

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3602035号
(P3602035)

(45) 発行日 平成16年12月15日(2004.12.15)

(24) 登録日 平成16年10月1日(2004.10.1)

(51) Int. Cl.⁷ F I
 GO2B 1/10 GO2B 1/10 Z
 GO2B 1/04 GO2B 1/04

請求項の数 11 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-191930 (P2000-191930)	(73) 特許権者	594106438
(22) 出願日	平成12年6月26日 (2000.6.26)		カール ツァイス ステイフツング
(65) 公開番号	特開2001-42101 (P2001-42101A)		CARL-ZEISS-STIFTUNG
(43) 公開日	平成13年2月16日 (2001.2.16)		ドイツ連邦共和国 89518 ハイデン
審査請求日	平成13年3月28日 (2001.3.28)		ハイム (番地なし)
(31) 優先権主張番号	19928888.7-51	(74) 代理人	100072349
(32) 優先日	平成11年6月24日 (1999.6.24)		弁理士 八田 幹雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100110995
前置審査			弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100111464
			弁理士 齋藤 悦子
		(74) 代理人	100114649
			弁理士 宇谷 勝幸
		(74) 代理人	100124615
			弁理士 藤井 敏史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学レンズおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチック本体からなる光学レンズであって、該プラスチック本体はシクロオレフィンポリマーを含み、かつ腐食耐性の透明被膜によって被覆されており、該被膜は、プラスチック本体に面しておりかつシクロオレフィンポリマーの多孔質構造を密封する透明な界面層ならびに脂肪成分及び溶媒に対する耐性を有する透明な脂肪成分保護層の少なくとも二種類の層からなり、アッベ数が50以上であることを特徴とする光学レンズ。

【請求項 2】

該界面層は少なくとも5質量%の炭素を有する、請求項1に記載のレンズ。

【請求項 3】

該界面層は少なくとも500nmの厚さを持つ、請求項1または2に記載のレンズ。

【請求項 4】

該脂肪成分保護層は5質量%未満の炭素を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のレンズ。

【請求項 5】

該脂肪成分保護層は少なくとも100nmの厚さを持つ、請求項1～4のいずれか一項に記載のレンズ。

【請求項 6】

屈折率が1.49以上である、請求項1～5のいずれか一項に記載のレンズ。

【請求項 7】

屈折率が 1.52 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のレンズ。

【請求項 8】

眼鏡レンズである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のレンズ。

【請求項 9】

シクロオレフィンポリマーを含むプラスチック本体に、腐食耐性の透明被膜を被覆することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のレンズの製造方法。

【請求項 10】

該被膜はプラズマ CVD 工程によって被覆される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

該プラズマ CVD 工程はプラズマパルス CVD 工程である、請求項 10 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学レンズ、すなわちプラスチック材料を用いた眼鏡用途レンズに関するものであり、特に眼鏡レンズおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

光学レンズ、特に眼鏡レンズの材料として、従来の光学特殊ガラスが使用されてきた。この目的のために、様々な光学的特徴を持つ一連の光学ガラスが使用することができる。これらの詳細は、T. Jarratt (Optical World、1998年5月、p10~27および1998年3月、p10~23)の要約記事においてその特徴がまとめられている。

20

【0003】

眼鏡レンズの周縁部が厚くなることを避けるために、高い屈折率を示す特殊ガラスが開発された。このようなタイプのガラスは、適切な光学強度を持つためガラスをより薄く形成することができる。より軽い眼鏡ガラスを実現するために、現在プラスチックが眼鏡用途で使用されている。

【0004】

プラスチックと比較した鉱物ガラスの利点および欠点は、A. Asseraf (Optical World 1997年11月、p12~15)およびRichard Chaffin (Optical World 1997年2月、p35~38)において詳細に記載されている。プラスチックの利点は、特に高い機械的強度および低い比重である。

30

【0005】

これまでに、特にポリカーボネート、ポリウレタン、および例えばCR39のような特殊プラスチック、およびそれらの改良品が、光学レンズ、特に眼鏡レンズ用のプラスチックとして使用されている。それを用いることで、それらのプラスチックの光学的特性に加えて、例えば洗剤等の化学物質に対する耐性、および細かい傷(スクラッチ)に対する耐性も付与された。

【0006】

CR39は、ジエチレングリコールおよびビスアリルカーボネートの共重合体であるが、光学レンズ、特に眼鏡レンズ用の特殊プラスチックであり、優れた光学的性質を示す。CR39は、58のアップ数において1.498の屈折率を持つ。アップ数は、光学分散を表すため非常に重要な材料特徴の一つである。40以上のアップ数においてのみ、眼鏡をかける人は不自然な色のついた周縁部を通常意識しなくてよい。

40

【0007】

しかしながら、屈折率が 1.32 g/cm^3 のCR39はかなり高い比重を持ち、6ジオプトリまでの度数で重い質量の場合、特に目立つ。またCR39の欠点は加工性である。CR39は、非熱可塑性プラスチックに典型的なキャスト工程、および連続した紫外線硬化によって製造される。そのため、キャスト樹脂を、2回磨砕したケイ酸ガラスからなる型に入れ、リングによって共に維持され、次にこれを紫外線によって硬化す

50

る。

【0008】

1.20 g/cm³ の比重および 1.568 の屈折率を持つ眼鏡レンズ用プラスチックとしてのポリカーボネートは、CR39と比較して利点を持つ。例えば、ポリカーボネートからなる、直径55 mmおよび度数 - 8ジオプトリーの円形レンズは質量12.0 gであるが、それに対して、CR39からなる同様の度数を持つレンズは質量15.8 gである。いずれにしても、わずか30.0のアッペ数がポリカーボネートの欠点であり、そのためにポリカーボネートの応用はかなり限定される。

【0009】

従って、1.20 g/cm³ 以下の低い比重、1.500以上の屈折率、および40以上のアッペ数を示す熱可塑性プラスチックが、眼鏡レンズの要求を満たすために必要不可欠である。

10

【0010】

欧州特許第047870号公報において、1.520~1.545の範囲の屈折率を持つ材料が開示されており、これも光学的用途に使用可能である。しかしながらこの発明は、耐脂性が全く関与しない用途しか含まれていない。この欠点により、眼鏡レンズ用プラスチックとしての用途が全く排除されており、なぜなら脂肪成分を含む手の汗、脂肪成分を含む肌の保護薬、溶媒を含む洗浄剤（例えばエタノール、プロパノールなど）等との接触を避けることができないためである。

【0011】

同様に、このような光学用途のプラスチックが、欧州特許第0485893号A1公報の第11頁、第35~43行、および欧州特許第0610851号B1公報において開示されている。類似の材料が、日本ゼオンの日本国特公平2-9619号（1990年3月2日）において開示されている。これらの材料もまた低い耐脂性に基づいており、光学用途には適していない。

20

【0012】

1.2 g/cm³ 以下の比重を持つ他のプラスチックとして、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびそれらの共重合体がある。それでもこれらの材料は半微結晶材料であり、そのために眼鏡用目的に十分な透明度を示さない。

【0013】

ポリ-4-メチルペンタン-1（「PMP」 三井石油化学社製）はこれに対して確かに十分な透明度および低い比重を持っているが、それでもなお、光学的特性は不十分である。例えば、600 nmで1.4655の屈折率はあまりにも低すぎる（H. Dominighaften, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften（プラスチックおよびその特性）1992年、第162頁）。

30

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

上述した従来技術を考慮すると、本発明の目的は、プラスチックからなる本体を持ち、かつ優れた光学的特徴を示し、脂肪成分や溶媒に対する耐腐食性に優れた光学レンズ、特に眼鏡レンズ提供することである。

40

【0015】

本発明のさらなる目的は、与えられた度数においてそれらの質量をできるだけ小さくしたレンズを提供することである。

【0016】

本発明の他の目的は、プラスチックを熱可塑性工程によって成形することにより、本発明による光学レンズを製造することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明の前記目的は、プラスチック本体からなる光学レンズであって、該プラスチック本体はシクロオレフィンポリマーを含み、かつ腐食耐性の透明被膜によって被覆さ

50

れており、該被膜は、プラスチック本体に面しておりかつシクロオレフィンポリマーの多孔質構造を密封する透明な界面層ならびに脂肪成分及び溶媒に対する耐性を有する透明な脂肪成分保護層の少なくとも二種類の層からなり、アッペ数が50以上であることを特徴とする光学レンズによって達成される。

【0018】

さらに本発明は、該界面層は少なくとも5質量%の炭素を有する前記レンズである。

【0019】

さらに本発明は、該界面層は少なくとも500nmの厚さを持つ前記レンズである。

【0020】

さらに本発明は、該脂肪成分保護層は5質量%未満の炭素を有する前記レンズである。

10

【0021】

さらに本発明は、該脂肪成分保護層は少なくとも100nmの厚さを持つ前記レンズである。

【0022】

さらに本発明は、屈折率が1.49以上である前記レンズである。

【0023】

さらに本発明は、屈折率が1.52以上である前記レンズである。

【0025】

さらに本発明は、眼鏡レンズである、前記レンズである。

【0026】

また本発明の前記他の目的は、シクロオレフィンポリマーを含むプラスチック本体に、腐食耐性の透明被膜を被覆することを特徴とする、前記レンズの製造方法によって達成される。

20

【0027】

さらに本発明は、該被膜はプラズマCVD工程によって被覆され、該プラズマCVD工程はプラズマパルスCVD工程である前記方法である。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明のプラスチックを本体とする光学レンズは、シクロオレフィンポリマーを含むプラスチックからなり、プラスチック本体を少なくとも二層の透明な腐食耐性被膜、すなわち一つのプラスチックに面する界面層および一つの脂肪成分保護層で被覆することで製造することができる。これらは優れた光学的特性および汗、脂肪分、洗浄剤中の溶剤等に対する高い腐食耐性を持っている。

30

【0029】

本発明のレンズ本体を製造するために使用されるプラスチック材料は、シクロオレフィンポリマーを含む。本発明におけるシクロオレフィンポリマーとは、環式オレフィン、特に多環式オレフィンを用いて得られたものである。

【0030】

該シクロオレフィン、例えばシクロペンテン、シクロペンタンジエン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン等の一環オレフィン、および例えばメチルシクロヘキセンまたはジメチルシクロヘキセン等のメチル、エチルまたはプロピル等からなる炭素数1~3の一環オレフィンのアルキル誘導体、同様にこれら一環オレフィンのアクリル酸および/またはメタクリル酸誘導体をモノマーとして含む。さらに、例えばシクロペンチルメタクリル酸等のオレフィン族の側鎖を持つシクロアルカンも環式のオレフィンとして本発明で使用されうる。

40

【0031】

該シクロオレフィンとして好ましくは、架橋された多環式オレフィン化合物である。これらの多環式オレフィン化合物は、環内二重結合を持ち、これらは架橋された多環式シクロアルカンを含み、側鎖中も同様である。これらは、多環式シクロアルカン化合物のビニル誘導体、アリロキシカルボキシ誘導体および(メタ)アクリロキシ誘導体を含む。これら

50

の化合物は、さらにアルキル、アリールまたはアラルキル置換基を含む。

【0032】

該多環式シクロオレフィン化合物の例は、これらに限定されないが、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン(ノルボルネン)、ビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2,5-ジエン(2,5-ノルボルナジエン)、エチルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン(エチルノルボルネン)、エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン(エチリデン-2-ノルボルネン)、フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エン、ビシクロ[4.3.0]ノナ-3,8-ジエン、トリシクロ[4.3.0.1².5]-3-デセン、トリシクロ[4.3.0.1².5]-3,8-デセン-(3,8-ジヒドロビシクロペンタジエン)、トリシクロ[4.4.0.1².5]-3-ウンデセン、テトラシクロ[4.4.0.1².5,1⁷.1⁰]-3-ドデセン、エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1².5,1⁷.1⁰]-3-ドデセン、メチロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1².5,1⁷.1⁰]-3-ドデセン、エチリデン-9-エチルテトラシクロ[4.4.0.1².5,1⁷.1⁰]-3-ドデセン、ペンタシクロ[4.7.0.1².5,0,0³.1³,1⁹.1²]-3-ペンタデセン、ペンタシクロ[6.1.1³.6,0².7,0⁹.1³]-4-ペンタデセン、ヘキサシクロ[6.6.1.1³.6,1¹⁰.1³,0².7.0⁹.1⁴]-4-ヘプタデセン、ジメチルヘキサシクロ[6.6.1.1³.6,1¹⁰.1³,0².7.1⁹.1⁴]-4-ヘプタデセン、ビス(アリロキシカルボキシ)トリシクロ[4.3.0.1².5]-デカン、ビス(メタクリロキシ)トリシクロ[4.3.0.1².5]-デカン、ビス(アクリロキシ)トリシクロ[4.3.0.1².5]-デカンである。

【0033】

本発明のプラスチック材料に用いられるシクロオレフィンポリマーは、少なくとも一つの上記シクロオレフィン化合物、特に多環式シクロオレフィン化合物を用いて製造される。さらに、シクロオレフィンポリマーを製造する際、上述のシクロオレフィンモノマーと共重合させることができるような、その他のオレフィンが使用されうる。該その他のオレフィンとして、具体的には、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、メチルペンテン、スチレン、およびビニルトルエン等であるが、これらに限定されない。

【0034】

上述のオレフィンのほとんどが、特に該シクロオレフィンおよび該多環式オレフィンも、商業的に入手することができる。さらに多くの環式および多環式オレフィンは、ディールス・アルダー付加反応(ジエン合成)によって得ることができる。

【0035】

シクロオレフィンポリマーの製造は、特公昭47-11818号(1972年)、特公昭58-43412号(1983年)、特公昭61-1442号(1986年)、特公昭62-19761号(1987年)、特開昭50-75700号公報、特開昭55-129434号公報、特開昭58-127728号公報、特開昭60-168708号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭63-221118号公報および特開平02-180976号公報、ならびに欧州特許第06610851号公報、第06485893号公報、第06407870号公報および第06688801号公報に示されるような、当業界で周知の方法を用いてなされる。

【0036】

該シクロオレフィンポリマーは、例えばアルミニウム化合物、バナジウム化合物、タングステン化合物またはホウ素化合物を触媒として使用して、溶媒中で重合され得る。

【0037】

該重合反応は、条件、特に使用される触媒の条件に従って、開環または二重結合の開裂によってなされる。

【0038】

さらにラジカル重合によってシクロオレフィンポリマーを得ることができ、その際、光または放射線がラジカル形成のために使用されうる。これは特にシクロオレフィンおよびノ

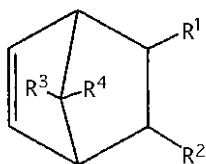
またはシクロアルカンのアクリロイル誘導体において特に適用される。この種の重合反応は、溶液中、同様に物質中でも起きる。

【 0 0 3 9 】

本発明によるプラスチック材料を製造するために、特に好ましくは下記式 I、II、III または IV

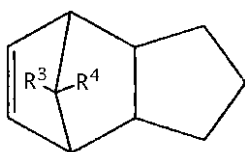
【 0 0 4 0 】

【化 1】

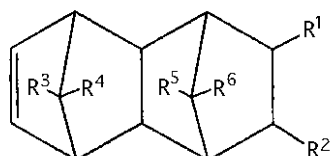


(I)

10

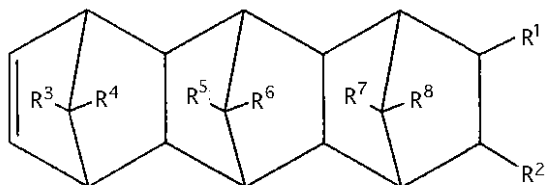


(II)



(III)

20



(IV)

【 0 0 4 1 】

で示される多環式オレフィン、好ましくは式 I または III のシクロオレフィンが重合される。

30

【 0 0 4 2 】

前記式 I ~ IV 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、同一または異なって、水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、各式 I ~ IV おいて、 R^1 ~ R^8 はそれぞれ独立して選択される。該アルキル基として、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソブチル基、イソプロピル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基等が挙げられる。

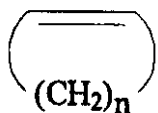
【 0 0 4 3 】

任意に下記式 V

40

【 0 0 4 4 】

【化 2】



(V)

【 0 0 4 5 】

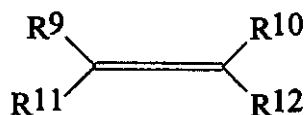
(式中、 n は 2 ~ 10 の整数である)

で示される一環オレフィンも使用されうる。他のモノマーは下記式 VI ;

50

【0046】

【化3】



(VI)

【0047】

(R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は、同一または異なって、水素原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基である)

で示される非環式 1-オレフィンが用いられる。ここで好ましくは、エチレンまたはプロピレンである。

【0048】

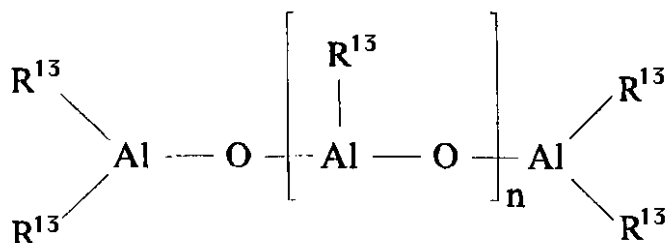
特に好ましくは、式 I および式 III で示される多環式オレフィンの共重合体を形成することである。それぞれ共重合されるモノマーの総量に対して、多環式オレフィン (I ~ IV) は 0.1 ~ 100 質量%、一環オレフィン (V) は 0 ~ 99 質量%、および非環式 1-オレフィン (VI) は 0 ~ 99.9 質量% で使用される。

【0049】

重合反応に使用される触媒として、これらに限定されないが、好ましくは下記式 VII ;

【0050】

【化4】



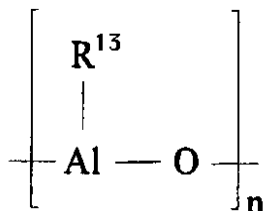
(VII)

【0051】

で示される直鎖状アルミニウムオキサン (aluminum oxane)、および / または下記式 VIII ;

【0052】

【化5】



(VIII)

【0053】

で示される環状アルミニウムオキサン、ならびに少なくとも一つの下記式 IX ;

【0054】

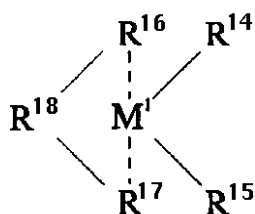
【化6】

10

20

30

40



(IX)

【0055】

で示されるメタロセンからなるものが用いられる。

【0056】

前記式IX中、 M^1 はチタン、ジルコン、ハフニウム、バナジウム、ニオブウムおよびタンタルからなる群より選択される金属であり、好ましくはジルコンまたはハフニウムである。 R^{14} および R^{15} は、同一または異なって、水素原子、炭素数1~10、好ましくは1~3のアルキル基、炭素数1~10、好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素数6~10、好ましくは6~8のアリール基、炭素数6~10、好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素数2~10、好ましくは2~4のアルケニル基、炭素数7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素数7~40、好ましくは7~12のアルキルアリール基、炭素数8~40、好ましくは8~12のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子である。

【0057】

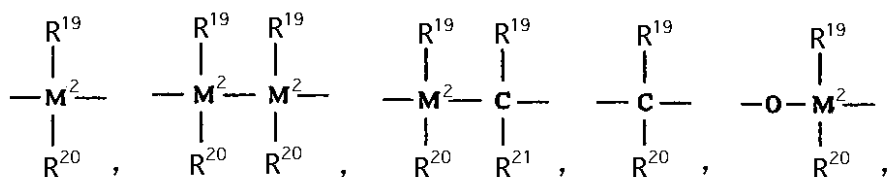
R^{16} および R^{17} は、同一または異なって、一つまたは複数の核の炭化水素基であり、これらは中心原子 M^1 を持つサンドイッチ構造を形成する。好ましくは R^{16} および R^{17} は共にインデニルまたはテトラヒドロインデニルであり、または R^{16} はフルオロエニル、および R^{17} はシクロペンタジエニルである。

【0058】

R^{18} は、ラジカルである R^{16} および R^{17} を連結する単一または複数のエレメントの架橋であり、

【0059】

【化7】



【0060】

=BR¹⁹、=AlR¹⁹、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO、=SO₂、=NR¹⁹、=CO、=PR¹⁹または=P(O)R¹⁹であり、 R^{19} 、 R^{20} および R^{21} は、同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子であり、炭素数1~10、好ましくは1~3のアルキル基、特にメチル基であり、炭素数1~10のフルオロアルキル基、好ましくは-CF₃であり、炭素数6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基であり、炭素数6~10、好ましくは6~8のアリール基であり、炭素数1~10、好ましくは1~4のアルコキシ基、特にメトキシ基であり、炭素数2~10、好ましくは2~4のアルケニル基であり、炭素数7~40、好ましくは7~10のアリールアルキル基であり、炭素数8~12、好ましくは8~12のアリールアルケニル基、もしくは炭素数7~40、好ましくは7~12のアルキルアリール基である。また R^{19} および R^{20} または R^{19} および R^{21} は、それらと結合する原子と共に環を形成する。

【0061】

M^2 は、ケイ素、ゲルマニウム、または錫であり、好ましくはケイ素またはゲルマニウム

10

20

30

40

50

である。R¹⁸ は好ましくは = R¹⁹ R²⁰、 = Si R¹⁹ R²⁰、 = Ge R¹⁹ R²⁰、 - O -、 - S -、 = SO、 = P R¹⁹、または P (O) R¹⁹ である。

【 0 0 6 2 】

好ましく使用されるメタロセンは、rac - ジメチルシリル - ビス - (1 - インデニル) - ジルコンジクロライド、rac - ジメチルゲルミル - ビス - (1 - インデニル) - ジルコンジクロライド、rac - フェニルメチルシリル - ビス - (1 - インデニル) - ジルコンジクロライド、rac - フェニルビニルシリル - ビス - (1 - インデニル) - ジルコンジクロライド、1 - シリルシクロブチル - ビス - (1 - インデニル) - ジルコンジクロライド、rac - エチレン - ビス - (1 - インデニル) - ジルコンジクロライド、rac - ジフェニル - ビス - (1 - インデニル) - ハフニウムジクロライド、rac - フェニルメチルシリル - ビス - (1 - インデニル) - ハフニウムジクロライド、rac - ジメチルシリル - ビス - (1 - インデニル) - ハフニウムジクロライド、rac - ジフェニルシリル - ビス - (1 - インデニル) - ジルコンジクロライド、ジフェニルメチレン - (9 - フルオロエニル) - シクロペンタジエニル - ジルコンジクロライド、イソプロピレン - (9 - フルオロエニル) - シクロペンタジエニル - ジルコンジクロライド、またはこれらの混合物である。

10

【 0 0 6 3 】

使用される助触媒は、前記式 V I I の直鎖状アルミニウムオキサンおよび / または前記式 V I I I の環状アルミニウムオキサンである。これらの式において、R¹³ は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、好ましくはメチル、エチルもしくはイソブチル、ブチルもしくはネオペンチル、またはフェニルもしくはベンジルである。好ましくはメチルである。n は 2 ~ 50、好ましくは 40 ~ 50 の全ての数である。しかしながらアルミニウムオキサンの正確な構造は知られていない。アルミニウムオキサンの製造は、文献により周知である。溶液中のアルミニウムオキサンの濃度は、全ての溶液のそれぞれの場合において、約 1 質量 % ~ 飽和限界濃度の範囲であり、好ましくは 5 ~ 30 質量 % である。該メタロセンも同様の濃度で使用されうるが、好ましくはアルミニウムオキサン 1 mol に対し約 10⁻⁴ ~ 1 mol の量で使用される。

20

【 0 0 6 4 】

該重合反応は、チーグラー低圧法で共通の不活性溶媒中でなされ、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素中である。さらに、酸素、硫黄化合物を慎重に除いた、ガスまたは水素化ディーゼル油が使用されうる。トルエンもまた使用されうる。

30

【 0 0 6 5 】

最終的に、重合されるモノマーも溶媒または懸濁剤として使用されうる。ノルボルネンの場合、このような材料重合化は 45 以上の温度でなされる。重合化物の分子量は、当業界で周知の方法で調節され、好ましくは水素が使用される。

【 0 0 6 6 】

該重合反応は、- 78 ~ 150、好ましくは - 20 ~ 80 の温度における一つまたはそれ以上の段階において、連続的または断続的に、溶液中、懸濁液中または気相中で実施される。その圧力は 0.5 ~ 64 bar であり、気体オレフィンまたは不活性ガスによってその圧力が維持される。

40

【 0 0 6 7 】

ここで該メタロセン化合物は、遷移金属に関連して、リアクター容積に対し 10⁻³ ~ 10⁻⁷、好ましくは 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ mol / dm³ の濃度で使用される。アルミニウムオキサンは、アルミニウム含有量として、リアクター容積に対し 10⁻⁴ ~ 10⁻¹、好ましくは 10⁻⁴ ~ 2 x 10⁻² mol / dm³ の濃度で使用される。様々なメタロセンの重合特性を合わせるために、数種のメタロセンの混合物を使用することができる。

【 0 0 6 8 】

本発明のプラスチック材料は、二つまたはそれ以上のシクロオレフィンポリマーの混合物に加えて、その他のポリマーも含むことができる。数種のポリマーを熔融中または溶液中

50

でブレンドすることもできる。いずれも、ポリマーをブレンドすることにより、それぞれの用途に適した複数の成分の特性を併せ持つポリマーを製造することができる。

【0069】

その場合、該その他のポリマーは、シクロオレフィンポリマーと混合できなければならない。本発明において混合できるということは、その混合物中に曇りを生じずに、アッベ数が40未満でない、ということである。

【0070】

該その他のポリマーとして、1または2の不飽和結合を持つ炭化水素の重合によって得られたポリマーが使用される。その中でも、下記に示すような化合物が挙げられる。

【0071】

例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブチレン-1、ポリイソプレンおよびポリスチレン等のポリオレフィン；

例えば塩化ビニル、塩化ポリビニリデン、フッ化ポリビニルおよびポリクロロブレン等の、ハロゲンを含むビニルポリマー；

例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリル等の、
、 - 不飽和カルボン酸またはそれらの誘導体から誘導されたポリマー；

例えばポリビニルアルコール、ポリビニル酢酸、ポリビニルステアリン酸、ポリビニル安息香酸、ポリビニルマレイン酸、ポリビニルブチラール、ポリビニルフタル酸およびポリアリルメラミン等の、不飽和アルコール、アミン、アシル誘導体またはアセタレンから誘導されたポリマー；

例えばポリエチレンオキシド等の、エポキシデンから誘導されたポリマー；例えばポリオキシメチレン、ポリオキシエチレンおよびポリオキシメチレンを含むエチレンオキシド等の、ポリアセタール；

ポリフェニレンオキシド；

ポリカーボネート；

ポリスルホン；

ポリウレタンおよびウレタン樹脂；

例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12等の、ジアミン、ならびにジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸から誘導されたポリアミドおよびコポリアミド；

ポリアミドポリエーテル；

例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびポリ-1,4-ジメチロールシクロヘキサントテレフタレート等の、ジカルボン酸ならびにジアルコールおよび/もしくはヒドロキシカルボン酸、または関連するラクトンから誘導されたポリエステルである。

【0072】

これらのポリマーが上記のシクロオレフィンポリマーと共に混合される量は、不適切な曇りが生じないような程度である。

【0073】

また、本発明のプラスチック材料における上記のシクロオレフィンポリマーの含有量は、ポリマー総量に対して少なくとも50質量%、好ましくは80質量%、より好ましくは95質量%以上であるが、これらに限定されることはない。

【0074】

このようなポリマーを添加することによって、その結果製造されるレンズの屈折率は変化する。同様にそのレンズの加工性および耐久性も影響を受ける。

【0075】

さらに本発明によるプラスチック材料は通常添加剤を含みうる。具体的には、静電防止剤、抗酸化剤、離型剤、潤滑剤、染料、流動促進剤、充填剤、光安定剤、亜リン酸塩またはホスホン酸エステル等の有機亜リン酸化合物、ピグメント、耐候保護剤および軟化剤等である。これらの添加剤の添加は、特に眼鏡用途のための透明必要性に応じて制御される

10

20

30

40

50

【0076】

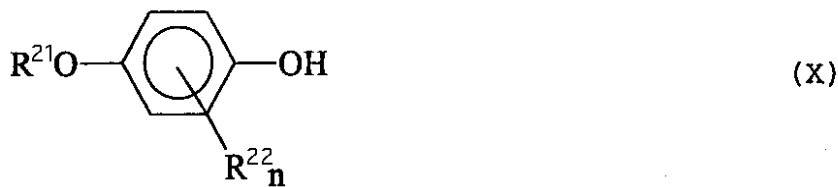
特に好ましい添加剤は抗酸化剤である。これらの化合物は、当業界で周知ものが使用される。この種の多くの好ましい添加剤の例として；

クロラニル酸（2,5-ジクロロ-3,6-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノン、ヒドロキノン（1,4-ジヒドロキシベンゼン）、イルガノックス1330（Irganox 1330）（1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ブルカノックスBHT（Vulkanox BHT）（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール）、4-t-ブチルベンズカテキン、一般式X；

10

【0077】

【化8】



【0078】

で示される化合物が挙げられる。

20

【0079】

前記式X中、nは1~4の整数であり、R²¹は置換されたまたは置換されていない、直鎖または分岐鎖の、炭素数1~8、好ましくは1~4のアルキル基、アリアル基またはハロゲンであり、前記ハロゲンは好ましくは塩素、フッ素または臭素であり、R²²は、水素原子、または置換されたもしくは置換されていない、直鎖もしくは分岐鎖の、炭素数1~8、好ましくは1~4のアルキル基である。該アルキル基および該アリアル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、フェニル基等が挙げられる。具体的には、イルガノックス1010（3,5-ビス（1,1-ジメチルエチル-2,2-メチレンビス-（4-メチル-6-t-ブチル）フェノール）、イルガノックス1035（2,2'-チオジエチルビス-（3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、イルガノックス1076（オクタデシル-3-（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、トパノールO（Topanol O）、サイアノックス1790（Cyanox 1790）（トリス-（4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル）-5-トリアジン-2,4,6-（1H,3H,5H）トリオン、イルガノックス1098、および類似のものである。

30

【0080】

さらに上述の必要性を満たしているシクロオレフィンの単独および共重合体によるプラスチックは商業的に購入できる。商業的に購入できるものは、例えば、ティコナ（Ticona）社製のトパス（Topas）ブランド、同様に日本ゼオン社製のゼオナー（Zeonor）である。

40

【0081】

本発明のプラスチック材料は上述のポリマーから、例えばキャスティング成形および押し出し鋳込み成形によって製造される。一般的に、経済的な理由により押し出し鋳込み成形が好ましい。これらの工程は当業界で広く知られている方法を用いることができる。

【0082】

本発明による眼鏡レンズは、二種類の層からなる腐食耐性の透明被膜を持ち、一つはプラスチック本体に面した内部の界面層、もう一方は脂肪成分保護層である。

【0083】

50

界面層は、特にシクロオレフィンポリマーの多孔質構造を密封するために提供され、かつ極めて潤滑な界面を得ることができる。前述したようにシクロオレフィンポリマーからなるプラスチック本体の多孔性は、脂肪成分または溶媒の作用によって生じる曇りの原因である。この層は少なくとも透明でなければならない。

【0084】

このような界面層の特に好ましい実施形態は、この層の総質量に対し少なくとも5質量%、特に好ましくは10質量%、最も好ましくは25質量%の炭素を含む。本発明の眼鏡レンズの特に好ましい実施形態は、少なくとも500nm、好ましくは600nm以上、最も好ましくは700nm以上の厚さを持つ界面層を持つことである。ここで厚さが500nm未満の場合、プラスチック本体の密封効果が低く好ましくない。

10

【0085】

本発明の脂肪成分保護層として、必要とされる透明性、および脂肪成分ならびに溶媒に対する耐性を持つ任意の材料が適している。

【0086】

全く驚くことに、この層の総質量に対し炭素含量が5質量%未満、特に3質量%未満の場合、脂肪成分保護層として特に優れていることがわかった。ここで炭素含量が5質量%を超過する場合、該層の脂肪成分に対する特性が低くなり好ましくない。脂肪保護層の層厚さは、好ましくは少なくとも100nm、最も好ましくは150nmである。ここで厚さが100nm未満の場合、脂肪成分に対する特性が低くなり好ましくない。この層は、その下にある内部層を、特に脂肪成分、汗、および洗浄剤による曇りからプラスチック本体

20

【0087】

これら両方の層は、直接互いに接することができ、界面層から脂肪成分保護層への移行は、例えば異なる炭素含有量を持つ二層のように、それぞれ別々に形成される(段階的な機能性)、または“勾配”を持った層を連続的に形成し、その場合、異なる両方の層はより強く互いに接着することができる。

【0088】

該勾配は、例えば各々の層の炭素含有量を考慮して形成され、その際、炭素含有量はプラスチック本体から外へ向かって減少する。結果的に、両方の外側の層の炭素含有量により、保護層の二層構造が生じる。この層の構造の場合、前述した炭素含有量に対する好ましい値は、連続的に変化する保護層の両方の外側の層に対して適用される。

30

【0089】

このような勾配層を使用する場合、保護層の層厚さは、前述の段階的に形成する場合の厚さに比べてわずかに減少しうる。

【0090】

さらに該被膜は、当業界に周知のその他の層を持つことができる。具体的には反射防止層、防曇層、およびスクラッチ保護膜等である。

【0091】

本発明の、少なくとも一つの界面層および脂肪成分保護層を持つレンズの被膜は、上述の必要性を満たしている限り、当業界に周知の方法によって形成されうる。

40

【0092】

特に適切なのは、いわゆるCVD(化学蒸着法)であり、その中で好ましくはいわゆるプラズマ工程である。それらにおいて、一般的に減圧下で、被膜は分解性ガスを照射して形成される。該照射は、連続的に、またはパルスでなされ、後者はPPCVD(プラズマパルスCVD)と呼ばれており、特に好ましい。

【0093】

該PPCVD工程は、例えばJournal of the Ceramic Society of Japan(99(10)、894~902頁)で説明されており、カーブした表面のコーティングは、WO95/26427に開示されている。

【0094】

50

該 P P C V D 工程において、一般的に被膜ガスは連続的に流動するが、プラズマを励起する電磁放射線がパルス方式で供給され、各パルスにおいて薄膜（典型的に約 1 n m の単層）が基板上に析出する。各々の稼働パルスの後にパルスの休止があり、それにより基板上に顕著な温度ストレスを与えることなく被膜形成速度を高くすることができる。稼働パルスの波高および継続時間ならびにパルス休止の継続時間は、層の形成に決定的である。波高とは、P P C V D 工程における性能の基準である。例えばパルス継続時間中の発電機電圧および発電機電流等はパルス稼働条件に関連する。例えばパルスおよび反応物質を除いた構成成分の大きさ等の、実際にプラズマに関連する性能のいくつかは一連のパラメータに依存している。すなわち波高に依存して、

- a) それぞれのガスに特徴的なスレシヨルド値で開始して、多様な励起および反応をプラズマ中に生じさせ、
- b) プラズマ領域中に多様な厚さで薄膜を形成させることができる。

【 0 0 9 5 】

本発明の P P C V D 工程を用いて、パルスの波高を適切に選択することで、目的にあった様々な組成の層状の原子の層（単層）を各パルス毎に積層することが可能になる。これは特に適切なパルス休止を選択することが重要であり、それにより例えば排気ガスと補給ガスを完全に分離することによって、それぞれのパルスにおいて常に一定のガス組成物を供給することができる。これは従来の P C V D 工程では不可能である。

【 0 0 9 6 】

このパルス法において、稼働パラメータは、パルス継続時間：0.01 ~ 10 m s e c、特に 0.1 ~ 2 m s e c、パルス休止：1 ~ 1000 m s e c、特に 5 ~ 500 m s e c、およびパルス波高：10 ~ 100, 000 ワットの範囲が特に好ましい。ここでそれぞれの稼働パラメータが上記範囲をはずれると、各パルス毎に良好な層を形成することができず好ましくない。

【 0 0 9 7 】

また該 P P C V D 工程は、50 k H z ~ 300 G H z の頻度の交流電圧パルスで実施され、約 2.45 G H z の頻度が特に好ましい。通常、被膜は 0.001 ~ 10 m B a r、好ましくは 0.1 ~ 2 m B a r の範囲の圧力でなされる。

【 0 0 9 8 】

界面層の製造に特に適した材料として、例えばポリエチレン、ポリブチレン、ポリプロピレン、パリレンおよびポリスチレン等の有機ポリマーが照射によって得られるような、蒸気化できる化合物が挙げられる。例えばパラシクロフェンの照射によりパリレンフィルムが製造される。

【 0 0 9 9 】

脂肪成分保護層の形成においては、揮発性の物質が特に適しており、例えば酸素、窒素またはガス等の供給下で、照射時に酸素または窒素が開裂して基板上に無機層を形成する。該無機層は、これらに限定されないが、ケイ素、チタン、アルミニウム、錫およびタンタルの酸化物、窒化物、および / または酸化または窒化化合物 (o x i d e - n i t r i d e c o m p o u n d) 等からなる層が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

しかしながら、特に好ましくは、界面層および脂肪成分保護層の両方を形成することができるガスまたはガス混合物である。具体的には、ヘキサメチルシロキサン (H M D S O)、ヘキサメチルシラザン (H M D S)、テトラエトキシシラン (T E O S)、テトラメトキシシラン、テトラメチルシラン、テトライソプロピルオルソチタネート (T I P T)、またはトリメチルアルミニウムであり、これらの物質は酸素と混合され、脂肪成分耐性の層を形成する。これらの物質は、アルキルまたはアルコキシ基に加えて、脂肪成分耐性を持つ酸化層を形成することのできる金属または半導体原子を含む。例えば、酸素およびヘキサメチルジシロキサンの混合物が被膜に使用される場合、プラズマ工程の稼働パラメータを変化させることにより、純粋なシリコン樹脂層から純粋な S O ₂ 層への範囲の層が形成されうる。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

ガスの流動速度は、パルス中に該ガスは流動していないように見える程度に、一般的な P C V D 工程によって選択される。従って、ガスの流量は一般的に 1 ~ 2 0 0、好ましくは 5 ~ 1 0 0 の標準 - c m³ / 分の範囲である。

【 0 1 0 2 】

本発明によるプラスチック材料からなるレンズの透明性は、特に低い曇り値によって示され、それらは A S T M D 1 0 0 3 によって決定される。

【 0 1 0 3 】

さらに該レンズは特に脂肪成分、汗および/または溶媒による腐食に耐性を持ち、そのため例えば清浄な眼鏡レンズにそれらは使用される。この特性は、例えばシクロヘキサン中に約 3 0 分光学レンズを浸すことによって試験される。

10

【 0 1 0 4 】

これらのレンズの特性により、例えば眼鏡レンズ等の溶媒による高いストレスに晒されるような用途に該レンズを使用することを可能にしている。

【 0 1 0 5 】

本発明のプラスチックレンズはさらに、例えばサングラスを得るために着色することもできる。着色方法は公知の方法を用いることができる。

【 0 1 0 6 】

本発明のプラスチックレンズは、好ましくは 1 . 4 9 以上、特に好ましくは 1 . 5 2 以上の屈折率を持つ。

20

【 0 1 0 7 】

本発明のレンズのアッペ数は、好ましくは 4 0 以上、特に好ましくは 5 0 以上、最も好ましくは 5 5 以上である。

【 0 1 0 8 】

アッペ数は、光学媒体の散乱を特徴づけるために用いられる。すなわち下記式によって計算される。

【 0 1 0 9 】

上述の屈折率およびアッペ数が上記範囲をはずれると、本発明の目的とする光学レンズを製造することができず好ましくない。

【 0 1 1 0 】

【 数 1 】

$$V_D = (n_E - 1) / (n_F - n_C)$$

30

【 0 1 1 1 】

式中、 n_E 、 n_F および n_C は、フラウンホーファーの E 線、F 線、および C 線における媒体の屈折率であり、ここで E は、 $\lambda = 546.1 \text{ nm}$ である緑 H g 線、F は、 $\lambda = 643.8 \text{ nm}$ である青カドミウム線、および C は、 $\lambda = 480.0 \text{ nm}$ である赤カドミウム線である。大きいアッペ数は低い散乱を意味する。

【 0 1 1 2 】

被覆されたプラスチックレンズの比重は、例えばアッペ数または屈折率が限定されているような上述の技術的な指示がない場合、一般的に、 1.5 g/cm^3 未満、好ましくは 1.3 g/cm^3 未満、特に好ましくは 1.1 g/cm^3 未満である。ここで比重が 1.5 g/cm^3 以上の場合、重いため好ましくない。

40

【 0 1 1 3 】

本発明の光学ガラスは、例えば対物レンズ、カメラ、光学装置または眼鏡のような光学レンズが使用されるところであればどこでも使用され得る。

【 0 1 1 4 】

下記の実および比較例は、本発明を詳細に説明するために提供されたものであり、本発明を限定するものではない。

【 0 1 1 5 】

50

【実施例】

<実施例 1>

トパス5013(ティコナ株式会社製、フランクフルト)から押し出し鋳込み成形によりレンズを製造した。このレンズを基板としてにPPCVD工程により二つの層を形成した。その際、以下のパラメータが使用された。

【0116】

頻度: 2.54GHz
パルス休止: 90msc
パルス継続時間: 1msc
パルス波高: 6kWマグネトロンの最高値の45%
工程圧力: 0.3mbar
レンズ温度: 30

第一の層(界面層)は、100標準-cm³/minのO₂流量および30標準-cm³/minのHMDSO流量で得られた。その層厚さは600nmで製造された。

【0117】

第二の層(脂肪成分保護層)は、100標準-cm³/minのO₂流量および10標準-cm³/minのHMDSO流量で得られた。その層厚さは300nmで製造された。

【0118】

この方法で得られたレンズは、次にシクロヘキサンを用いて腐食耐性を試験した。そのために該レンズをシクロヘキサンで満たしたビーカー中に置いた。30分後に該レンズを取り出し、乾燥した。

【0119】

曇りは、被覆されていないレンズと被覆したレンズをと比較して可視的に観察された。そのために該レンズを白い紙の上に置いて光を当てて観察した。さらにヴァルトマンランプを用いて観察したところ、被覆されたレンズはいかなる干渉縞も観られなかった。

【0120】

すなわち本発明の被覆されたレンズはヘキサン処理の後でさえ全く曇りが生じないことがわかった。

【0121】

<比較例 1>

トパス5013から製造されたレンズを、商業的に購入できる混合物中に浸漬することによりラッカーで被覆した。その被膜は、厚さ約1μmであった。

【0122】

該レンズは実際には脂肪成分耐性を持っていたが、浸漬工程により被覆されたレンズは被覆していないものと見比べると深刻な曇りが生じていたため、該レンズの透明性については要求を満たしていなかった。

【0123】

<比較例 2>

トパス5013から製造されたレンズを、反応性ケイ素でシラン化し、層厚さ約10μmの被膜が得られた。

【0124】

この方法によって得られたレンズは顕著な曇りを示し、そのため眼鏡レンズの製造には適さない。

【0125】

<比較例 3>

トパス5013から製造されたレンズを銀で金属化し、層厚さ約400nmの被膜が得られた。該レンズは実際には脂肪成分耐性を持っていたが、その透明性は要求を満たしていなかった。

【0126】

<比較例 4>

10

20

30

40

50

トパス5013から製造されたレンズを金で金属化し、層厚さ約400nmの被膜が得られた。該レンズは実際には脂肪成分耐性を持っていたが、その透明性は要求を満たしていなかった。

【0127】

<実施例2>

トパス5013から製造されたレンズをプラズマCVD工程で被覆し、比較例1と対照的にその稼働はパルス方法ではなく、頻度13.56MHzの連続的な照射によって行われた。使用された出力は実施例1で使用された出力と対応するように選択された。例えば圧力、温度およびガスの流量等の継続するパラメータは実施例1で選択された値に対応しており、例えば600nm厚さの界面層および300nm厚さの脂肪成分保護層等の二層が製造された。

10

【0128】

製造されたレンズは次にシクロヘキサンで腐食耐性を試験された。その結果、該レンズは30分ヘキサンに晒した後でさえいかなる曇りも示さなかったことから、眼鏡レンズの製造に適していることがわかった。

【0129】

【発明の効果】

本発明のプラスチックを本体とする光学レンズは、シクロオレフィンポリマーを含むプラスチックからなり、プラスチック本体を少なくとも二層の透明な腐食耐性被膜、すなわち一つのプラスチックに面する界面層および一つの脂肪成分保護層で被覆することにより、優れた光学的特性および高い腐食耐性を実現させており、特に眼鏡レンズに適している。

20

【0130】

すなわち本発明による光学レンズは、

- (1) 高いアッベ数および高い屈折率を持つこと、
 - (2) 本発明によるレンズのプラスチック本体の製造が単一の高速熱可塑性工程によってなされ、例えば射出成形のように高度に自動化されていること、
 - (3) 脂肪成分および例えばエタノールおよびイソプロパノールのような洗浄剤に対して不活性であること、
 - (4) 質量がその付与された形状において非常に軽いこと、
 - (5) 当業界で周知の技術が該レンズの製造に使用できること
- 等の利点を達成することができる。

30

【0131】

本発明の光学レンズの用途は、例えば対物レンズ、カメラ、光学装置または眼鏡等の光学レンズが使用されるところであればどこでも使用可能であり、特に眼鏡レンズに適している。

フロントページの続き

- (72)発明者 マルテン ヴァルター
ドイツ国 デー - 5 5 2 7 0 エンゲルスタット,ハウゼナー ストラーセ 1 6
- (72)発明者 ミカエル スパレック
ドイツ国 デー - 5 5 2 1 8 インゲルハイム,スタウフェリング 2 5
- (72)発明者 マンフレッド ボーレンス
ドイツ国 デー - 5 5 2 8 6 ヴォールスタット,オーベル タールストラーセ 1 5
- (72)発明者 ヴォルフガング モール
ドイツ国 デー - 6 7 5 5 0 ヴォルムス,バッカスストラーセ 8
- (72)発明者 マルクス クーア
ドイツ国 デー - 5 5 5 7 9 ヴォルスタイン,バーグンデルヴェーグ 6

審査官 吉野 公夫

- (56)参考文献 特開平06 - 273701 (JP, A)
特開平10 - 119162 (JP, A)
特開平06 - 273701 (JP, A)
特開平10 - 119162 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G02B 1/10