た以外は実施例16と同様の方法でフォトクロミックコート層を有するレンズを作成し、実施例16と同様の評価を行った。その結果、フォトクロミックコーティング剤施用性：A、レンズ変形A、密着性A、耐水性Aであった。

## 請求の範囲

- [1] 光学基材の表面にプライマー層を介してフォトクロミック化合物を含むコーティング液から形成されるフォトクロミック層が接合された積層構造を有する光学物品を製造する方法であって、光学基材の表面にウレタン樹脂を含むエマルジョンからなるプライマーを塗布してプライマー層を形成する工程(A)、及び該工程で形成されたプライマー層上にフォトクロミックコート層を形成する工程(B)を含むことを特徴とする前記光学物品の製造方法。
- [2] 前記プライマーが、シラノール基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の基を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンであることを特徴とする、請求項1に記載の光学物品の製造方法。
- [3] 前記プライマーが、ポリカーボネートポリオール由来の骨格を有するウレタン樹脂を含むエマルジョンであることを特徴とする、請求項1または請求項2に記載の光学物品の製造方法。
- [4] 前記工程(A)において、スピコートによりプライマーを塗布してプライマー層を形成し、かつ  
前記工程(B)において、スピコートによりフォトクロミックコーティング液を塗布して、フォトクロミック層を形成することを特徴とする、請求項1に記載の光学物品の製造方法。
- [5] 請求項1に記載の製造方法により得られる光学物品。
- [6] 前記光学基材がポリカーボネートからなり、かつ請求項1に記載の製造方法により得られる光学物品。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/063068

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  <i>G02B5/23(2006.01) i, B05D1/36(2006.01) i, B05D7/24(2006.01) i, G02C7/10(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>G02B5/23, B05D1/36, B05D7/24, G02C7/10</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007</i>  <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>WO 2004/078476 A1 (Tokuyama Corp.), 16 September, 2004 (16.09.04), Full text; all drawings &amp; JP 2005-199683 A &amp; US 2006/0269741 A1 &amp; EP 1602479 A1</td> <td>1, 4-6 2, 3</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2001-288412 A (Seiko Epson Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Par. No. [0060] (Family: none)</td> <td>1, 4-6 2, 3</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 11-302598 A (Nikon Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Par. Nos. [0040] to [0042] (Family: none)</td> <td>1, 4-6 2, 3</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y A	WO 2004/078476 A1 (Tokuyama Corp.), 16 September, 2004 (16.09.04), Full text; all drawings & JP 2005-199683 A & US 2006/0269741 A1 & EP 1602479 A1	1, 4-6 2, 3	Y A	JP 2001-288412 A (Seiko Epson Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Par. No. [0060] (Family: none)	1, 4-6 2, 3	Y A	JP 11-302598 A (Nikon Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Par. Nos. [0040] to [0042] (Family: none)	1, 4-6 2, 3
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y A	WO 2004/078476 A1 (Tokuyama Corp.), 16 September, 2004 (16.09.04), Full text; all drawings & JP 2005-199683 A & US 2006/0269741 A1 & EP 1602479 A1	1, 4-6 2, 3												
Y A	JP 2001-288412 A (Seiko Epson Corp.), 16 October, 2001 (16.10.01), Par. No. [0060] (Family: none)	1, 4-6 2, 3												
Y A	JP 11-302598 A (Nikon Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Par. Nos. [0040] to [0042] (Family: none)	1, 4-6 2, 3												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 20 September, 2007 (20.09.07)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 02 October, 2007 (02.10.07)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/063068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-274938 A (Seiko Epson Corp.), 06 October, 2005 (06.10.05), Par. Nos. [0042], [0043] (Family: none)	1, 4-6 2, 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B5/23(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i										
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 (IPC)) Int.Cl. G02B5/23, B05D1/36, B05D7/24, G02C7/10										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2007年									
日本国実用新案登録公報	1996-2007年									
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号								
Y	WO 2004/078476 A1 (株式会社トクヤマ) 2004.09.16, 全文, 全図	1, 4-6								
A	& JP 2005-199683 A & US 2006/0 269741 A1 & EP 1602479 A1	2, 3								
Y	JP 2001-288412 A (セイコーエプソン株式会社) 2001.10.16, 段落【0060】	1, 4-6								
A	(ファミリーなし)	2, 3								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 20.09.2007	国際調査報告の発送日 02.10.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 本田 博幸 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 2905								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求の範囲の番号
Y A	JP 11-302598 A (株式会社ニコン) 1999. 11. 02, 段落【0040】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1, 4-6 2, 3
Y A	JP 2005-274938 A (セイコーエプソン株式会社) 2005. 10. 06, 段落【0042】, 【0043】 (ファミリーなし)	1, 4-6 2, 3