

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3762462号

(P3762462)

(45) 発行日 平成18年4月5日(2006.4.5)

(24) 登録日 平成18年1月20日(2006.1.20)

(51) Int. Cl.	F I
B29D 11/00 (2006.01)	B29D 11/00
G02B 1/04 (2006.01)	G02B 1/04
G02C 7/02 (2006.01)	G02C 7/02
C08F 2/50 (2006.01)	C08F 2/50
C08F 20/10 (2006.01)	C08F 20/10

請求項の数 2 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-249938	(73) 特許権者	000003182
(22) 出願日	平成7年9月27日(1995.9.27)		株式会社トクヤマ
(65) 公開番号	特開平9-85849		山口県周南市御影町1番1号
(43) 公開日	平成9年3月31日(1997.3.31)	(72) 発明者	伊村 智史
審査請求日	平成13年9月27日(2001.9.27)		山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		(72) 発明者	西竹 敏博
			山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
		審査官	杉江 渉
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明硬化体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ラジカル重合性単量体 100重量部、内部硬化型光重合開始剤 0.005～1重量部、及び熱重合開始剤 0.10～5重量部又は表面硬化型光重合開始剤 0.005～1重量部を含んでなる硬化性組成物を重合して透明硬化体を製造する方法であって、

(1) 当該硬化性組成物に活性エネルギー線を照射して前記内部硬化型光重合開始剤を選択的に開裂させることにより光重合を行ない、収縮率が最終硬化体の収縮率の20～70%（収縮率比）である予備重合体を得る予備重合工程、及び

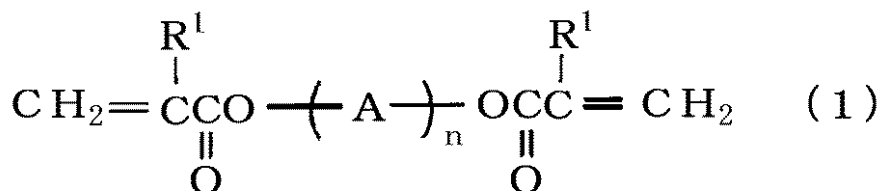
(2) 上記予備重合工程で得られた予備重合体を加熱して熱重合するか又は該予備重合体に前記表面硬化型光重合開始剤を開裂させる活性エネルギー線を照射して光重合を行なうことにより最終硬化体を得る工程

を含むこと特徴とする透明硬化体の製造方法。

【請求項2】

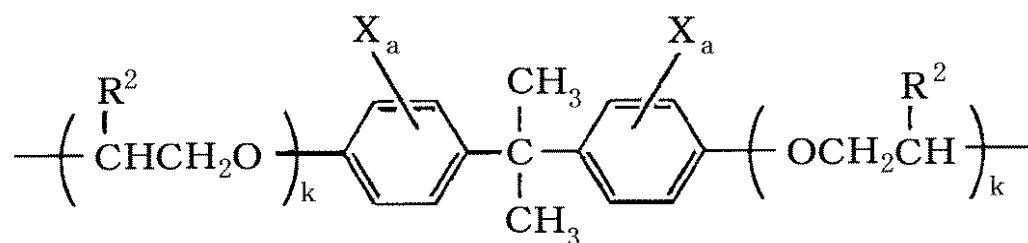
前記重合性単量体が下記一般式(1)で示されるジアクリレート化合物又はジメタクリレート化合物及び下記一般式(2)で示されるエポキシ基を有する重合性単量体を含む請求項1に記載の方法。

【化 1】



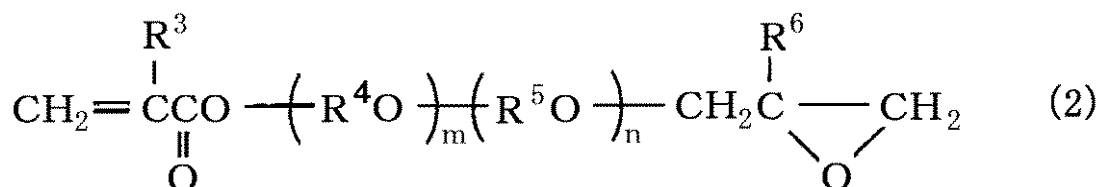
〔但し、 R^1 は、水素原子またはメチル基であり、分子内に存在する 2 つの R^1 は互いに異なっているとしてもよく、A は置換されていても良いアルキレン基、オキシアルキレン基または下記式

【化 2】



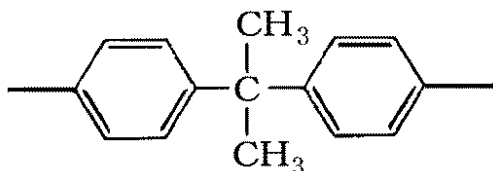
〔但し、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、X はハロゲン原子であり、a はハロゲン原子の置換数を示す 0 ～ 4 の整数であり、k は 0 ～ 5 の整数である。〕
 で示される基であり、n は 1 ～ 20 の整数であり、n が 2 ～ 20 の整数のときに各 A は互いに異なっているとしてもよい。〕

【化 3】



〔但し、 R^3 及び R^6 は、それぞれ同種または異種の水素原子またはメチル基であり、 R^4 および R^5 は、それぞれ同種または異種の置換されていても良いアルキレン基または下記式

【化 4】



で示される基であり、m および n は 0 または 1 である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、透明硬化体、特にメガネ用レンズに適した製造方法に関する。さらに詳しくは、短時間で面精度及び内部均一性に優れた透明性樹脂の製造に適した方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

通常、プラスチックレンズ等の透明硬化体を成型する場合、2 枚の曲率半径の異なるガラスモールドの間に重合性単量体を注入し、熱重合のみによる方法で成形されるのが一般的

10

20

30

40

50

である。しかしながら、この熱重合のみによる方法は、一般に重合時間が数時間に及び、成形体の生産の面で満足できるものではなかった。そこで、ラジカル重合性単量体に、活性エネルギー線を照射し、短時間でプラスチックレンズを成形する方法が、特開昭60-166305で既に報告されている。

【0003】

しかし、活性エネルギー線を照射してレンズを成形した場合、内部応力が発生し、アニール後のレンズ中心部が変形し、使用したモールドの面が、正確に転写されず、また内部均一性が悪いと、実際にレンズとして使用する場合問題があった。そこで、これらの問題を解決するために幾つかの方法が、特開昭63-207632、特開平3-193313で既に報告されている。

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、短時間で容易に重合でき、内部均一性に優れ、かつ優れた面精度を有し、かつ内部均一性に優れる透明硬化体を得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の問題に鑑み、本発明者らは鋭意研究を続けてきた。その結果、ラジカル重合性単量体、内部硬化型光重合開始剤、及び熱重合開始剤又は表面硬化型光重合開始剤を組み合わせることによって、短時間で容易に成形でき、かつ良好な物性を示す透明硬化体を得ることができることを見だし、本発明を完成させるに至った。

20

【0006】

即ち、本発明は、ラジカル重合性単量体100重量部、内部硬化型光重合開始剤0.05～1重量部、及び熱重合開始剤0.10～5重量部又は表面硬化型光重合開始剤0.05～1重量部を含んでなる硬化性組成物を重合して透明硬化体を製造する方法であって、

(1) 当該硬化性組成物に活性エネルギー線を照射して前記内部硬化型光重合開始剤を選択的に開裂させることにより光重合を行ない、収縮率が最終硬化体の収縮率の20～70% (収縮率比) である予備重合体を得る予備重合工程、及び

(2) 上記予備重合工程で得られた予備重合体を加熱して熱重合するか又は該予備重合体に前記表面硬化型光重合開始剤を開裂させる活性エネルギー線を照射して光重合を行なうことにより最終硬化体を得る工程

30

を含むこと特徴とする透明硬化体の製造方法である。

【0007】

内部硬化型光重合開始剤とは、活性エネルギー線照射により開裂し、その結果開裂前の紫外或は可視領域での長波長域の吸収が消失し、吸収が短波長化し、開裂前には開裂に必要な活性エネルギー線が単量体表面に近い領域で吸収されていたものが、開裂により吸収されずに単量体内部まで透過できるようになり、この結果、単量体内部に存在する開始剤が開裂しやすくなり、単量体内部の硬化を生じさせやすい開始剤をいう。一般にこの様に開裂前後で吸収に差が生じることを、ブリーチング効果を示すと呼ばれている。

【0008】

表面硬化型光重合開始剤とは、開裂前後の吸収域に差があまり無いと、活性エネルギー線が単量体表面に近い領域で吸収され単量体内部まで到達しにくく、単量体表面の硬化を生じさせやすい開始剤をいう。

40

【0009】

前者は一般に、厚膜硬化をする場合に使用され、プラスチックレンズもこの分野に属する。

【0010】

本発明の製造方法において対象となるラジカル重合性単量体としては、ラジカル重合基を有する単量体がなんら制限なく採用できる。該ラジカル重合基としてはアクリレート基、メタクリレート基およびビニル基などが挙げられる。

50

【0011】

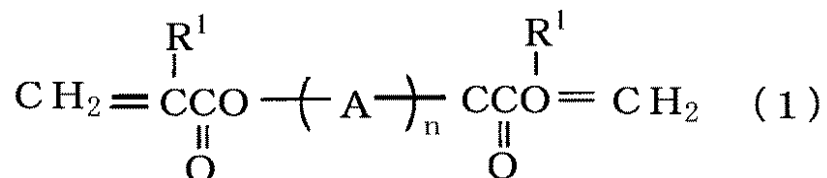
本発明において好適に使用できるラジカル重合性単量体を一般式で示すと、次のような単量体を例示することができる。これらラジカル重合性単量体は2種以上混合して使用することができる。

【0012】

一般式(1)

【0013】

【化5】



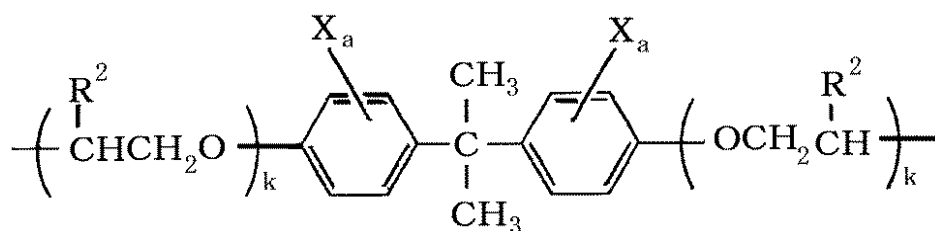
10

【0014】

[但し、 R^1 は、それぞれ同種または異種の水素原子またはメチル基であり、Aは同種または異種の置換されても良いアルキレン基、オキシアルキレン基または、

【0015】

【化6】



20

【0016】

(但し、 R^2 は水素原子またはメチル基であり、Xはハロゲン原子であり、およびkは0～5の整数であり、aはハロゲン原子の置換数を示す0～4の整数である。)であり、nは1～20の整数である。]

30

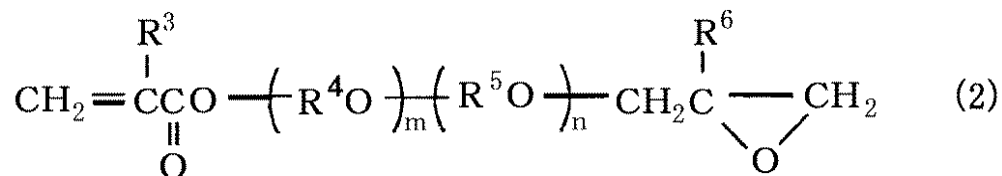
で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物。

【0017】

一般式(2)

【0018】

【化7】



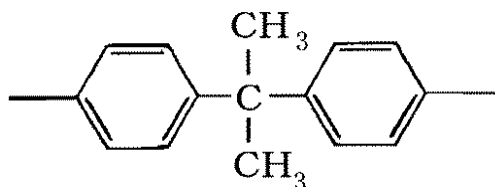
40

【0019】

(但し、 R^3 および R^6 は、それぞれ同種または異種の水素原子またはメチル基であり、 R^4 および R^5 は、それぞれ同種または異種の置換されていても良いアルキレン基または下記

【0020】

【化8】



【0021】

で示される基であり、mおよびnは0または1である。）

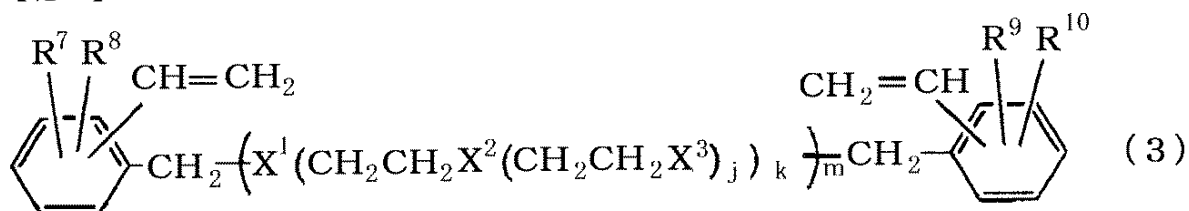
で示されるアクリレート化合物またはメタクリレート化合物。

【0022】

一般式(3)

【0023】

【化9】



【0024】

(但し、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は、それぞれ同種あるいは異種のハロゲン原子であり、 X^1 、 X^2 および X^3 は、それぞれ酸素原子またはイオウ原子であり、j、kおよびmは、それぞれ0または1であり、 $k=0$ の時は $j=0$ であり、また $m=0$ の時は $k=j=0$ であり、 $j=k=m=1$ のときに X^1 、 X^2 および X^3 が同時にイオウ原子になることはない。)

で示されるビニルベンジル化合物。

【0025】

本発明において好適に使用できるラジカル重合性単量体を具体的に示すと、次の通りである。

【0026】

ジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物としては、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、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサメチレンジメタクリレート、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-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、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、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、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：

エポキシ基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルアクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレートおよびビスフェノールA-モノグリシジルエーテルメタクリレート：

ビニルベンジル化合物としては、ビス-4-ビニルベンジルエーテル、ビス-4-ビニルベンジルスルフィド、1, 2-(p-ビニルベンジルオキシ)エタン、1, 2-(p-ビニルベンジルチオ)エタン、ビス-(p-ビニルベンジルオキシエチル)スルフィド：

不飽和カルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸：

アクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物としては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、トリブロモフェニルメタクリレ

10

20

30

40

50

ート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、トリフロロメチルメタクリレート、ウレタンアウリレート：

フマル酸エステル化合物としては、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル：

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、イソプロペニルナフタレン、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン

等を各々挙げるができる。

【0027】

上記ラジカル重合性単量体の中でも、重合して得られる透明硬化体のレンズ物性を勘案すれば、前記一般式(1)で示されるジアクリレート化合物またはジメタクリレート化合物と、一般式(2)で示されるエポキシ基を有するアクリレート化合物またはメタクリレート化合物とを混合したラジカル重合性単量体組成物を使用することが好ましい。

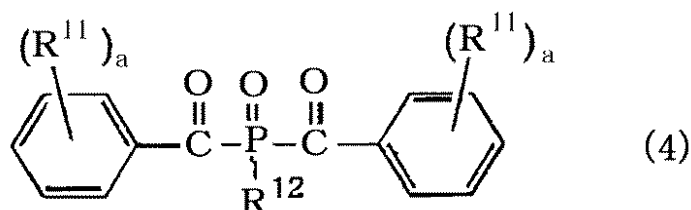
10

【0028】

本発明において好適に使用できる代表的内部硬化型光重合開始剤としては、下記一般式(4)

【0029】

【化10】



20

【0030】

(但し、 R^{11} は同一もしくは異なり、メチル基、メトキシ基または塩素原子であり、 a は2または3であり、 R^{12} は2, 4, 4-トリメチルペンチル基である。)

で示されるジアルキルフォスフィンオキサイドが挙げられる。

【0031】

好適な内部硬化型光重合開始剤を具体的に示すと、次のような化合物を例示することが出来る。ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド。なお、これら内部硬化型光重合開始剤は単独または2種以上を組み合わせ使用することが出来る。

30

【0032】

内部硬化型光重合開始剤の添加量としては、重合条件や開始剤の種類、ラジカル重合性単量体の種類、組成によって異なり、一概には限定できないが、一般的には、ラジカル重合性単量体100重量部に対して、0.005~1重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲が好適である。添加量が1重量部を越える場合は、重合の進行が速く予備重合をコントロールしにくくなり、得られる重合体の内部均一性が劣る。また、添加量が0.005重量部を下回るときは、十分な予備硬化が進行しない。

40

【0033】

内部硬化型光重合開始剤による予備重合は、予備重合体の収縮率が最終硬化体の収縮率の20~70%、好ましくは30~50%になるように行う必要がある。収縮率が70%を越える場合は、最終硬化物の面精度が悪くなり、収縮率が20%を下回る場合、次の熱重合又は表面硬化型光重合開始剤を用いた重合中に、モールドと樹脂が剥がれたり、内部均一性が悪いものとなる。

【0034】

ここで、収縮率とは、次式で表すものを示し、

50

収縮率 (%) = [(硬化体比重 - 単量体比重) / 硬化体比重] × 100

予備重合による予備重合体の収縮率とは、内部硬化型光重合開始剤により硬化させた直後の硬化体から求めた収縮率である。また、最終硬化体の収縮率とは、予備重合後、熱重合開始剤又は表面硬化型光重合開始剤を用いて硬化させた最終硬化体の収縮率である。

【0035】

本発明において、最終硬化体とは予備重合後に熱重合或は表面硬化型光重合開始剤を用いて2段階で重合硬化した時、その硬化体を室温まで冷却したときの硬度（ロックウエルLスケール）の変化率が1/時間以下になった硬化体をいう。通常、その組成で最終硬化体になる重合時間を予め調べておき、その時間に若干の時間をプラスした時間重合を行って最終硬化体とする。

10

【0036】

予備重合の程度は、同一の光源を用いた場合、活性エネルギー線の照射時間により変化させることができ、一般に照射時間が長くなると重合が進行し収縮率が大きくなる傾向がある。予備重合させるための照射時間と収縮率の関係は、開始剤の種類、添加量、光源の種類、強度、単量体の種類、重合体の形状などによって異なるため、予備的な実験によって予め調べておき、照射時間を操作することにより収縮率を決定するのが一般的である。発明者らの知見によれば、開始剤の添加量が多く、光源の強度が大きく、重合体の形状が薄い程短時間で予備重合を完了させることができる。

【0037】

内部硬化型光重合開始剤を用いる光重合において使用される光源としては、紫外線および可視光線を発するものが好ましく、例えばメタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ等が好適に使用される。

20

【0038】

内部硬化型光重合開始剤と熱重合開始剤を用いて成形する場合、まず内部硬化型光重合開始剤を用いて前記予備重合を行い、その後、内部応力の発生しにくい熱重合を行なう。具体的にはまず硬化体組成物に内部硬化型光重合開始剤と熱重合開始剤を添加し十分混合し、鋳型の中に注入する。その後、鋳型の両面から紫外線及び可視光線を含む活性エネルギー線を照射し予備重合を行う。次に空気オーブン又は温水浴を使用して40℃から130℃で10分から120分間加熱して熱重合開始剤による重合を行う。

【0039】

熱重合開始剤としては特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジsec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等をあげることができる。これらのラジカル重合開始剤は一種または二種以上を混合して使用できる。

30

40

【0040】

熱重合開始剤の添加量としては、重合条件や開始剤の種類、ラジカル重合性単量体の種類、組成によって異なり、一概には限定できないが、一般的には、ラジカル重合性単量体100重量部に対して、0.01～5重量部、好ましくは0.05～3重量部の範囲が好適である。添加量が3重量部を越える場合は、得られる重合体の内部均一性が劣る。また、添加量が0.01重量部を下回るときは、十分な硬化度が得られない。

【0041】

内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を用いて成形する場合、まず内部硬化型光重合開始剤を開裂させて重合した後、次いで表面硬化型光重合開始剤を開裂させて重合する2段階で硬化させる。内部硬化型或は表面硬化型光重合開始剤を1種または2種以

50

上用いて１段階で硬化した場合、レンズに内部応力が発生しアニール後のレンズが変形するため好ましくない。このため、内部硬化型光重合開始剤を用いて予備重合を行い、次いで表面硬化型光重合開始剤を用いて表面をより硬化する。この時、１段目の内部硬化型光重合開始剤により前記所定収縮率になるように予備重合した後、好ましくは１０分以上の静置した後、２段目に表面硬化型光重合開始剤による硬化を行うと良い。静置時間が１０分未満の場合、２段階で重合したにもかかわらず１段階で硬化した時と同様なアニール後のレンズ中心部の変形が起こる傾向にある。ここで静置の際には加熱してもよい。

【００４２】

内部硬化型と表面硬化型の両光重合開始剤を用いた２段階の硬化における予備重合とは、活性エネルギー線を照射し、実質的に内部硬化型光重合開始剤が開裂して硬化が進行したものをいう。内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤の同時開裂を避けるためには、通常それらの開裂に必要な吸収波長の差を利用して、異なる発光スペクトルを有する活性エネルギー線を照射することにより、各々の光重合開始剤による２段階重合硬化を行うことができる。

10

【００４３】

表面硬化型光重合開始剤は、一般に大別して自己開裂型と水素引き抜き型とに分けることができる。

【００４４】

水素引き抜き型として、例えばベンゾフェノン、２，４－ジメチルチオキサントンなどを使用した場合、通常光増感剤と併用される。この光増感剤としてはアミン化合物が一般に使用され、具体的に示すと、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどが挙げられる。しかし、これらアミン化合物を用いた場合、重合体の初期着色が大きくなるため、下記自己開裂型の光重合開始剤を用いることが好ましい。

20

【００４５】

自己開裂型の光重合開始剤としては、アセトフェノン系光重合開始剤、α－ジカルボニル系光重合開始剤があり、硬化体の無色透明性の点から該開始剤が好ましい。

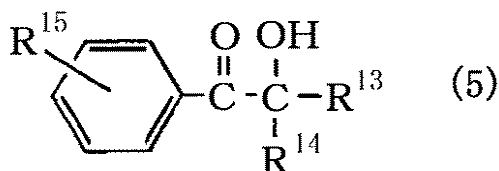
【００４６】

これらの好適な表面硬化型光重合開始剤としては、下記式（５）、（６）で示される化合物が挙げられる。

【００４７】

30

【化１１】



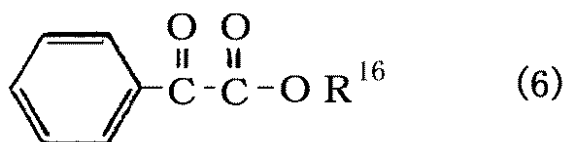
【００４８】

（但し、 R^{13} および R^{14} はアルキル基であり、またはこれらが一緒になってシクロヘキサン環を形成しても良く、 R^{15} はアルキル基または水素原子である。）

40

【００４９】

【化１２】



【００５０】

（但し、 R^{16} はフェニル基、メトキシ基またはエトキシ基である。）

本発明において、好適に使用し得る表面硬化型光重合開始剤を具体的に例示すると、次の

50

通りである。

【0051】

アセトフェノン系光重合開始剤

- 1) 1-フェニル2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン
- 2) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
- 3) 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン

α -ジカルボニル系光重合開始剤

- 1) 1, 2-ジフェニルエタンジオン
- 2) メチルフェニルグリオキシレート

なお、これらの表面硬化型光重合開始剤は単独または2種以上を一緒に使用することが出来る。

【0052】

例えば、内部硬化型光重合開始剤としてジアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、表面硬化型光重合開始剤としてアセトフェノン系光重合開始剤または α -ジカルボニル系光重合開始剤を用いて2段階で硬化させる場合、実質的に内部硬化型光重合開始剤のみを最初に開裂させるために、両者の吸収スペクトルの違いを利用して開裂を行う。具体的には、まず重合開始剤の選択は、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤の吸収スペクトルに差があり、前者の方がより長波長域まで吸収のある開始剤を選択するのが好ましい。本発明者らの知見によれば一般的にジアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤は400nmにおけるモル吸光係数が200リットル/(mol・cm)以上であり、アセトフェノン系光重合開始剤や α -ジカルボニル系光重合開始剤は380nmにおけるモル吸光係数が10リットル/(mol・cm)以下である。従って、まず400nm以下の発光スペクトルを減少させた活性エネルギー線を照射することにより、実質的に表面硬化型光重合開始剤であるアセトフェノン系光重合開始剤や α -ジカルボニル系光重合開始剤の開裂を抑え、内部硬化型光重合開始剤であるジアシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤を開裂させることができる。

【0053】

特定の発光スペクトルを減少させる方法として、例えば紫外線カットフィルター等を光源とモールドの間に装着する方法がある。紫外線カットフィルター等により発光スペクトルの一部をカット又は減少させた活性エネルギー線を照射することで、実質的に内部硬化型光重合開始剤のみを開裂させることができる。次いで表面硬化型光重合開始剤を開裂するために、内部硬化型光重合開始剤のみを開裂するために使用した紫外線カットフィルター等を取り除いて、表面硬化型光重合開始剤を開裂しうる発光スペクトルを含む活性エネルギー線を照射する。ここで、一段目の照射により分解せずに残った内部硬化型光重合開始剤が、二段目の活性エネルギー線の照射により開裂しても構わない。

【0054】

内部硬化型光重合開始剤の添加量は、熱重合開始剤と組み合わせた場合と同じく、重合条件や開始剤の種類、ラジカル重合性単量体の種類、組成によって異なり、一概には限定できないが、一般的には、ラジカル重合性単量体100重量部に対して、0.005~1重量部、好ましくは0.01~1重量部の範囲が好適である。添加量が1重量部を越える場合は、重合の進行が速く予備重合をコントロールしにくくなり、得られる重合体の内部均一性が劣る。また、添加量が0.005重量部を下回るときは、十分な予備硬化が進行しない。

【0055】

内部硬化型光重合開始剤による予備重合は、予備重合体の収縮率が最終硬化体の収縮率の20~70%、好ましくは30~50%になるように行う必要がある。収縮率が70%を越える場合は、最終硬化物の面精度が悪くなり、収縮率が20%を下回る場合、次の熱重合又は表面硬化型光重合開始剤を用いた重合中に、モールドと樹脂が剥がれたり、内部均一性が悪いものとなる。

10

20

30

40

50

【0056】

表面硬化型光重合開始剤の添加量としては、重合条件や開始剤の種類、ラジカル重合性単量体の種類、組成によって異なり、一概には限定できないが、一般的には、ラジカル重合性単量体100重量部に対して、0.01～1重量部、好ましくは0.05～1重量部の範囲が好適である。添加量が1重量部を越える場合は、得られる重合体の内部均一性が劣る。また、添加量が0.01重量部を下回るときは、十分な硬化度が得られない。

【0057】

内部硬化型と表面硬化型光重合開始剤を用いる光重合において使用される光源としては、紫外線および可視光線を発するものが好ましく、例えばメタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ等が好適に使用され、フィルター等により照射する活性エネルギー線の波長を変化させて用いる。

10

【0058】

先に示したようなフィルター等を使用して、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を別々に開裂させる方法は、内部硬化型光重合開始剤が一般に表面硬化型光重合開始剤との混合物で市販されている場合、内部硬化型光重合開始剤のみの利用を行いたいときに使用できる。従って、先の内部硬化型光重合開始剤と熱重合開始剤を用いて透明硬化体を製造する場合に、表面硬化型光重合開始剤を含有していても、フィルター等を用いることにより実質的に内部硬化型光重合開始剤と熱重合開始剤で硬化することができる。また、この場合、2段階において表面硬化型光重合開始剤の関与による硬化が一部進行しても構わない。

20

【0059】

本発明の製造方法に使用する鋳型は少なくとも光照射する面が活性エネルギー線を透過できることが必要であり、一般的にこの部分にはガラス等が使用される。特に石英ガラス等の紫外線を透過しやすい材質が好ましいが、透過できれば材質には限定されない。また、成形時に外部から圧力をかけながら重合してもなんら差し支えない。

【0060】

本発明の製造方法は、先に示した公知の注型重合方法に採用することができる。代表的な重合方法を例示すると、エラストマーガasketまたはスペーサーで保持されているガラスモールド間に硬化性組成物を注入し、本発明の2段階の重合によって硬化させた後取り出す。

30

【0061】

前記重合に際し、離型剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の各種安定剤、添加剤は必要に応じて選択して使用することができる。

【0062】

さらに、本発明の方法で得られる透明硬化体は、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染料などを用いる染色、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、スズ、タングステン等のゾル成分を主成分とするハードコート剤や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理、帯電防止処理等の加工および2次処理を施すことも可能である。

40

【0063】**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明の2段階の重合による透明硬化体の製造方法は、内部硬化型光重合開始剤による光重合と熱重合を組み合わせることにより、或は内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を用いて、容易に短時間で重合させることができ、且つ得られた硬化体は、優れた面精度、内部均一性を有しており、プラスチックレンズの製造に好適に使用することができる。

【0064】**【実施例】**

50

以下、本発明を説明するために、実施例を挙げて説明するが、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、実施例中の「部」は「重量部」である。

【0065】

以下の実施例で使用したラジカル重合性単量体は、以下の通りである。

【0066】

- M1：2，2-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
 M2：2，2-ビス（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）プロパン
 M3：2，2-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
 M4：ビスフェノールA-モノグリシジルエーテルメタクリレート
 M5：トリエチレングリコールジメタクリレート
 M6：テトラエチレングリコールジメタクリレート
 M7：ヘキサメチレンジメタクリレート
 M8：グリシジルメタクリレート
 M9：2-ヒドロキシエチルメタクリレート
 M10：メチルメタクリレート
 M11：イソボルニルアクリレート
 M12：ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソジイソシアネート
 ウレタンプレポリマー

10

内部硬化型光重合開始剤および内部硬化型と表面硬化型光重合開始剤の混合物は下記の通りである。（）内は、開始剤の種類および400nmにおけるモル吸光係数〔リットル／
 (mol・cm)〕

20

- PI1：CGI-1700（商品名：日本チバガイギー社製）
 ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィン
 オキシド（内部硬化型、550）と2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパ
 ン-1-オン（表面硬化型、10以下）の1：3の混合物
 PI2：2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド（内部硬化
 型、250）
 PI3：メチルベンゾイルホルメート（表面硬化型、10以下）

熱重合開始剤は下記の通りである。

【0067】

30

- TI1：パーブチルND（商品名：日本油脂製）
 t-ブチルパーオキシネオデカネート
 TI2：パーオクタO（商品名：日本油脂製）
 1，1，3，3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート
 TI3：パーブチルIB（商品名：日本油脂製）
 t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート

実施例1

ラジカル単量体として、2，2-ビス（4-メタクリロイルオキシジエトキシフェニル）
 プロパン90部、グリシジルメタクリレート10部を十分に混合し（単量体比重＝1.12
 3（25℃））、表1に示した添加量の光重合開始剤および熱重合開始剤を添加し十分に
 混合した。この混合液を、外形80mmの曲率半径が210mmと75mmのガラスモー
 ルドを、エチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketを用い、中心厚が1.5mm
 の凹レンズを成形できるように組み合わせ鋳型の中に注入したものを2組作製した。その
 後、出力120W/cmのメタルハライドランプを用い、400nmの活性エネルギー線
 を照射するため、紫外線カットフィルターとして、装着前に比べ380nm：99%、3
 90nm：98%、400nm：50%、410nm：15%の活性エネルギー線を遮断
 することが可能なフィルターを装着し、活性エネルギー線を2分両面から照射し予備重合
 を行った。その後、空気オーブン中で表1に示した温度と時間で熱重合を行った。重合終
 了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外し、110℃で2時間加熱してアニールを行な
 った後、下記の方法により評価を行なった。

40

50

【0068】

得られた重合体の評価は、以下のようにした。

【0069】

予備重合体の比重及び収縮率：予め、光重合開始剤の添加された各重合性単量体をよく混合した後、実施例1で使用したものと同一の鋳型の中に注入し、活性エネルギー線を所定時間照射し予備重合を行ったものを、照射直後にドライアイス－メタノール浴中に漬け冷却した後、モールドから剥し、電子比重計（ミラージュ貿易（株）製）を用い、25℃での比重を測定し、収縮率は、下記式により求めた。この予備実験を繰り返して、同一組成における照射時間と収縮率の関係を予め確認した。一例として実施例1の組成における、照射時間と比重、収縮率の関係を表1に示した。

10

【0070】

収縮率（％）＝〔（予備重合体比重－単量体比重）／予備重合体比重〕×100

【0071】

【表1】

表1

照射時間 (分)	比重 (25℃)	収縮率
0	1.123	-
2	1.139	1.4
3	1.17	4
4	1.189	5.6
6	1.191	5.7
8	1.191	5.7

20

【0072】

最終硬化体の比重及び収縮率：予備重合後に熱重合を行ない、重合体を鋳型のガラス型から取り外し、110℃で2時間加熱してアニールを行なったものの比重を、電子比重計（ミラージュ貿易（株）製）を用い、25℃での比重を測定した値を示し、収縮率は、下記式により求めた値を、示す。

30

【0073】

収縮率（％）＝〔（最終硬化体比重－単量体比重）／最終硬化体比重〕×100
予備重合体の収縮率比：予備重合体の収縮率と最終硬化体の収縮率の比で示す。

【0074】

面精度（中心部）：レンズの凹面の中心部を目視で観測し、面精度の評価を行なった。評価は、以下のようにした。

【0075】

（○）湾曲していないもの。

【0076】

（△）わずかに湾曲しているもの。

40

【0077】

（×）湾曲しているもの。

【0078】

面精度（外周部）：レンズの凹面の外周部を目視で観測し、面精度の評価を行なった。評価は、以下のようにした。

【0079】

（○）湾曲していないもの。

【0080】

（△）わずかに湾曲しているもの。

50

【0081】

(×) 湾曲しているもの。

【0082】

重合歪：2枚の偏光板の偏光面を直交させた直交ニコル法で観測し、重合歪の評価を行った。評価は、以下のようにした。

【0083】

(○) 歪のないもの。

【0084】

(×) 歪のあるもの。

【0085】

以上の結果を表2に示した。

10

【0086】

実施例2

実施例1において示した熱重合開始剤の種類を変え、照射時間を2分30秒で予備重合を行い、熱重合温度を100℃で行った以外、実施例1と同様に実施した。結果を表2に示した。

【0087】

実施例3

実施例1において示した熱重合開始剤の種類を変え、照射時間を2分30秒で予備重合を行い、熱重合温度を110℃で行った以外、実施例1と同様に実施した。結果を表2に示した。

20

【0088】

実施例4

実施例1において示した光重合開始剤及び熱重合開始剤の種類を変え、照射時間を4分で予備重合を行い、熱重合温度を110℃で行った以外、実施例1と同様に実施した。結果を表2に示した。

【0089】

比較例1

照射時間を4分で行った以外予備重合を行った以外は、実施例3と同様に実施した。結果を表2に示した。

30

【0090】

比較例2

実施例3において示した光重合開始剤の種類を変え、照射時間を2分で予備重合を行った以外は、実施例3と同様に実施した。結果を表2に示した。

【0091】

比較例3

光重合開始剤として表面硬化型のメチルベンゾイルホルメートを用い、フィルターを使用しないで照射時間を30秒で予備重合を行った以外は、実施例3と同様に実施した。結果を表2に示した。

【0092】

40

【表2】

表2

	光重合 開始剤	照射時間	熱重合 開始剤	熱重合 温度 (°C)	熱重合 時間 (時間)	予備重合体 比重(上段) 収縮率(下段)	最終硬化体 比重(上段) 収縮率(下段)	収縮率比 (%)	面精度 中心部	面精度 外周部	重合歪
実施例 1	PI1 (0.05)	2分	TI1 (0.5)	60	1	1.139 1.4	1.200 6.4	22	○	○	○
実施例 2	PI1 (0.05)	2分30秒	TI2 (0.5)	100	1	1.153 2.6	1.206 6.9	38	○	○	○
実施例 3	PI1 (0.06)	2分30秒	TI3 (0.5)	110	1	1.159 3.1	1.206 6.9	45	○	○	○
実施例 4	PI2 (0.1)	4分	TI3 (0.5)	110	1	1.170 4.0	1.206 6.9	58	○	△	○
比較例 1	PI1 (0.1)	2分	TI3 (0.5)	110	1	1.184 5.2	1.206 6.9	75	×	×	×
比較例 2	PI2 (0.05)	2分	TI3 (0.5)	110	1	1.135 1.1	熱重合中に クラック発生	—	×	×	×
比較例 3	PI3 (0.1)	30秒	TI3 (0.5)	110	1	1.155 2.8	1.205 6.8	40	×	×	×

【0093】

以上の結果より内部硬化型光重合開始剤と熱重合開始剤を組合せ、予備重合体の収縮率をコントロールすることにより、短時間で、面精度のよいレンズを成形することができることが判明した。

【0094】

実施例 5, 6

実施例 1 において示したラジカル重合性単量体の種類を変え、実施例 1 と同様に実施した

10

20

30

40

50

。予備重合は、照射時間 2 分 3 0 秒で行い、結果を表 3 に示した。

【0095】

実施例 7

実施例 1 において示したラジカル重合性単量体の種類を変え、実施例 1 と同様に実施した。予備重合は、照射時間 4 分で行い、結果を表 3 に示した。

【0096】

実施例 8

熱重合開始剤を使用しないで、内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を用い、実施例 1 と同様の光源で 2 分 3 0 秒照射し予備重合を行い、1 0 分間静置後、次いで熱重合に代えてフィルターを取り除き、両面から 5 分間照射して光重合を行った以外は、実

10

【0097】

【表 3】

表3

	ラジカル単量体		光重合 開始剤	照射時間	熱重合 開始剤	熱重合 温度 (°C)	熱重合 時間 (時間)	予備重合体 比重(上段) 収縮率(下段)	最終硬化体 比重(上段) 収縮率(下段)	収縮 率比 (%)	面精度 中心部	面精度 外周部	重合 歪
	N o.	比重 (25°C)											
実施例 5	M1:(50)		PI1		TI2			1.143	1.207				
	M3:(40)	1.122	(0.05)	2分30秒	(0.5)	100	1	1.8	7	26	○	○	○
	M8:(10)												
実施例 6	M5:(40)												
	M6:(40)	1.058	PI1	2分30秒	TI3	110	1	1.107	1.189	40	○	○	○
	M12:(10)		(0.05)		(0.5)			4.4	11				
実施例 7	M8:(10)												
	M1:(40)		PI1	4分	TI3	110	1	1.18	1.218	70	○	○	○
	M6:(55)	1.099	(0.05)		(0.5)			6.9	9.8				
	M9:(5)												

【0098】

以上の結果より内部硬化型光重合開始剤と熱重合開始剤を組合せ、ラジカル単量体の種類を変化させた場合においても、予備重合体の収縮率をコントロールすることにより、短時間で、面精度のよいレンズを成形することができることが判明した。

【0099】

実施例 9

内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を用い、照射時間 2 分で予備重合を行った以外実施例 8 と同様に実施した。結果を表 4 に示した。

【0 1 0 0】

実施例 1 0 , 1 1

内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を用い、照射時間 3 分で予備重合を行った以外実施例 8 と同様に実施した。結果を表 4 に示した。

【0 1 0 1】

比較例 4

照射時間 5 分で予備重合を行った以外実施例 8 と同様に実施した。結果を表 4 に示した。

【0 1 0 2】

比較例 5

照射時間 1 分で予備重合を行った以外実施例 1 1 と同様に実施した。結果を表 4 に示した。

【0 1 0 3】

比較例 6

光重合開始剤として表面硬化型のメチルベンゾイルホルメートを用い、フィルターを使用しないで照射時間 5 分で光重合を行った。結果を表 4 に示した。

【0 1 0 4】

【表 4】

表4

	光重合開始剤	照射時間	予備重合体 比重(上段) 収縮率(下段)	最終硬化体 比重(上段) 収縮率(下段)	収縮率比 (%)	面精度 中心部	面精度 外周部	重合歪
実施例 8	PI1(0.05) PI3(0.1)	2分30秒	1.147 2.1	1.206 6.9	30	○	○	○
実施例 9	PI1(0.08)	2分	1.177 4.6	1.205 6.8	68	○	○	○
実施例 10	PI1(0.05) PI4(0.1)	3分	1.158 3	1.206 6.9	44	○	○	○
実施例 11	PI2(0.1) PI3(0.1)	3分	1.153 2.6	1.206 6.9	38	○	△	○
比較例 4	PI1(0.05) PI3(0.1)	5分	1.188 5.5	1.205 6.8	80	×	×	×
比較例 5	PI2(0.1) PI3(0.1)	1分	1.136	重合中に鋳型 から剥がれた	—	×	×	×
比較例 6	PI3(0.1)					×	×	×

【0105】

以上の結果より内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を組合せ、予備重合体の収縮率をコントロールすることにより、短時間で、面精度のよいレンズを成形することができることが判明した。

【0106】

実施例12

実施例1において示したラジカル重合性単量体の種類を変え、実施例3と同様に実施した。照射時間2分30秒で予備重合を行い、結果を表5に示した。

【0107】

実施例13

実施例1において示したラジカル重合性単量体の種類を変え、実施例3と同様に実施した。照射時間2分で予備重合を行い、結果を表5に示した。

【0108】

10

20

30

40

50

実施例 14

実施例 1 において示したラジカル重合性単量体の種類を変え、実施例 3 と同様に実施した。照射時間 2 分 30 秒で予備重合を行い、結果を表 5 に示した。

【0109】

【表 5】

表 5

	ラジカル単量体		光重合 開始剤	照射時間	予備重合体 比重(上段) 収縮率(下段)	最終硬化体 比重(上段) 収縮率(下段)	収縮率比 (%)	面精度 中心部	面精度 外周部	重合歪
	N o.	比重 (25℃)								
実施例 12	M4:(20)	1.072	PI1(0.05) PI3(0.1)	2分30秒	1.133 5.4	1.191 10.0	54	○	○	○
	M6:(50)									
	M10:(20)									
	M8:(10)									
実施例 13	M1:(60)	0.994	PI1(0.05) PI3(0.1)	2分	1.027 3.2	1.156 14.0	23	○	○	○
	M11:(30)									
	M8:(10)									
実施例 14	M5:(60)	1.061	PI1(0.04) PI3(0.1)	2分30秒	1.113 4.7	1.206 12.0	39	○	○	○
	M7:(15)									
	M2:(20)									
	M8:(5)									

【0110】

以上の結果より内部硬化型光重合開始剤と表面硬化型光重合開始剤を組合せ、ラジカル単量体の種類を変化させた場合においても、予備重合体の収縮率をコントロールすることに

より、短時間で、面精度のよいレンズを成形することができることが判明した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 59/40 (2006.01) C 0 8 G 59/40

(56)参考文献 国際公開第97/009170 (WO, A1)
特開平03-193313 (JP, A)
特開昭58-107501 (JP, A)
特開昭64-055517 (JP, A)
特開昭64-065111 (JP, A)
特開平07-002945 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29D 11/00
G02B 1/04
G02C 7/02
C08F 2/50
C08F 20/10
C08G 59/40