

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年11月13日 (13.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/136241 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 75/08 (2006.01) G02B 3/00 (2006.01)
B29C 39/02 (2006.01) G02C 7/02 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01) B29L 11/00 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

内 Tokyo (JP). 杉本 雅信 (SUGIMOTO, Masanobu)
[JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番
5号 H O Y A株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/056889

(74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門三丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ
門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2008年4月7日 (07.04.2008)

(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2007-118624 2007年4月27日 (27.04.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): H O Y A
株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 門脇 慎一郎
(KADOWAKI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒1618525 東京
都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A株式会
社内 Tokyo (JP). 岡本 恭尚 (OKAMOTO, Yasuhisa)
[JP/JP]; 〒1618525 東京都新宿区中落合2丁目7番
5号 H O Y A株式会社内 Tokyo (JP). 榎戸 孝弘
(ENOKIDO, Takahiro) [JP/JP]; 〒1618525 東京都
新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A株式会

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, 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, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF REACTION PRODUCT FOR USE IN THE PRODUCTION OF PLASTIC LENS,
METHOD FOR PRODUCTION OF PLASTIC LENS, AND PLASTIC LENS

(54) 発明の名称: プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法、プラスチックレンズの製造方法及びプラス
チックレンズ

(57) Abstract: Disclosed are: a method for producing a reaction product for use in the production of a plastic lens and having a
viscosity of 100 to 1000 mPa·s at 30°C, which is characterized by adjusting the oxygen partial pressure in a reaction vessel (which
contains a raw material composition comprising at least one compound having an epithio group and a sulfur) to 1000 Pa or lower
and conducting the reaction while hermetically sealing the reaction vessel; a method for producing a plastic lens, which comprises
producing the reaction product and polymerizing the reaction product with a polythiol compound; a method for producing a high-
quality plastic lens which has high refractivity and excellent transparency, causes less yellow discoloration, and has a high Abbe's
number; and a high-quality plastic lens produced by the aforementioned method.

(57) 要約: 本発明は、エピチオ基を有する化合物の少なくとも1種と硫黄を含む原料組成物を投入した反応容器
内の酸素分圧を1000Pa以下とし、該反応容器を密閉した状態で反応させる、30°Cにおける粘度が100~
1000mPa・sであるプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法、該プラスチックレンズ製造用反応生
成物を製造し、その後、該反応生成物とポリチオール化合物とを重合させるプラスチックレンズの製造方法、及び
該製造方法により得られるプラスチックレンズであり、高屈折率でありながら、優れた透明性と黄味着色の少ない
高アッベ数が実現された高品質なプラスチックレンズの製造方法、及びその製造方法により得られる高品質なプラ
スチックレンズを提供する。

WO 2008/136241 A1

明 細 書

プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法、プラスチックレンズの製造方法及びプラスチックレンズ

技術分野

[0001] 本発明は、高屈折率及び高アッベ数を有するプラスチックレンズ、特に眼鏡用プラスチックレンズの製造に好適に用いられるプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法、該プラスチックレンズ製造用反応生成物を主成分とするレンズ原料組成物を用いたプラスチックレンズの製造方法及び該製造方法により得られるプラスチックレンズに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、プラスチックレンズは、無機ガラスレンズと比較して、軽量で割れにくい上、染色が容易であるなどの特性を有することから、ファッション性が重視される眼鏡レンズなどに広く普及している。しかしながら、一般的なレンズ用プラスチックは、ガラスよりも屈折率が小さい。したがって、プラスチックレンズは、ガラスレンズに比べ、マイナスレンズではコバ厚が厚くなり、プラスレンズでは中心厚が厚くなるのを免れないという欠点を有している。そのため、屈折率がより高いプラスチックレンズ材料の開発が進められてきた。屈折率を高くする方法としては、これまで、例えば芳香環を導入する方法、フッ素原子以外のハロゲン原子を導入する方法、硫黄原子を導入する方法などが、数多く提案されている。

例えば特許文献1及び2には、エピチオ化合物等の含硫黄化合物と、硫黄原子及び／又はセレン原子との混合物を含有してなる光学材料用組成物を重合硬化させることにより、屈折率1.71以上のプラスチックレンズを得る方法が開示されている。

しかしながら、特許文献1又は2に記載の方法では、屈折率が特に高く、透明性に優れ、高いアッベ数が維持された色収差に優れる、高品質の眼鏡用レンズを製造することが難しい。すなわち、より高屈折率のプラスチックレンズを得るために、特許文献1又は2に記載の方法で材料を調製すると、製造されたレンズに無機化合物が析出しやすくなる。この傾向は、屈折率が1.75以上の高屈率レンズにおいて特に顕著

である。無機化合物が析出しているレンズは、透明性が低下したりアッペ数が低くなったり、黄味着色を帯びてしまう。

また、特許文献3では、硫黄と、エピチオ化合物のプレポリマー(プラスチックレンズ用反応生成物)を作製し、該プレポリマーをフィルターで濾過して得られた硫黄含有プレポリマーを用いたプラスチックレンズの製造方法が提案されているが、屈折率が1.75以上のレンズは得られていない。

[0003] 特許文献1:特開2001-2783号公報

特許文献2:特開2001-2933号公報

特許文献3:特開2005-281527号公報

発明の開示

[0004] 本発明は、高屈折率などの所望の特性を有するプラスチックレンズが製造可能なプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、高屈折率でありながら、優れた透明性と黄味着色の少ない高アッペ数が実現された高品質なプラスチックレンズの製造方法、及び該製造方法により得られる高品質なプラスチックレンズを提供することを目的とする。

[0005] 本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、エピチオ基を有する化合物(以下、「エピチオ化合物」と称することがある。)と硫黄との加硫反応を特定の条件下で行って得られるプラスチックレンズ製造用反応生成物を用いることにより、高屈折率などの所望の特性を有するプラスチックレンズが得られることがわかった。

すなわち、加硫促進剤や触媒を過剰に加えることなく、上記加硫反応を短時間で終了させることにより得られるプラスチックレンズ製造用反応生成物を原料に用いることにより、高アッペ数で黄味着色が抑制され、透明性に優れる高屈折率プラスチックレンズを得ることに初めて成功し、新規なプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法を見出したのである。

また、本発明者らは、上記プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法を見出したことによって、曇りの発生や硫黄の再析出が抑制された新規なプラスチックレンズを製造する方法をも見出した。

本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

[0006] すなわち、本発明は、以下のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法、プラスチックレンズの製造方法及びプラスチックレンズを提供するものである。

1. エピチオ基を有する化合物の少なくとも1種と硫黄を含む原料組成物を投入した反応容器内の酸素分圧を1000Pa以下とし、該反応容器を密閉した状態で反応させることを特徴とする、30℃における粘度が100～1000mPa・sであるプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。
2. 反応容器内の酸素分圧を、該反応容器を減圧することによって調整する上記1記載のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。
3. 硫黄の含有量が、レンズ原料組成物の全量を基準として10～25質量%の範囲である上記1又は2記載のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。
4. ポリチオール化合物を、原料組成物と共に反応容器に投入する上記1～3のいずれかに記載のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。

[0007] 5. エピチオ基を有する化合物の少なくとも1種と硫黄を含む原料組成物を投入した反応容器内の酸素分圧を1000Pa以下とし、該反応容器を密閉した状態で反応させて30℃における粘度が100～1000mPa・sであるプラスチックレンズ製造用反応生成物を製造し、その後、該反応生成物とポリチオール化合物とを重合させることを特徴とするプラスチックレンズの製造方法。

6. 重合に用いるポリチオール化合物の少なくとも一部を、原料組成物と共に反応容器に投入する上記5記載のプラスチックレンズの製造方法。
7. 反応容器内の酸素分圧を、該反応容器を減圧することによって調整する上記5又は6記載のプラスチックレンズの製造方法。
8. 硫黄の含有量が、レンズ原料組成物の全量を基準として10～25質量%の範囲である上記5～7のいずれかに記載のプラスチックレンズの製造方法。
9. 上記5～8のいずれかに記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。

[0008] 本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法によれば、比較的低温、かつ短時間で加硫反応を促進させることができる。このため、プラスチックレンズ製造用反応生成物の黄味着色や透明度の低下が抑制される。また、加硫促進剤が過剰に添加されないので、加硫反応の制御が容易である。

また、プラスチックレンズ製造用反応生成物の30℃における粘度を100～1000mPa・sに設定することにより、注入作業が行いやすく、しかも、反応生成物中の硫黄が適度に消費されて硫黄の析出が抑制される。

[0009] また、本発明のプラスチックレンズの製造方法によれば、上記プラスチック製造用反応生成物とポリチオール化合物との重合により、耐光性が改善された透明性に優れた高屈折率かつ高アッベ数のプラスチックレンズを得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法は、エピチオ化合物の少なくとも1種と硫黄を含む原料組成物を投入した反応容器内の酸素分圧を1000Pa以下とし、該反応容器を密閉した状態で反応させる製造方法である。この製造方法により、30℃における粘度が100～1000mPa・sであるプラスチックレンズ製造用反応生成物を得ることができる。

[0011] 本発明において、「プラスチックレンズ製造用反応生成物」とは、エピチオ化合物と硫黄の加硫反応が適度進行して粘性の増した流動体をいう。プラスチックレンズ製造用反応生成物には、加硫反応に実質的に関与しない他の原料成分や溶媒などが混入しているものも含まれる。

例えば、上記原料組成物と共に、加硫に関与しないポリチオール化合物を反応容器に投入して反応を行った場合のポリチオール化合物を含む反応生成物も、ここで言う「プラスチックレンズ製造用反応生成物」に含まれる。

[0012] 上記原料組成物は、エピチオ化合物中に硫黄を混合し、溶解させたものである。高屈折率のプラスチックレンズを得るためには、プラスチックレンズ製造用反応生成物中の硫黄濃度が高いこと、すなわち上記原料組成物中の硫黄濃度が高いことが好ましい。このため、エピチオ化合物への硫黄の溶解は、エピチオ化合物を80℃以下の温度で、好ましくは60～80℃の温度で加熱し、攪拌しながら行うことが好ましい。

また、原料組成物の状態を安定化させて加硫反応を再現性良く行なうために、硫黄溶解時または溶解後に10～2000Paの圧力範囲で5～60分間の減圧脱泡を行なうのが好ましい。加硫促進剤は、硫黄を溶解し、減圧脱泡した後に、温調下で適量を添加する。

[0013] 加硫促進剤としては、2-メルカプト-N-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-エチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、N-ブチルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、4-ブチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等のイミダゾール系、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム系、ジフェニルグアニジン、ジオートリルグアニジン等のグアニジン系などが挙げられる。これらの好ましい添加量は、上記原料組成物の全量を基準にして0.001～0.1質量%の範囲である。

[0014] 本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造において、加硫反応における反応容器内の酸素分圧は1000Pa以下に調整する。

反応容器内の酸素分圧を調整する方法は、特に限定されない。例えば、反応容器内の空気を排気したり、反応容器内の空気を不活性ガスで置換したりすることにより、反応容器内の酸素分圧を1000Pa以下とすることができる。具体的には、加硫促進剤投入後に減圧脱泡操作を行って、そのまま反応容器内の減圧状態を保つことにより、反応容器内の酸素分圧を低下させることができる。なお、ここでの酸素分圧とは、反応容器内圧力と反応容器内の気体の常圧相当時の酸素濃度の積として定義される。

反応容器内の空気を不活性ガスで置換する場合、不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。これらの中で、安価で入手が容易である点から窒素が好ましい。しかし、窒素には、不純物として、加硫反応を阻害する要素になり得る酸素が含まれやすいので、純度99%以上の窒素を用いるのがより好ましい。

[0015] 一方、大気下で加硫反応させた場合、あるいは減圧操作によって生成ガスを排気しながら加硫反応させた場合、同じ粘度のプラスチックレンズ製造用反応生成物を得るための反応時間は極端に長くなり、その結果、該反応生成物を用いて得られたレンズの黄味着色が大きくなってしまう。同じ反応時間で同等の粘度を得るためには、加硫促進剤をより多く投入したり、反応温度を高くしたりする必要があるが、レンズの

着色防止の観点から好ましくない。さらにこのような条件では、加硫反応の進行とともに反応速度が加速度的に速くなってしまう等の不都合があり、反応の制御もより困難なものとなる。

[0016] 酸素分圧を所定圧力に調整した後、反応容器を密閉した状態で攪拌しながら適度な温度を保って加硫反応を進行させる。加硫反応では、酸素は実質的に生成されない。加硫反応中の反応容器内の酸素分圧は、事前に調整した値が維持される。したがって、加硫反応が進行しているときの反応容器内は、酸素分圧1000Pa以下の状態が維持される。

また、反応容器が密閉されると、反応で生成した硫黄分を含むガス(例えば、硫化水素)が外部に流出することが抑制される。この硫黄分を含むガスは、反応容器内での加硫反応に効率的に利用されるので、反応容器に投入したほとんどの硫黄成分を、加硫反応で消費することができる。さらに、加硫反応で発生したガスは、硫黄による加硫反応を穏やかに促進する効果を有していると考えられる。加硫反応で発生したガスを排出しないことにより、過剰の加硫促進剤や触媒を使用しなくても、加硫反応が短時間で終了する。

また、過剰の加硫促進剤や触媒を使用しないので、反応が急激に進行しない。このため、加硫反応の制御が容易である。したがって、次工程の注入に適した増粘領域で再現性よく正確に反応を停止させることが可能となり、常に均等なプラスチックレンズ用反応性生物を得ることができる。

[0017] 本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物を用いて得られるレンズの黄味着色を防ぐ観点から、加硫反応は、できるだけ低温、且つ短時間で終わることが好ましい。加硫反応は、好ましくは30～80℃の温度範囲で、より好ましくは40～65℃の温度範囲で攪拌しながら行うことが好ましい。反応時間は、好ましくは1～5時間、より好ましくは2～5時間である。

本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法においては、このような比較的低温の温度範囲でも加硫反応は十分に進行する。このため、該反応生成物を用いて製造されたプラスチックレンズにおける曇りの発生や硫黄の再析出が抑制される。

本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法によれば、加硫反応の制御が容易で、しかも穏やかな条件の低温、短時間で反応を終えることができるため、得られたプラスチックレンズ製造用反応生成物を用いることにより、黄味着色の少ないプラスチックレンズを効率的に製造することができる。

- [0018] 高屈折率レンズを得るための硫黄の好ましい添加量は、レンズ原料組成物の全量を基準として、10～25質量％程度である。硫黄の添加量がレンズ原料組成物の全量を基準として10質量％未満であると、得られるプラスチックレンズの屈折率が不十分となり、25質量％を超えると硫黄の溶解状態が不安定となって、得られるプラスチックレンズに曇りが発生したり、硫黄の再析出が起こる場合がある。

また、得られるプラスチックレンズの着色を少なくするという観点から、上記硫黄としては、沸点120℃以下の不純物を除去し、かつ純度が98質量％以上のものが好ましく用いられる。沸点120℃以下の不純物の除去方法としては、特に限定されないが、例えば硫黄を常圧又は減圧加熱して不純物を除去する方法、硫黄を昇華させて再結晶化させる方法、及び硫黄を加熱溶解させて再結晶化させる方法などが挙げられる。

- [0019] 上記加硫反応の制御は、反応系の粘度や屈折率を適宜に測定、監視することによって行なわれる。なお、反応系における屈折率は n_d である。反応の最適な停止点は、原料組成物におけるエピチオ化合物と硫黄の濃度、レンズ原料として使用するポリチオール化合物の種類と量によっても変化するため、一様に定めることはできないが、少なくとも最終的に得られるレンズに十分な透明性が得られるまでに加硫反応が進行した点である。

上記加硫反応により得られる本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物の粘度は、粘度と屈折率の関係から間接的に求めることができる。すなわち、上記加硫反応の複数の反応ポイントで反応生成物の屈折率を測定すると共に、その屈折率における粘度を測定し、屈折率と粘度との関係をあらかじめ求めておく。これにより、上記反応生成物の粘度は、該反応生成物の屈折率を測定することにより、上記関係に基づいて間接的に求めることができる。そして、最終的なレンズにおいて透明性が得られる範囲で、上記停止点となる屈折率を選択することにより、プラスチックレンズ製造

用反応生成物の粘度を調整することができる。

[0020] プラスチックレンズ製造用反応生成物を得るための加硫反応の停止点を、屈折率の測定によって決定する場合、例えば以下のように行うことができる。すなわち、エピチオ化合物と硫黄との加硫反応の過程でプラスチックレンズ製造用反応生成物の屈折率が段階的に異なるように、複数の反応ポイントで該反応生成物を抜き取る。そして、各反応生成物を室温近傍まで冷却しても硫黄が再析出せず、且つ、ポリチオール化合物等を加え、重合して得られる最終的なレンズにおいて透明性が得られるような条件のプラスチックレンズ製造用反応生成物の屈折率を停止点とすることができる。

[0021] プラスチックレンズ製造用反応生成物の屈折率が停止点まで上昇した時点において、加温を終了し、速やかに室温近傍まで冷却させることが望ましい。その際に反応を十分に停止させるため、反応停止用助剤として酸性リン酸エステル類、ジメチルチンジクロライドなどを適量加えて停止させてもよい。停止点におけるプラスチックレンズ製造用反応生成物の30℃における粘度は、100～1000mPa・sの範囲であり、好ましくは200～800mPa・sの範囲である。上記レンズ原料組成物の全量を基準として硫黄の添加量が10質量%以上のときに粘度が100mPa・s未満であると、室温まで冷却したときに硫黄が再析出してしまうおそれがある。また、粘度が1000mPa・sを超える領域では、粘度が急激に上昇する傾向が強くなって反応の制御が極めて難しくなり、さらに、後で加える他のレンズ原料との混合操作や鋳型への注入操作も困難になる。

[0022] 本発明において、エピチオ化合物はエピスルフィド系のモノマーとも言い、このモノマーの具体例としては、1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィド、1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピル)シクロヘキサン等の脂環族骨格を有するエピスルフィド化合物; 1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピ

ルチオメチル)ベンゼン、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、4, 4-ビス(β -エピチオプロピルチオ)ビフェニル、1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピル)ベンゼン等の芳香族骨格を有するエピスルフィド化合物; 2, 5-ビス(β -エピチオプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β -エピチオプロピルチオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β -エピチオプロピルチオエチル)-1, 4-ジチアン、2, 3, 5-トリ(β -エピチオプロピルチオエチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(β -エピチオプロピル)-1, 4-ジチアン等のジチアン環骨格を有するエピスルフィド化合物; 2-(2- β -エピチオプロピルチオエチルチオ)-1, 3-ビス(β -エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス[(2- β -エピチオプロピルチオエチル)チオ]-3-(β -エピチオプロピルチオ)プロパン、テトラキス(β -エピチオプロピルチオメチル)メタン、1, 1, 1-トリス(β -エピチオプロピルチオメチル)プロパン、ビス(β -エピチオプロピル)スルフィド、ビス(β -エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(β -エピチオプロピル)エーテル、ビス(β -エピチオプロピル)メタン、1, 2-ビス(β -エピチオプロピル)エタン、1, 3-ビス(β -エピチオプロピル)プロパン等の脂肪族骨格を有するエピスルフィド化合物などが挙げられる。

[0023] これらの中でも、好ましいエピチオ化合物としては、ビス(β -エピチオプロピル)スルフィド、ビス(β -エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(β -エピチオプロピル)エーテル、ビス(β -エピチオプロピル)メタン、1, 2-ビス(β -エピチオプロピル)エタン、1, 3-ビス(β -エピチオプロピル)プロパン、2, 5-ビス(β -エピチオプロピル)-1, 4-ジチアン、1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピル)シクロヘキサン、1, 3-及び1, 4-ビス(β -エピチオプロピル)ベンゼン、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β -エピチオプロピルチオ)シクロヘキシル]スルフィドが挙げられ、高屈折率レンズ用途として、特に好ましいエピチオ化合物としては、ビス(β -エピチオプロピル)スルフィド、ビス(β -エピチオプロピル)ジスルフィド、2, 5-ビス(β -エピチオプロピル)-1, 4-ジチアンが挙げられる。

。なお、これらのエピチオ化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

[0024] ポリチオール化合物は高い屈折率と高いアッペ数を維持しながら実用的な耐光性を付与するために加えられる。ポリチオール化合物の使用量は、上記プラスチックレンズ製造用反応生成物とポリチオール化合物を含むレンズ原料組成物の全量を基準として、好ましくは3～30質量%、より好ましくは5～20質量%である。ポリチオール化合物の使用量が3質量%未満であると耐光性の改善が不十分となり、30質量%を超えると目標とする1.75以上の屈折率が得られなくなる。

なお、プラスチックレンズ製造用反応生成物と混合するポリチオール化合物は、少なくともその一部を、プラスチックレンズ製造用反応生成物を得るための原料組成物にあらかじめ加えておくこともできる。これによりプラスチックレンズ製造用反応生成物中への硫黄の溶解量を増やすことができるため、より高い屈折率を有するプラスチックレンズを得ることができる。

[0025] 本発明で用いるポリチオール化合物としては、例えば、メタンジチオール、エタンジチオール、プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-トリメルカプトプロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメトキシブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(2-メルカプトアセテート)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール(3-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス(メルカプトメチル)-1,3-プロパンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトブ

ロパン、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピル)メタン、1, 2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1, 2-(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1, 2-(3-メルカプトプロピル)エタン、1, 3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)-3-メルカプトプロパン、2-メルカプトエチルチオ-1, 3-プロパンジチオール、1, 2, 3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトメチル)-3, 6, 9-トリチア-1, 11-ウンデカンジチオール、ビス(1, 3-ジメルカプト-2-プロピル)スルフィド、3, 4-チオフエンジチオール、テトラヒドロチオフエン-2, 5-ジメルカプトメチル、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(メルカプトエチル)-1, 4-ジチアン等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有するもしくは含有しない化合物等が挙げられる。

[0026] これらの化合物の中で、好ましいポリチオール化合物としては、ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、1, 2-ビス(メルカプトエチル)チオ-3-メルカプトプロパン、ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトアセテート、ペンタエリスリトールテトラキスメルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリスメルカプトアセテート、トリメチロールプロパントリスメルカプトプロピオネート及びトリメルカプトプロパンが挙げられる。なお、これらのポリチオール化合物は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

本発明において、上記プラスチックレンズ製造用反応生成物とポリチオール化合物を含むレンズ原料組成物には、所望により、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、光安定剤、内部離型剤、酸化防止剤、染料、フォトクロ染料、顔料及び帯電防止剤等の公

知の各種添加剤を加えてもよい。

[0027] また、上記プラスチックレンズ製造用反応生成物とポリチオール化合物との反応に際して、反応を促進するために触媒を添加してもよい。その触媒としては、アミン類、フォスフィン類、第4級アンモニウム塩類、第4級ホスホニウム塩類、第3級スルホニウム塩類、第2級ヨードニウム塩類、鉍酸類、ルイス酸類、有機酸類、ケイ酸類及び四フッ化ホウ酸類等を挙げることができる。これらの中でも好ましい触媒の例として、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール等のアミン類、テトラメチルホスホニウムクロライド、テトラメチルホスホニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラエチルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムクロライド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムヨウダイド、テトラ-*n*-ヘキシルホスホニウムブロマイド、テトラ-*n*-オクチルホスホニウムブロマイド等の第4級ホスホニウム塩類などを挙げることができる。また、使用される触媒は、使用するモノマーの種類に応じて選択し、使用量も調整する必要があるが、一般的にはレンズ原料組成物の全量を基準として0.001～0.1質量%が好ましい範囲である。

[0028] また、各レンズ原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行うことが、後の注型重合硬化中の気泡発生を防止する点から好ましい。この脱ガス操作における減圧度は、好ましくは10～5000Pa程度であり、より好ましくは100～2000Paの範囲である。本発明のプラスチックレンズ製造用反応生成物を含むレンズ原料組成物、あるいはプラスチックレンズ製造用反応生成物及びポリチオール化合物を0.2～20 μ m程度の孔径を有するフィルターで濾過し精製することは、本発明のプラスチックレンズの品質をさらに高める上から好ましい。

プラスチックレンズを得るためのレンズ原料組成物をガラスや金属製の型に注入後、電気炉等による重合硬化を行うことにより、プラスチックレンズを得ることができる。硬化温度は5～120℃程度、硬化時間は、通常1～72時間程度である。また、硬化終了後、本発明のプラスチックレンズの歪を除くために、硬化物を50～150℃の温度で10分～5時間程度アニール処理を行うことが好ましい。

[0029] 本発明のプラスチックレンズの製造方法により得られたプラスチックレンズが重合後

に型から剥がれにくい場合は、公知の外部離型剤を使用して型から剥がすか、あるいは公知の内部離型剤をレンズ原料組成物に添加することにより、離型性を向上させることが好ましい。外部離型剤と内部離型剤の両方を使用してもよい。

また、本発明に係るレンズ原料組成物には、紫外線からレンズ及び／又は目を保護する目的で紫外線吸収剤を添加してもよい。また、赤外線から目を保護する目的で赤外線吸収剤を添加してもよい。これらの添加量は使用する添加剤の吸収能と最大吸収波長にもよるが、レンズ原料組成物の全量を基準として、通常0.03～3質量％程度である。またこれらの吸収剤を、プラスチックレンズに含浸させてもよい。さらに、レンズの美観を維持又は向上させる目的で、レンズ原料組成物に酸化防止剤を添加したり、微量の青系と赤系の染料又は微量の青系と赤系の顔料を添加したりすることによりブルーイングを行うこともできる。

実施例

[0030] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、容器内酸素分圧は容器内圧力と容器内の気体をサンプリングして測定した酸素濃度の積として計算で求めた。また、得られたプラスチックレンズの物性評価は以下のようにして行った。

(1) 屈折率(n_e)とアッベ数

プラスチックレンズから測定用サンプル片を切り出し、カルニユー光学工業(株)製精密屈折率計KPR-200型を用いて20℃で測定した。表1中、 n_e は546.1nmにおける屈折率。アッベ数 ν_e は $(n_e - 1) / (n_F - n_C)$ の値である。また、 n_C は643.9nm、 n_F は480.0nmでの屈折率である。

(2) 黄色度(YI)

(株)日立製作所製の分光光度計U-4100を用いて実質的に度数の付いていない同じ仕様の中心肉厚8.0mmのレンズブランクスの分光測定を行ない、付属の演算プログラムにより黄色度(YI)を算出した。

(3) 透明性

暗室にて黒色布を背景にして卓上蛍光灯下にプラスチックレンズの外観を目視で観察し、曇りの有無等を調べた。

[0031] 実施例1

(a) プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造

ジャケットを備えたステンレス製の攪拌機付き容器に、エピチオ化合物としてビス(β -エピチオプロピル)スルフィドを2347.5質量部、硫黄(和光純薬工業(株)製; 硫黄華 純度99質量%)を瑪瑙乳鉢にて粉末化し、減圧乾燥装置(55°C、1330Pa)にて24時間、加熱処理を行ったものを711質量部、ビス(メルカプトメチル)-1,4-ジチアン75質量部、紫外線吸収剤(シプロ化成(株)製SEESORB707)を22.5質量部加え、70°Cに加熱して攪拌溶解した。

次に容器内を60°Cに降温してそのまま温度を保ち、そこに加硫促進剤としてメチマゾール(2-メルカプト-N-メチルイミダゾール)を1.5質量部加えて密閉した。容器を真空ポンプに接続して攪拌しながら減圧脱泡を開始した。激しい発泡が始まり、容器内が2000Paに達してから15分間そのまま脱泡操作を行なった。続いて容器を窒素ボンベに接続し、純度99.99%の窒素を導入して大気圧相当の圧力まで戻して密閉した。このときの容器内の気体をサンプリングして酸素濃度を測定したところ0.1%未満であった。従って、このときの酸素分圧は101.3Pa未満となる。

さらに容器内を攪拌しながら温度を保ち、加硫促進剤を投入してから3時間50分後、反応生成物の屈折率が n_d :1.671(60°C)に達したところで反応停止剤としてジメチルチンジクロライド3.6質量部を投入し、直ちにジャケットに冷媒を通して内部の冷却を始めた。20分で30°Cまで冷却し、粘度400mPa·s(30°C)のプラスチックレンズ製造用反応生成物3157.5質量部を得た。なお、このときの粘度は温度を30°Cに保ったオープン内でCBCマテリアルズ(株)製のラボ用粘度計VM-10Aを用いて測定した。

[0032] (b) プラスチックレンズの製造

ポリチオール化合物としてビス(メルカプトメチル)-1,4-ジチアン75質量部を秤量してフラスコに加え、内部離型剤として酸性リン酸エステル(城北化学工業(株)製J-P-506H)を0.12質量部、硬化触媒としてテトラブチルホスホニウムブロマイドを0.09質量部、ブルーイング剤として、商品名:ダイヤレジン ブルーG(三菱化学(株)製)と、商品名:ダイヤレジン レッドHS(三菱化学(株)製)とを、青:赤=7:3の質量換算割

合で配合し、レンズ原料組成物の全量を基準として200質量ppbとなる量を加え、攪拌溶解させた。これを上記(a)で製造したプラスチックレンズ製造用反応生成物に加えてさらに攪拌した。ほぼ均一になったところで2000Paの減圧下で攪拌しながら10分間脱気した。これを孔径1 μ mのテフロン(登録商標)フィルターにてろ過し、ガラスモールドとガスケットからなる鋳型に注入して封止した。

この鋳型を20℃から100℃まで22時間かけて緩やかに昇温し、100℃で1時間保持して重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し、プラスチックレンズを鋳型から取り出した。得られたレンズに生じている歪を軽減して度数を安定させるため、105℃で1時間加熱した後、室温まで徐冷するアニール処理を行い、プラスチックレンズを得た。

このようにして、得られたプラスチックレンズについて、上記(1)～(3)の物性を測定し、評価した。結果を表1に示す。表1に示すように、得られたプラスチックレンズは屈折率 n_d :1.755、アッベ数 v_d :30.3と優れた光学特性を有していた。また、YI:1.92が示す通り黄味着色が少なく、曇りのない透明性に優れたレンズであった。

[0033] 実施例2

(a) プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造

実施例1と同様の容器に各原料を投入して溶解し、加硫促進剤を投入して60℃で減圧脱泡を行なうところまで実施例1とまったく同様の操作を行なった。脱泡を止めてから減圧状態のまま容器を密閉したときの酸素分圧は実施例1のときと同等以下であるはずであり、101.3Pa未満と推定される。

実施例1のように、ここで窒素の導入を行わず、減圧状態で攪拌しながら温度を保って反応を進行させた。屈折率の上昇挙動は実施例1とほとんど一致しており、加硫促進剤を投入してから3時間50分後、反応生成物の屈折率が n_d :1.671(60℃)に達したところで反応停止剤としてジメチルチンジクロライド3.6質量部を投入し、直ちに内部の冷却を始めた。20分で30℃まで冷却し、粘度400mPa・s(30℃)のプラスチックレンズ製造用反応生成物を得た。

(b) プラスチックレンズの製造

(a)で製造したプラスチックレンズ製造用反応生成物を用いて実施例1とまったく同

様の操作を行い、プラスチックレンズを得た。このようにして、得られたプラスチックレンズについて、上記(1)～(3)の物性を測定、評価し、表1に示した。ここで示したように、得られたプラスチックレンズは屈折率 n_e :1.755、アッベ数 ν_e :30.3と優れた光学特性を有していた。また、 YI :1.90が示す通り黄味着色が少なく、曇りのない透明性に優れたレンズであった。

[0034] 比較例1

(a)プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造

実施例1と同様の容器に各原料を投入して溶解し、加硫促進剤を投入して60℃で減圧脱泡を行なうところまで実施例1とまったく同様の操作を行なった。続いて容器を膜式窒素発生装置に接続し、窒素を導入して大気圧相当の圧力まで戻して密閉した。このときの容器内の気体をサンプリングして酸素濃度を測定したところ1.5%であった。従って、このときの酸素分圧は1520Paとなる。なお、装置から供給される気体の酸素濃度を測定したところ1.5%であったので、用いた窒素の純度は98.5%と推定される。

さらにこの状態で攪拌しながら温度を保って反応を進行させたところ、加硫促進剤を投入してから6時間20分後、反応生成物の屈折率が実施例1と同様に n_d :1.671(60℃)に達した。そこで、反応停止剤としてジメチルチンジクロライド3.6質量部を投入し、直ちに内部の冷却を始めた。20分で30℃まで冷却し、粘度400mPa・s(30℃)のプラスチックレンズ製造用反応生成物を得た。

(b)プラスチックレンズの製造

(a)で製造したプラスチックレンズ製造用反応生成物を用いて実施例1とまったく同様の操作を行い、プラスチックレンズを得た。このようにして、得られたプラスチックレンズについて、上記(1)～(3)の物性を測定し、評価し、結果を表1に示す。表1に示すように、得られたプラスチックレンズは屈折率 n_e :1.755、アッベ数 ν_e :30.3と優れた光学特性を有していた。しかし、 YI :4.43が示す通り実施例1のレンズと比較して明らかに黄味着色が大きく、眼鏡用レンズとして好ましいものではなかった。

[0035] 比較例2

(a)プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造

実施例1と容器に各原料を投入して溶解し、加硫促進剤を投入して60℃で減圧脱泡を行なうところまで実施例1とまったく同様の操作を行なった。脱泡後、密閉状態を開放して容器内に空気を導入し、大気圧まで戻して密閉した。このときの容器内の気体をサンプリングして酸素濃度を測定したところ20.8%であった。従って、このときの酸素分圧は21070Paとなる。

さらにこの状態で攪拌しながら温度を保って反応を進行させたところ、加硫促進剤を投入してから9時間30分後、反応生成物の屈折率が実施例1と同様に $n_d:1.671$ (60℃)に達した。そこで、反応停止剤としてジメチルチンジクロライド3.6質量部を投入し、直ちに内部の冷却を始めた。20分で30℃まで冷却し、粘度400mPa・s (30℃)のプラスチックレンズ製造用反応生成物を得た。

(b) プラスチックレンズの製造

(a)で製造したプラスチックレンズ製造用反応生成物を用いて実施例1とまったく同様の操作を行い、プラスチックレンズを得た。このようにして、得られたプラスチックレンズについて、上記(1)～(3)の物性を測定し、評価した。結果を表1に示す。表1に示すように、得られたプラスチックレンズは屈折率 $n_e:1.755$ 、アッベ数 $v_e:30.3$ と優れた光学特性を有していた。しかし、 $YI:7.25$ が示す通り実施例1のレンズと比較して明らかに黄味着色が大きく、眼鏡用レンズとして好ましいものではなかった。

[0036] 比較例3

(a) プラスチックレンズ製造用反応生成物の製造

容器に各原料を投入して溶解し、加硫促進剤を投入して60℃で減圧脱泡を行なうところまで実施例1とまったく同様の操作を行なった。脱泡時の酸素分圧は実施例1のときと同等以下であるはずであり、101.3Pa未満と推定される。

さらに、脱気しつつ脱泡状態を保ち、攪拌しながら反応を進行させたところ、加硫促進剤を投入してから8時間20分後、反応生成物の屈折率が実施例1と同様に $n_d:1.671$ (60℃)に達した。そこで、反応停止剤としてジメチルチンジクロライド3.6質量部を投入し、直ちに内部の冷却を始めた。20分で30℃まで冷却し、粘度400mPa・s (30℃)のプラスチックレンズ製造用反応生成物を得た。

(b) プラスチックレンズの製造

(a)で製造したプラスチックレンズ製造用反応生成物を用いて実施例1とまったく同様の操作を行い、プラスチックレンズを得た。このようにして、得られたプラスチックレンズについて、上記(1)～(3)の物性を測定し、評価した。結果を表1に示す。表1に示すように、得られたプラスチックレンズは屈折率 n_e :1.755、アッベ数 ν_e :30.3と優れた光学特性を有していたが、YI:6.07が示す通り実施例1のレンズと比較して明らかに黄味着色が大きく、眼鏡用レンズとして好ましいものではなかった。

[0037] [表1]

表1

	屈折率	アッベ数	酸素分圧	反応時間	黄色度	透明性
	n_e	ν_e	Pa	min	YI	
実施例1	1.755	30.3	<101.3	230	1.92	良好
実施例2	1.755	30.3	<101.3	230	1.90	良好
比較例1	1.755	30.3	1520	380	4.43	良好
比較例2	1.755	30.3	21070	570	7.25	良好
比較例3	1.755	30.3	<101.3	500	6.07	良好

産業上の利用可能性

[0038] 本発明の製造方法により得られたプラスチックレンズ製造用反応生成物を、レンズ原料組成物の主成分として用いることにより、屈折率1.75以上の高屈折率領域において、高アッベ数が維持され、且つ黄味着色の少ないプラスチックレンズを効率的に製造することができる。また、得られたプラスチックレンズは、眼鏡用プラスチックレンズに好適である。

請求の範囲

- [1] エピチオ基を有する化合物の少なくとも1種と硫黄を含む原料組成物を投入した反応容器内の酸素分圧を1000Pa以下とし、該反応容器を密閉した状態で反応させることを特徴とする、30℃における粘度が100～1000mPa・sであるプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。
- [2] 反応容器内の酸素分圧を、該反応容器を減圧することによって調整する請求項1記載のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。
- [3] 硫黄の含有量が、レンズ原料組成物の全量を基準として10～25質量%の範囲である請求項1又は2記載のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。
- [4] ポリチオール化合物を、原料組成物と共に反応容器に投入する請求項1に記載のプラスチックレンズ製造用反応生成物の製造方法。
- [5] エピチオ基を有する化合物の少なくとも1種と硫黄を含む原料組成物を投入した反応容器内の酸素分圧を1000Pa以下とし、該反応容器を密閉した状態で反応させて30℃における粘度が100～1000mPa・sであるプラスチックレンズ製造用反応生成物を製造し、その後、該反応生成物とポリチオール化合物とを重合させることを特徴とするプラスチックレンズの製造方法。
- [6] 重合に用いるポリチオール化合物の少なくとも一部を、原料組成物と共に反応容器に投入する請求項5記載のプラスチックレンズの製造方法。
- [7] 反応容器内の酸素分圧を、該反応容器を減圧することによって調整する請求項5記載のプラスチックレンズの製造方法。
- [8] 硫黄の含有量が、レンズ原料組成物の全量を基準として10～25質量%の範囲である請求項5記載のプラスチックレンズの製造方法。
- [9] 請求項5～8のいずれかに記載の製造方法により得られるプラスチックレンズ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G75/08(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G75/00-75/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-93862 A (Hoya Corp.), 12 April, 2007 (12.04.07), Claims; Par. No. [0017]; examples (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2008 (25.06.08)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2008 (08.07.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G75/08(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i, G02C7/02(2006.01)i, B29L11/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G75/00-75/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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
X	JP 2007-93862 A (H O Y A株式会社) 2007.04.12 特許請求の範囲, 【0 0 1 7】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の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

2 5 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大熊 幸治

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 0 4 2