

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年9月13日 (13.09.2007)

PCT

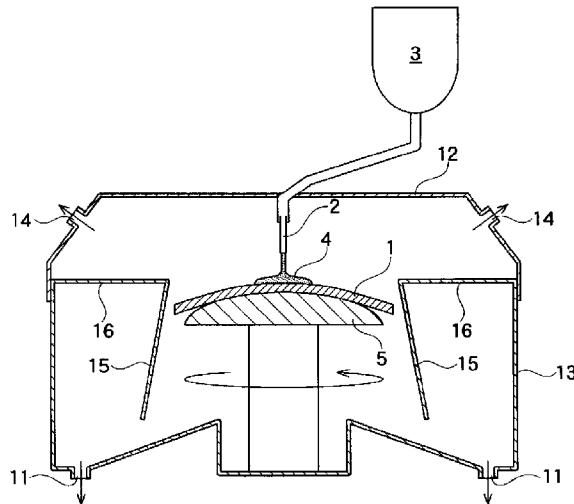
(10) 国際公開番号
WO 2007/102330 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 1/40 (2006.01) *G02C 13/00* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *G02B 5/23* (2006.01)
G02C 7/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/053572
- (22) 国際出願日: 2007年2月27日 (27.02.2007)
- (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2006-054964 2006年3月1日 (01.03.2006) 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): 森 力宏 (MORI,
 Katsuhiko) [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). 深田
 典行 (FUKADA, Noriyuki) [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 Yam-
 aguchi (JP). 高橋 直人 (TAKAHASHI, Naoto) [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13番6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,
 BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法



(57) Abstract: A method that in the event of forming a polyurethane primer layer on a base material, such as spectacle lens, by application of a coating composition containing a moisture-hardening polyurethane resin, prevents scattering of primer liquid and quality deterioration of primer layer attributed to re-sticking thereof. There is provided a process for producing a laminate with polyurethane layer through spin coating of a surface of base material with a coating composition containing a moisture-hardening polyurethane resin, characterized in that the spin coating is carried out while conducting forced evacuation from the side wall and/or bottom part of the spin coater. Preferably, the spin coater is equipped with an upper cover, a lower container and a spinnable base material supporting unit fitted to the lower container, wherein the upper cover and the bottom part of the lower container are provided with exhaust ports, and wherein the base material supporting unit is disposed inside a cylindrical member with an inferior end opening diameter greater than its superior end diameter.

(57) 要約: 本発明は、眼鏡レンズ等の基材に対して、湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物を用いてポリウレタンプライマー層を形成する際に、プライマー液の飛散およびその再付着に起因するプライマー層の品質低下を防止する方法を提供することを目的としている。本発明に係る積層体の製造方法は、湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物を基材表面にス

[続葉有]

WO 2007/102330 A1



DM, 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, LV, LY, MA, MD, 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, 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。

ピンコートし、ポリウレタン層を有する積層体を製造する際に、スピンコート装置の側壁および/または底部から強制排気しつつスピンコートを行うことを特徴とし、さらに好ましくは、スピンコート装置が、上部カバー、下部容器および下部容器に装備された回転可能な基材支持装置を有し、上部カバーおよび下部容器底部に排気口を有し、該基材支持装置が、下端開口径が上端開口径よりも大である円筒部材中に内設してなる。

明 細 書

積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法に関する。さらに詳しくは、眼鏡レンズ等の基材に対して、ポリウレタン層を形成する際に、塗布液の飛散およびその再付着に起因する塗膜の品質低下を防止する方法に関する。

背景技術

[0002] フォトクロミック眼鏡レンズとは、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、種々提案されているが、そのひとつとして、フォトクロミック化合物を含有する塗布液(以下、フォトクロミックコーティング剤という)を用いて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層(以下、フォトクロミックコート層という)を設ける方法(コーティング法)が知られている。

[0004] しかし、フォトクロミックコーティング剤は、一般にプラスチックレンズ基材表面に対する密着性が低いため、フォトクロミックコート層の形成に先立ち、レンズ基材表面にプライマー層を形成する。このようなプライマー層を形成する樹脂として、湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物が提案されている(特許文献1)。

[0005] ところで、コーティング法によりプライマー層やフォトクロミック層を形成する際には、一般にスピコート法が採用されている。スピコート法においては、レンズ基材をその中心軸に沿って回転させつつ、基材表面に塗布液を滴下し、回転時の遠心力により塗布液を展延して一様な塗膜を形成する。

[0006] このようなスピコート法は、主として半導体ウエハのフォトリソグラフィにおけるレジスト膜の形成や、光ディスク基板の記録膜形成に採用されている技術であり、したがってスピコート装置もこれらの膜材料に適した仕様となっている。スピコート装

置については、塗布基材や膜材料に応じて種々の提案がなされている(特許文献2、特許文献3)。

[0007] 一方、フォトクロミック眼鏡レンズの市場規模は、現状では必ずしも大きなものではなく、レンズ基材にプライマー層やフォトクロミック層を形成するための専用のスピコート装置はない。また、フォトクロミック眼鏡レンズの製造、とりわけプライマー層の形成を特に考慮したスピコート装置に関する提案はほとんどない。このため、フォトクロミック眼鏡レンズの製造に際しては、半導体ウエハのフォトリソグラフィにおけるレジスト膜の形成や、光ディスク基板の記録膜形成に使用されている汎用のスピコート装置を流用している現状である。

[0008] 特許文献1:特開2004-261973号公報

特許文献2:特開2005-190532号公報

特許文献3:特開2001-23879号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者が、図6に示すような、汎用のスピコート装置を使用し、湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物を用いてスピコートを行いプライマー層を形成したところ、下記のような問題が発生した。

[0010] 湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物(プライマー液)をレンズ基材表面に滴下し、基材を回転させた場合、回転時の遠心力により塗布液が展延して一様な塗膜を形成し、余分なプライマー液は飛散する。この際、浮遊したプライマー液がレンズ基材表面に再付着することがある。再付着したプライマー液が液状であれば、基材表面に展延されたプライマー液と一体化し、塗膜の品質が損なわれる可能性は低い。しかし、飛散したプライマー液が固体化し微粒子となり、これが塗膜に再付着すると塗膜の均一性が著しく損なわれることになる。湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物の場合には、特に固化する傾向が高く、飛散したプライマー液が微粒子となりやすい。プライマー層の均一性が損なわれると、その上に形成されるフォトクロミック層も不均一化し、レンズの商品価値は著しく低下する。

[0011] したがって、本発明は、眼鏡レンズ等の基材に対して、湿気硬化型ポリウレタン樹

脂を含むコーティング組成物を用いてポリウレタンプライマー層を形成する際に、プライマー液の飛散およびその再付着に起因するプライマー層の品質低下を防止する方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明が提供する上記課題を解決するための手段は以下のとおりである。

(1) 基材およびその上のポリウレタン層からなる積層体の製造方法において、該製造方法は、湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物で基材をスピコートでコーティングするステップを有し、

コーティング組成物からなるコーティングフィルムに対し、スピコフされたコーティング組成物および／またはその硬化材料の付着を防ぎスピコートを行うことを特徴とする製造方法。

(2) コーティングするステップが側壁および底壁で区切られた空間でおこなわれ、該空間がスピコート装置の側壁および／または底部から強制排気されつつスピコートを行う、(1)に記載の積層体の製造方法。

(3) スピコート装置が、上部カバー、下部容器および下部容器に装備された回転可能な基材支持装置を有し、

下部容器底部に排気口を有し、

該基材支持装置が、上端および下端に開口部を有する円筒部材中に内設してなる(2)に記載の積層体の製造方法。

(4) 円筒部材の下端開口径が上端開口径よりも大である(3)に記載の積層体の製造方法。

(5) スピコート装置の上部カバーに排気口が設けられてなる(3)に記載の積層体の製造方法。

(6) 回転可能な基材支持装置と該基材支持装置の回転軸を覆う円筒状カバーとからなるスピコート装置を用いてコーティングステップがおこなわれることを特徴とする(1)に記載の積層体の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、スピコート装置の側壁および／または底部から強制排気しつつ

スピコートを行うため、スピコート中に飛散したプライマー液およびその硬化物が、効率よくスピコート装置外に排出される。このため、浮遊した硬化物等の微粒子が塗膜(未硬化のプライマー層)に再付着する可能性が低減され、高品位のプライマー層が形成される。この結果、フォトクロミックレンズの品質、生産性が向上する。

[0014] また、本発明の他の態様によれば、スピコート装置の回転軸を円筒状カバーで覆いつつスピコートを行うため、装置内部において、軸の回転による乱流の影響が抑えられる。この結果、装置内部における浮遊物のランダムな対流がなくなり、浮遊した硬化物等の微粒子が塗膜に再付着する可能性がさらに低減される。

[0015] 図6に示すような汎用のスピコート装置を用いた場合でも良品を得ることは可能であるが、良品を得るためには回転速度、回転時間、雰囲気などの管理を厳しく行う必要があり、そのような管理を行っても不良品の発生を抑えることは困難であった。これに対し、本発明の方法では、製造条件の管理をさほど厳しく行わなくても不良品の発生率が著しく低下する(歩留まりが著しく向上する)。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明で使用するスピコート装置の態様を示す断面図。
[図2]本発明で使用するスピコート装置の他の態様を示す断面図。
[図3]本発明で使用するスピコート装置の他の態様を示す断面図。
[図4]本発明で使用するスピコート装置の他の態様を示す断面図。
[図5]本発明で使用するスピコート装置の他の態様を示す断面図。
[図6]従来使用されてきたスピコート装置の態様を示す断面図。

符号の説明

- [0017] 1…基材
2…ノズル
3…バレル
4…プライマー液
5…基材支持装置
10…スピコート装置
11…排気口

12…上部カバー

13…下部容器

14…排気口

15…円筒部材

16…天井板

17…円筒状カバー

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら、具体的に説明する。

[0019] 本発明は、基材とその上にポリウレタン層からなる積層体を製造する方法に関し、該方法は湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物で基材をスピコートによりコーティングするステップからなる。ここで、本発明は、コーティング組成物からなるコーティングフィルムに対し、スピコフされたコーティング組成物および／またはその硬化材料の付着を防ぎながらスピコフを行うことを特徴とする。本発明の態様は、コーティングするステップが側壁および底壁で区切られた空間でおこなわれ、該空間がスピコート装置の側壁および／または底部から強制排気されつつスピコートを行うことを含む。また、本発明の他の態様は、回転可能な基材支持装置と該基材支持装置の回転軸を覆う円筒状カバーとからなるスピコート装置を用いてコーティングステップがおこなわれることを特徴とする。

[0020] 湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物(以下「プライマー液」と呼ぶ)は、それ自体公知であり、たとえば前記特許文献1(特開2004-261973号公報)に記載のプライマー液が特に制限されることなく用いられる。

[0021] 本発明で使用する湿気硬化型(湿気硬化性)ポリウレタン樹脂とは、分子中に複数存在するイソシアネート基の一部が例えば大気中の水分と反応してカルバミン酸を生じた後に脱炭酸してアミンを生成し、該アミンと残存イソシアネート基が反応して尿素結合を生じることにより架橋硬化するイソシアネート基含有化合物またはこのような化合物の前駆体となる化合物又は化合物の組合せを意味し、例えば、分子量を比較的高く、好適には数平均分子量(Mn)で300~5000、特に500~3000として、1分子中において末端に存在するイソシアネート基の平均含有量を0.001モル%~50モ

ル%、好ましくは0.1モル%~10モル%、最も好ましくは0.5モル%~5モル%に調整されたポリウレタンオリゴマー或いはポリウレタンポリマー;これらポリウレタンオリゴマーやポリウレタンポリマーの前駆体となる“イソシアネート化合物或いはその誘導体”又は“これら「イソシアネート化合物或いはその誘導体」と活性水素含有化合物との組合せ”を使用することができる。なお、ここでいうイソシアネート基の平均含有量(モル%)とは、特定量の化合物中に存在するイソシアネート基のモル数を化学的に定量して求め、得られたイソシアネート基のモル数を当該特定量の中に含まれる化合物のモル数(特定量の重量を数平均分子量で除した値)で除することによって化合物1分子中に存在するイソシアネート基のモル数を求め、さらに該モル数を化合物の分子量(数平均分子量)で除した値を%表記したものを意味する。これら湿気硬化型ポリウレタン樹脂は、例えば建築用途用のプライマーとして市販されており、工業的に或いは試薬として入手可能である。

[0022] 本発明で好適に使用できる湿気硬化型ポリウレタン樹脂を例示すれば、(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、トリジンジイソシアネート、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;トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジエソシアネート、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、ビス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など、および/または(2)これら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、(3)イオウ若しくはハロゲン基を1種または2種以上含むポリイソシアネート、およびその変性体などが挙げられる。変性体の例としてはビュレット、イソシアヌレート、アロファネート、カルボジイミドなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせてもよい。

- [0023] これらの中でも、比較的低温で優れた密着性を発現できる観点から、脂肪族イソシアネート化合物及び／又は該脂肪族イソシアネート化合物と活性水素を有するような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、特に塗膜性の点から環状脂肪族イソシアネート化合物及び／又は該環状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が好ましい。
- [0024] また、得られる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が空気中の水分などと反応して硬化する速度が速いという観点から、芳香族イソシアネート化合物及び／又は該芳香族イソシアネート化合物と活性水素を有するような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も好適に使用できる。この場合、水分とイソシアネートとの反応の結果、ウレア結合が生成するが、本発明におけるポリウレタンプライマー層にはこのようなウレア結合が含まれていてもよい。
- [0025] なお、上記活性水素を有する化合物としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレングリコール類；ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)などのポリ(アルキレンアジペート)類；ポリ-ε-カプロラクトン、ポリカプロラクトンジオール、ポリカプロラクトントリールなどのポリカプロラクトン類；ポリ(1, 4-ブタンジエン)グリコール、ポリ(1, 2-ブタンジエン)グリコールなどのポリブタジエングリコール類；ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)などのポリ(アルキレンカーボネート)類；ポリエステルポリオール類；1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオールなどの3個以上のヒドロキシ基を含有するポリオール類；シリコーンポリオール等が挙げられるが、その他の公知の活性水素含有化合物の使用も可能である。これ

らの中でもポリアルキレングリコール類、3個以上のヒドロキシ基を含有するポリオール類、ポリアルキレンアジペート類、ポリアルキレンカーボネート類、ポリカプロラクトン類、ポリエステルポリオール類を用いた場合には、硬化させる際の加熱温度をより低くすることができ、基材の熱変形や変色をより確実に防止することができる。

[0026] なお、上記した活性水素を有する化合物は単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。特にプライマー液に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のような芳香族イソシアネート化合物を用いる場合には、得られる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の結晶性が高くなる場合もあり、2種類以上の活性水素を有する化合物を用いることが好ましい。

[0027] また、硬化速度が速いという観点から、本発明で使用する湿気硬化型ポリウレタン樹脂の分子量は、比較的高いほうが好ましい。分子量を高くする手法としては、前述の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る際に、イソシアネート基の残る量を少なくするように調整する方法がある。あるいは、プライマー液の分子中に複数存在するイソシアネート基を鎖延長剤などにより結合する方法もある。ここで、鎖延長剤としては、先述したような活性水素を有する化合物やエチレンジアミン等のジアミン化合物が挙げられるが、これらの中でも、鎖延長反応の制御のし易さという観点から、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール等のアルキレングリコール類や、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類が好適に用いられる。

[0028] 上記湿気硬化型ポリウレタン樹脂に、適宜希釈溶剤として有機溶媒を添加することにより、本発明におけるプライマー液として使用することが好適である。本発明で好適に使用される上記希釈溶媒を具体的に例示すると、酢酸ブチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、キシレン、メチルエチルケトン、アセト酢酸メチル、トルエン、酢酸エチル等を挙げることができる。本発明の製造方法においてはこれらから選ばれる少なくとも1種の溶媒を使用するのが好適である。

[0029] これら有機溶媒中に占める湿気硬化型ポリウレタン樹脂の含有量としては、湿気硬

化型ポリウレタン樹脂並びに上記希釈溶媒の合計質量を基準として5～80質量%が好ましく、密着性を確保しながら、炭酸ガスの痕跡を低減するには、10～50質量%の範囲がさらに好ましい。

- [0030] さらに、本発明で使用するプライマー液は、塗膜の平滑性を向上させるという理由からレベリング剤を含有するのが好適である。レベリング剤としては、公知のものが何ら制限なく使用できるが、好適なものを例示すれば、シリコン系、フッ素系、アクリル系、ビニル系等を挙げることができる。該レベリング剤の使用量は湿気硬化型ポリウレタン樹脂の合計質量(樹脂成分の質量)を基準として、0.01～5質量%、特に0.03～3質量%であるのが好適である。
- [0031] 本発明においては、上記プライマー液を、図1に示すような側壁に排気口11を有するスピコート装置10、あるいは図2に示すような底部に排気口11を有するスピコート装置10を用いて、レンズ基材1等の表面にスピコートを行う。また、図示はしていないが、側壁および底部の両方に排気口11を有するスピコート装置を用いてもよい。
- [0032] スピコーティング法では、図1等に示すように、ノズル2先端からプライマー液4を吐出し、回転中の基材1表面にプライマー液を滴下する。基材1は、回転可能な支持装置5に保持されている。
- [0033] ノズル2は、プライマー液4が充填された加圧容器3にチューブを介して接続されている。加圧容器3には、エア圧(窒素等)が加えられ、一定量のプライマー液4を一定速度で吐出する構造となっている。したがって、エア圧のオン・オフを制御することで、基材表面に対して、所定量のプライマー液4を所定時間内に滴下できる構造となっている。加圧容器3とノズル2との接続部には、液ダレを防止するために、逆止弁が設けられていてもよい。
- [0034] 基材表面に滴下されたプライマー液4は、支持装置5の回転による遠心力を受け、基材表面に展延し、均一な厚みの膜を形成する。この際、過剰のプライマー液は遠心力により飛散する。飛散したプライマー液は、ミストとも呼ばれる。ミストは、湿気硬化型ポリウレタン樹脂や溶媒を含むが、飛散の結果、溶媒が揮発し、また湿気硬化型ポリウレタン樹脂が硬化するため、微粒子化することがある。したがって、基材1近

傍には、ミストとその硬化物である微粒子が浮遊する。このような浮遊物、特に微粒子が塗膜に再付着すると、塗膜の均一性が損なわれ、その上に形成されるフォトクロミック層も不均一化し、レンズの商品価値は著しく低下する。

- [0035] 本発明では、スピコート装置10の側壁および／または底部に排気口11を設け、排気口11から強制排気を行いつつ、スピコートを行う。スピコートにより発生した浮遊物は、排気口11を経由して効率よく除去されるため、これらが塗膜に再付着する確率は低減される。この結果、塗膜の均一性が維持され、品質の高いポリウレタン層を有する積層体が得られる。
- [0036] したがって、ポリウレタン層上に形成されるフォトクロミック層も高品位のものとなり、高い商品価値を有するレンズを歩留まりよく製造することが可能になる。
- [0037] また、飛散したプライマー液は、スピコート装置10の底部に溜まるが、底部に排気口11を設けておくことにより、排気口11を介して底部に滞留したプライマー液を廃棄することもできる。
- [0038] 本発明によれば、浮遊物の除去効率を向上させるため、さらに次のような改善が提案される。
- [0039] スピコート装置10は、図3、図4に示すように、上部カバー12および下部容器13から構成されていてもよい。下部容器13には、基材支持装置5が装備され、その底部には排気口11が設けられてなる。なお、図3、図4には、底部に排気口11を設けた例を示したが、側壁に排気口11を有する構造であってもよく、さらに側壁および底部の両者に排気口11を有する構造であってもよい。
- [0040] 上部カバー12を設けることにより、スピコート装置10中に対流が制御される。この結果、排気口11からの浮遊物の除去が効率よく行われるようになる。
- [0041] また、上部カバー12の側壁には、図4に示すように、さらに排気口14を設けてもよい。基材1から飛散したミストあるいはその硬化物などの浮遊物は、基材1の上方、側方および下方に飛散するが、再付着の原因となるのは、主として基材1の上方にある浮遊物である。上部カバー12に排気口14を設けることで、基材1上方の浮遊物の除去が確実に行われるようになり、浮遊物の再付着をさらに低減することができる。
- [0042] さらに、図3、図4に示すように、基材支持装置5の周囲を円筒部材15で囲んでもよ

い。円筒部材15は、上端および下端に開口部を有し、下部容器13上端よりスピコート装置10の内部方向に延在する天井板16により支持される。天井板16は、中心部の開口部を有し、開口部から下方に向けて円筒部材15が支持されている。円筒部材15によって、基材支持装置5の周囲の空間が狭くなり、排気口11から強制排気を行うと、円筒部材15と基材支持装置5との間の空間での気流の速度が増大する。この結果、基材支持装置5周辺の浮遊物の除去をより迅速、確実に行えるようになる。したがって、レンズ基材1と円筒部材15との距離は、短いほど好ましく、5～50mm程度が好適である。

[0043] また、円筒部材15の形状を、図4に示すように、下方に向かうにつれて広がるスカート形状としてもよい。すなわち、円筒部材15の下端開口径を上端開口径よりも大きくした形状としてもよい。円筒部材15をこのような形状に構成すると、基材1から飛散した液滴が円筒部材15に衝突した際の液の跳ね返りが抑制され、ミストの発生が低減される。また、ミストが発生したとしても、基材支持装置5の下方に飛び散りやすいため、ミストやその硬化物が基材1に再付着する確率は低下する。

[0044] また、本発明の他の態様によれば、上記したミストの対流を抑制するため、スピコート装置の回転軸を円筒状カバーで覆うことが提案される。スピコート装置の回転軸(スピンドル部とも呼ばれる)は、高速で回転し、周囲の気体を巻き込み、乱流を発生する。このため、ミストがランダムに対流し、塗膜に再付着する可能性が高くなる。本発明では、図5に示すように、スピコート装置のスピンドル部を円筒状カバー17で覆うことで、このような乱流の発生を低減している。円筒状カバー17は、図5に示してあるように、天井板を有するコップ状の形状であってもよく、また乱流を防止できる限りにおいて天井板の無い単純な円筒形状であってもよい。円筒状カバー17によってスピンドル部を覆うことで、乱流がカバー内部に閉じ込められ、装置内部における乱流の影響が抑えられる。この結果、装置内部における浮遊物のランダムな対流がなくなり、浮遊した硬化物等の微粒子が塗膜に再付着する可能性が低減される。

[0045] このような円筒状カバーはそれ自体で浮遊物の再付着を低減する作用を有する。したがって、図1～図4に示したような排気口11による強制排気とは併用する必要は必ずしもないが、図1～図4に示したような排気口11による強制排気と併用することで

、さらに浮遊物の再付着を低減することができる。

- [0046] さらに、本発明は、上記の他にも、種々の改良を含む。たとえば、スピコート装置10、上部カバー12、下部容器13、円筒部材15、円筒状カバー17は、SUSなどの金属材料から形成されていても良いが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、テフロン(登録商標)、デルリン等のプラスチック材料から形成されていることが好ましい。このようなプラスチック材料は、湿気硬化型ポリウレタン樹脂との剥離性に優れるため、ミストやその硬化物が付着した場合であっても簡単に除去できる。

産業上の利用可能性

- [0047] 本発明によれば、スピコート装置の側壁および/または底部から強制排気しつつスピコートを行うため、スピコート中に飛散したプライマー液およびその硬化物が、効率よくスピコート装置外に排出される。このため、浮遊した硬化物等の微粒子が塗膜(未硬化のプライマー層)に再付着する可能性が低減され、高品位のプライマー層が形成される。この結果、フォトリソミックレンズの品質、生産性が向上する。
- [0048] また、本発明の他の態様によれば、スピコート装置の回転軸を円筒状カバーで覆いつつスピコートを行うため、装置内部において、軸の回転による乱流の影響が抑えられる。この結果、装置内部における浮遊物のランダムな対流がなくなり、浮遊した硬化物等の微粒子が塗膜に再付着する可能性がさらに低減される。

(実施例)

以下、実施例および比較例を掲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。

- [0049] 以下に本実施例で使用したレンズ基材及びプライマー成分を示す。

[0050] [レンズ基材]

- ・CR(アリル樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.50)
- ・MRA(チオウレタン系樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.60)
- ・MRB(チオウレタン系樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.67)
- ・TE(チオエポキシ系樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.71)
- ・SPL(メタクリル系樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.54)
- ・SE(メタクリル樹脂+ビニル樹脂レンズ;屈折率=1.60)

〔プライマー成分〕

- ・竹林化学工業株式会社製湿気硬化型プライマー『タケシールPFR402TP-4』
- ・竹林化学工業株式会社製湿気硬化型プライマー『タケシールPFR4』
- ・アルプス化学社製湿気硬化型プライマー『ウレタンプライマー06』
- ・三井武田ケミカル社製湿気硬化型プライマー『タケネートM-402P』
- ・大日本インキ化学工業(株)社製湿気硬化型プライマー『バーノックDM652』

〔レベリング剤〕

- ・SiL1:シリコン系界面活性剤『L7001』(東レ・ダウコーニング株式会社製)
- ・SiL2:シリコン系界面活性剤『FZ2104』(東レ・ダウコーニング株式会社製)

(実施例1)

レンズ基材としてCR(アリル樹脂プラスチックレンズ;屈折率=1.50)を用いた。このレンズ基材をアセトンで十分に脱脂し、プライマーとして竹林化学工業株式会社製湿気硬化型プライマー『タケシールPFR402TP-4』及び酢酸エチルをそれぞれ50質量部となるように調合し、更にこの混合液に対して東レ・ダウコーニング株式会社製レベリング剤『FZ-2104』を0.03質量部添加し、窒素雰囲気下で均一になるまで十分に攪拌し、プライマー組成物(A)を得た。これを図4示す構造のスピコーターを用いて、CR表面にスピコートした。このレンズを室温で15分間硬化することにより、プライマー層を有するレンズ基材を作成した。

[0051] こうして作成したプライマー層を有するレンズ基材の外観の評価は、プライマー層を有するレンズ基材を、黒板で覆われたボックス内に設置された蛍光灯を用いて実施した。評価方法は、蛍光灯の透過光及び反射光を用い、プライマー層を有するレンズ基材のプライマー層表面及びプライマー層中に異物等の影響によるプライマー層の不均一部の有無を観察評価した。評価基準を以下に示す。

[0052] 良:プライマー層の不均一部なし。

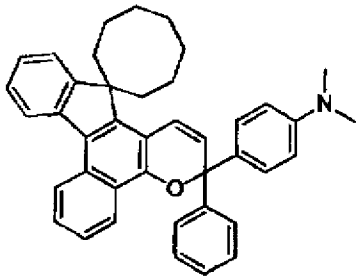
[0053] 不良:プライマー層の不均一部あり。

[0054] 上述した方法で作成したレンズ基材の外観の評価は「良」であった。

[0055] 次に、フォトクロミック重合性組成物約1gを前記プライマー層を有するレンズ基材の表面にスピコートした。

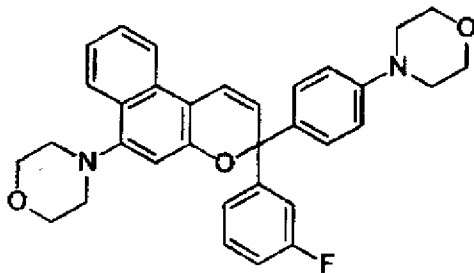
[0056] フォトクロミック重合性組成物としては、次の組成物を用いた。ラジカル重合性単量体である2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン/ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量532)/トリメチロールプロパントリメタクリレート/ポリエステルオリゴマーヘキサアクリレート(ダイセルユーシービー社、EB-1830)/グリシジルメタクリレートをそれぞれ40質量部/15質量部/25質量部/10質量部/10質量部の配合割合で配合した。このラジカル重合性単量体の混合物100質量部に対して下記式

[0057] [化1]



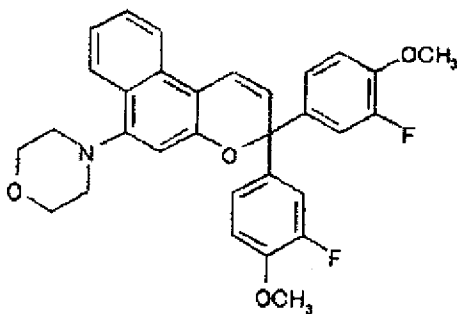
[0058] で示される構造を持つフォトクロミック化合物を2.0質量部

[0059] [化2]



[0060] で示される構造を持つフォトクロミック化合物を0.6質量部

[0061] [化3]



[0062] で示される構造を持つフォトクロミック化合物0.4質量部加え、十分に混合した後に、重合開始剤であるCGI1870{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(質量比3:7)}を0.35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、及び東レ・ダウコーニング株式会社製レベリング剤(シリコーン系界面活性剤)『L-7001』を0.1質量部添加し、十分に混合した。得られたフォトクロミック重合性組成物の25°Cにおける粘度は130cPであった。

[0063] この表面がコートされたレンズを窒素ガス雰囲気中で、レンズ表面の405nmにおける出力が130mW/cm²になるように調整したメタルハライドランプを用いて、3分間照射し、塗膜を硬化させた後にさらに120°Cの恒温器にて加熱処理を行うことでフォトクロミック硬化薄膜を得た。得られる薄膜の膜厚はスピコート条件によって調整が可能である。本発明においてフォトクロミック硬化薄膜の膜厚を40±1 μ mとなるように調整した。

[0064] 続いて密着性の評価を行った。評価方法としてはフォトクロミック硬化膜を有するレンズ基材を100°Cの沸騰水に1時間浸し、その後室温まで冷却し30分以内にクロスハッチ試験(JISD-0202)を行った。評価基準を以下に示す。なお、ここで言う密着性とは、レンズ基材とプライマー層を含めたフォトクロミック硬化膜との密着性のことである。

- [0065] 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

上述した方法で作成したレンズ基材の密着性はAであった。

(実施例2-10)

実施例1においてプライマー組成物(A)を調整したのと同様の方法で、表1に示す成分を混合して、プライマー組成物(B)~(G)を得た。また、表2に示すレンズ基材、

プライマー組成物及びスピコーターを用いた以外は、実施例1と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観評価及び密着性評価を行った。結果を表2にまとめた。

(比較例1-4)

表2に示すレンズ基材、プライマー組成物及びスピコーターを用いた以外は実施例1と同様の方法でフォトリソミック硬化膜を作成し、外観評価及び密着性評価を行った。結果を表2にまとめた。

[0066] [表1]

プライマーNo.	市販プライマー (重量部)	希釈溶剤 (重量部)	レベリング剤 (重量部)
A	タケシールPFR402TP-4 50	酢酸エチル 50	FZ-2104 0.03
B	タケシールPFR402TP-4 70	酢酸エチル 30	FZ-2104 0.015
C	タケシールPFR402TP-4 60	酢酸エチル/酢酸ブチル 15/15	L-7001 0.03
D	タケシールPFR4 80	酢酸エチル 20	L-7001 0.03
E	タケネートM-402P 50	酢酸エチル 50	FZ-2104 0.03
F	バーノックDM652 75	酢酸エチル 25	FZ-2104 0.03
G	ウレタンプライマー06 80	酢酸エチル 20	L-7001 0.03

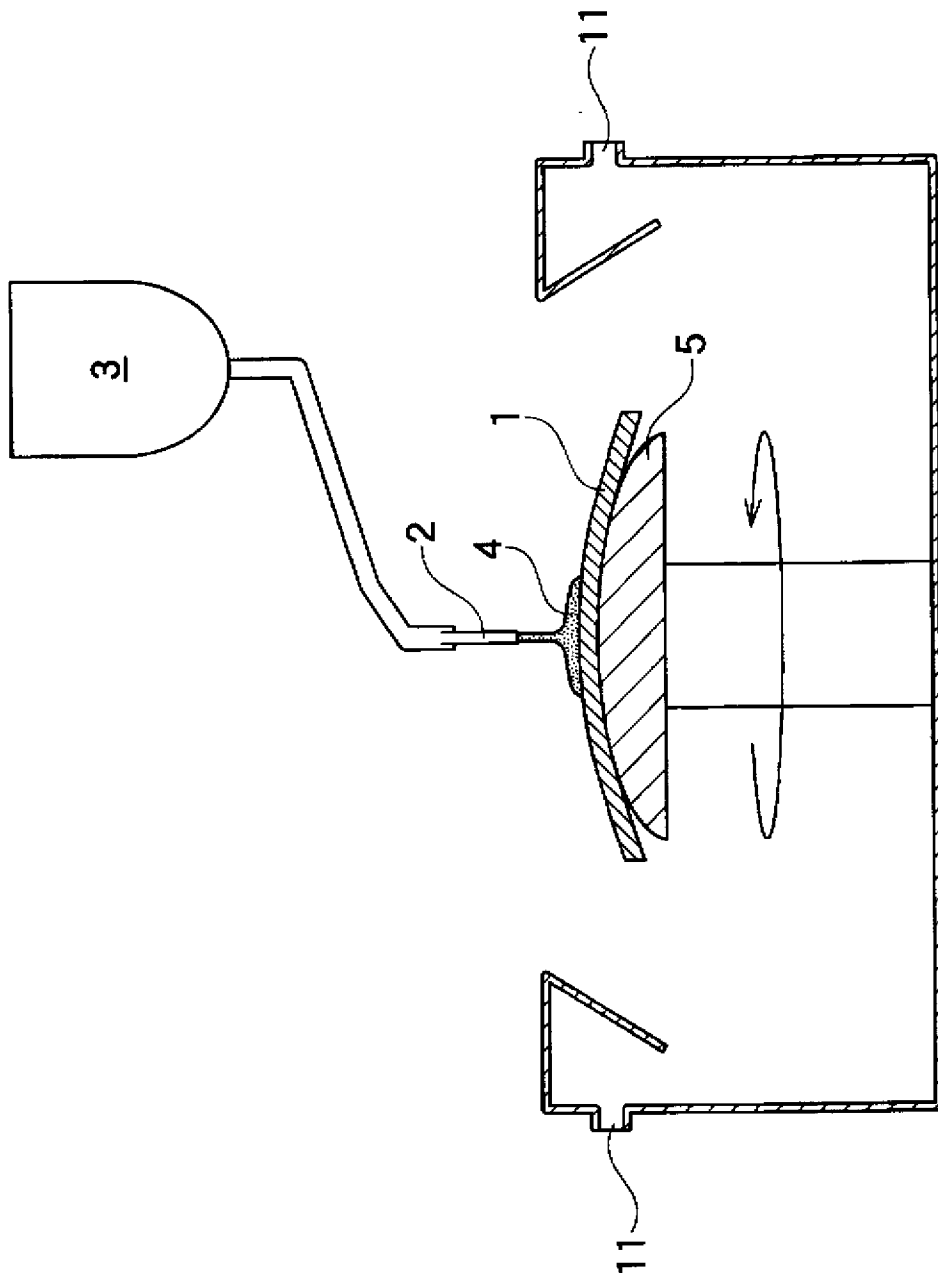
[0067] [表2]

No.	レンズ基材	プライマー組成物	スピコーター	外観評価	密着性
実施例1	CR	A	図面4	良	A
実施例2	CR	A	図面3	良	A
実施例3	CR	A	図面2	良	A
実施例4	CR	A	図面1	良	A
実施例5	MRA	B	図面2	良	A
実施例6	MRB	C	図面4	良	A
実施例7	TE	D	図面3	良	A
実施例8	SE	E	図面4	良	A
実施例9	SPL	F	図面5	良	A
実施例10	MRB	G	図面1	良	A
比較例1	CR	A	図面6	不良	A
比較例2	MRA	B	図面6	不良	A
比較例3	MRB	D	図面6	不良	A
比較例4	SE	F	図面6	不良	A

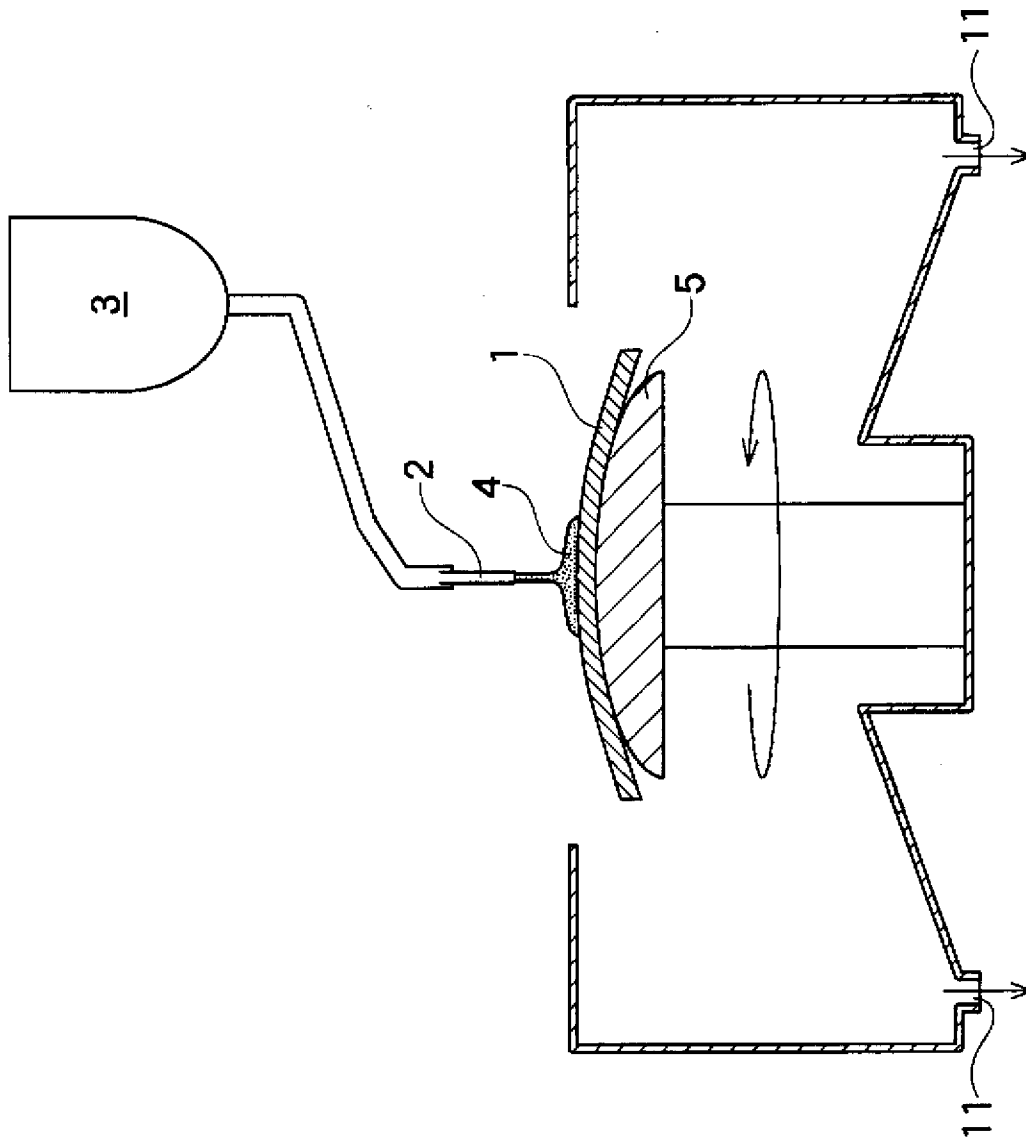
請求の範囲

- [1] 基材およびその上のポリウレタン層からなる積層体の製造方法において、
該製造方法は、湿気硬化型ポリウレタン樹脂を含むコーティング組成物で基材をスピ
ンコートでコーティングするステップを有し、
コーティング組成物からなるコーティングフィルムに対し、スピノフされたコーティ
ング組成物および／またはその硬化材料の付着を防ぎスピノフを行うことを特徴
とする製造方法。
- [2] コーティングするステップが側壁および底壁で区切られた空間でおこなわれ、該空
間がスピノフ装置の側壁および／または底部から強制排気されつつスピノフ
を行う、請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [3] スピノフ装置が、上部カバー、下部容器および下部容器に装備された回転可
能な基材支持装置を有し、
下部容器底部に排気口を有し、
該基材支持装置が、上端および下端に開口部を有する円筒部材中に内設してな
る請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [4] 円筒部材の下端開口径が上端開口径よりも大である請求項3に記載の積層体の製
造方法。
- [5] スピノフ装置の上部カバーに排気口が設けられてなる請求項3に記載の積層
体の製造方法。
- [6] 回転可能な基材支持装置と該基材支持装置の回転軸を覆う円筒状カバーとからな
るスピノフ装置を用いてコーティングステップがおこなわれることを特徴とする、請
求項1に記載の積層体の製造方法。

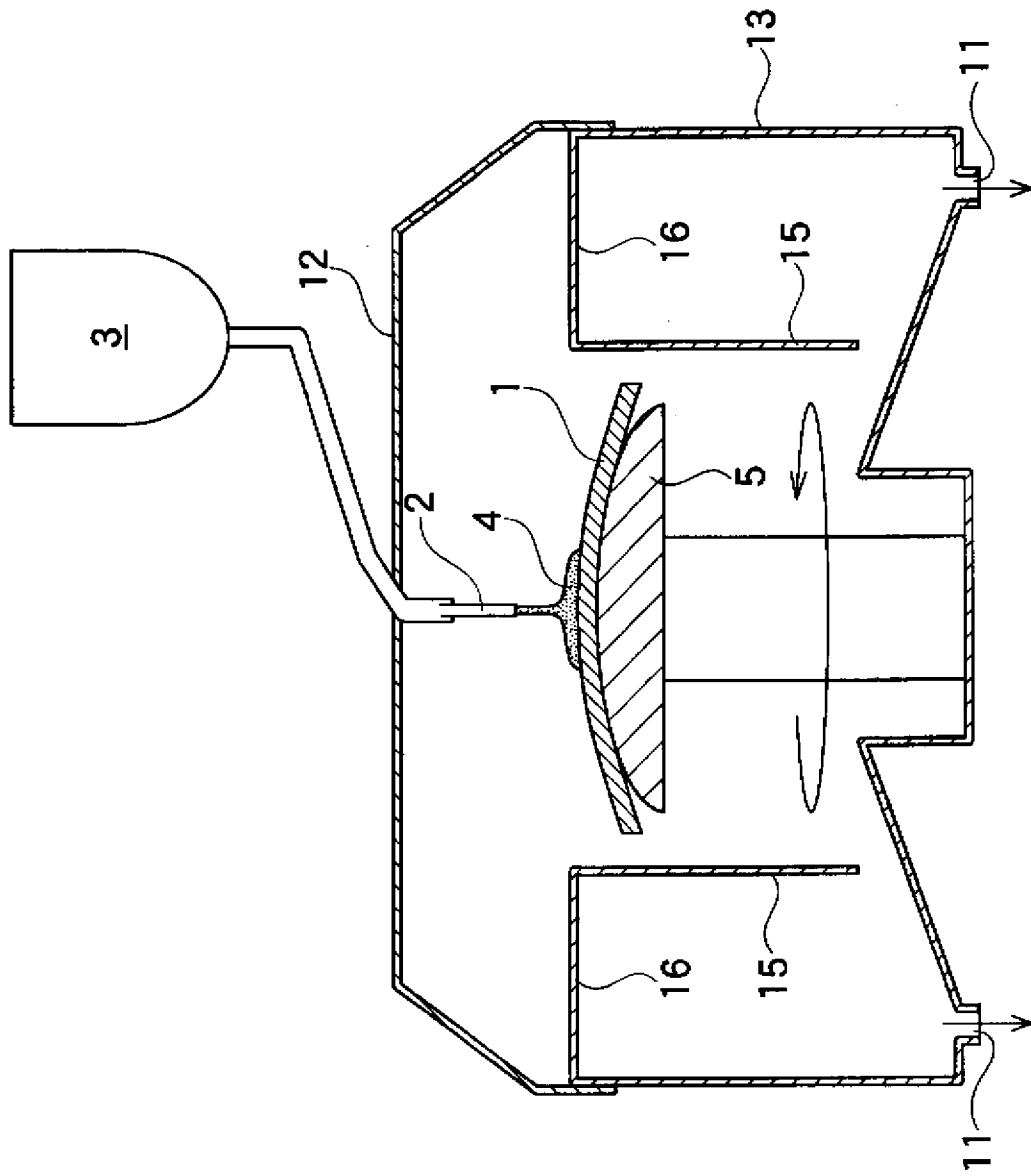
[図1]



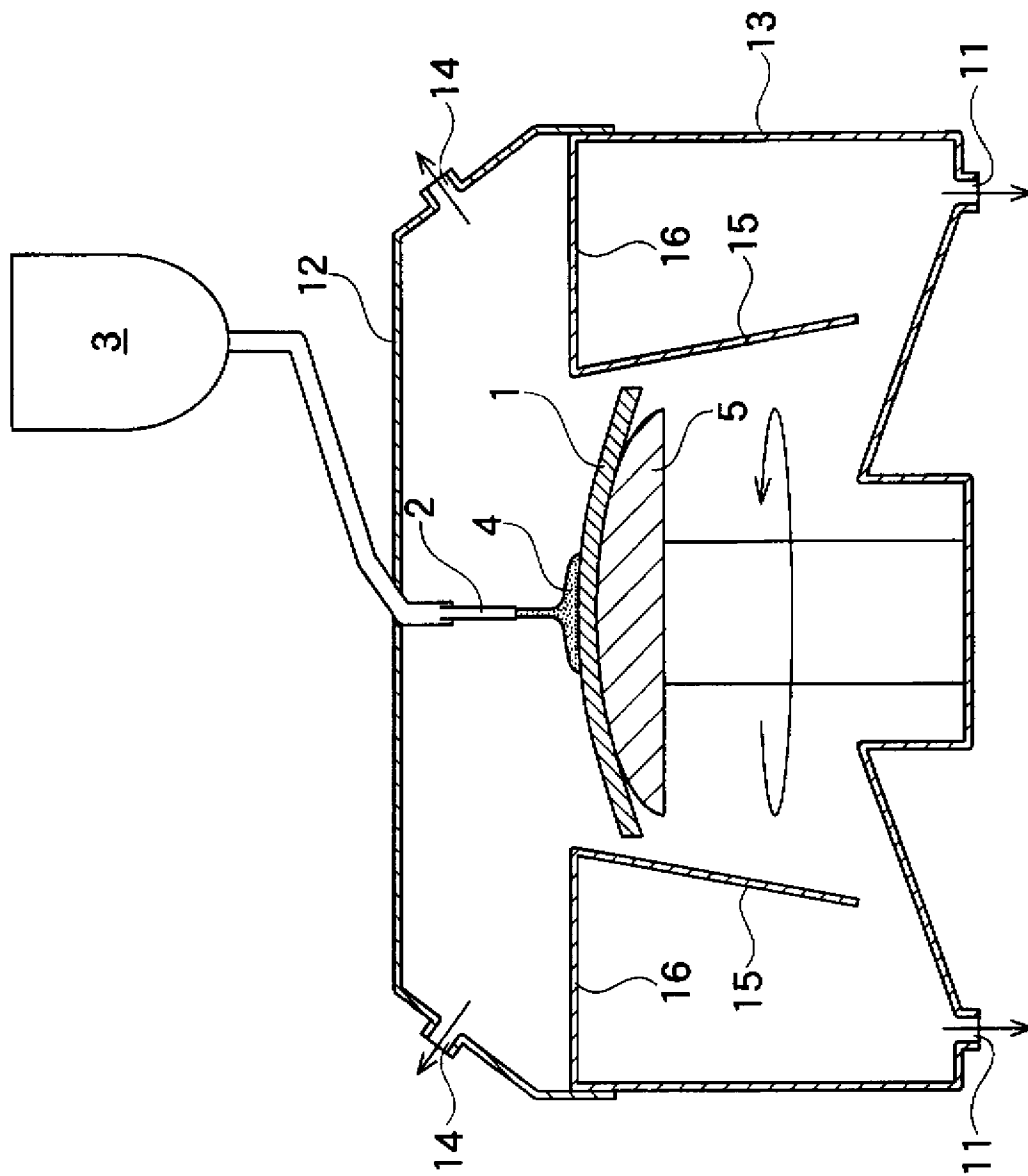
[図2]



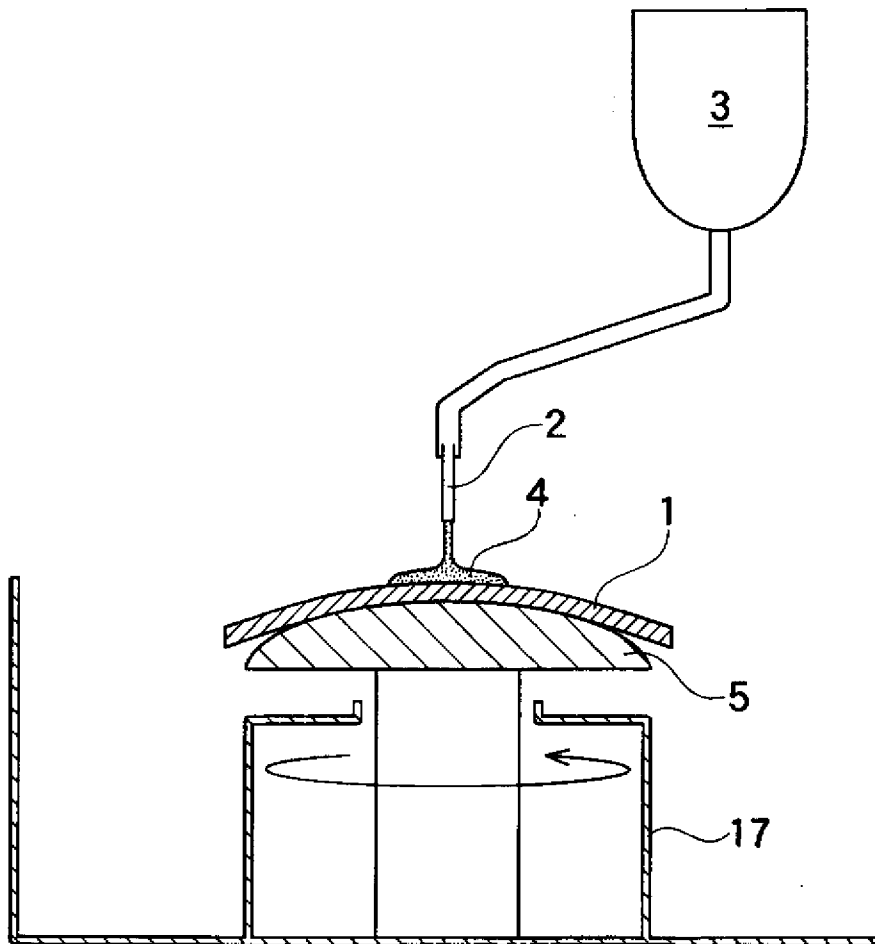
[図3]



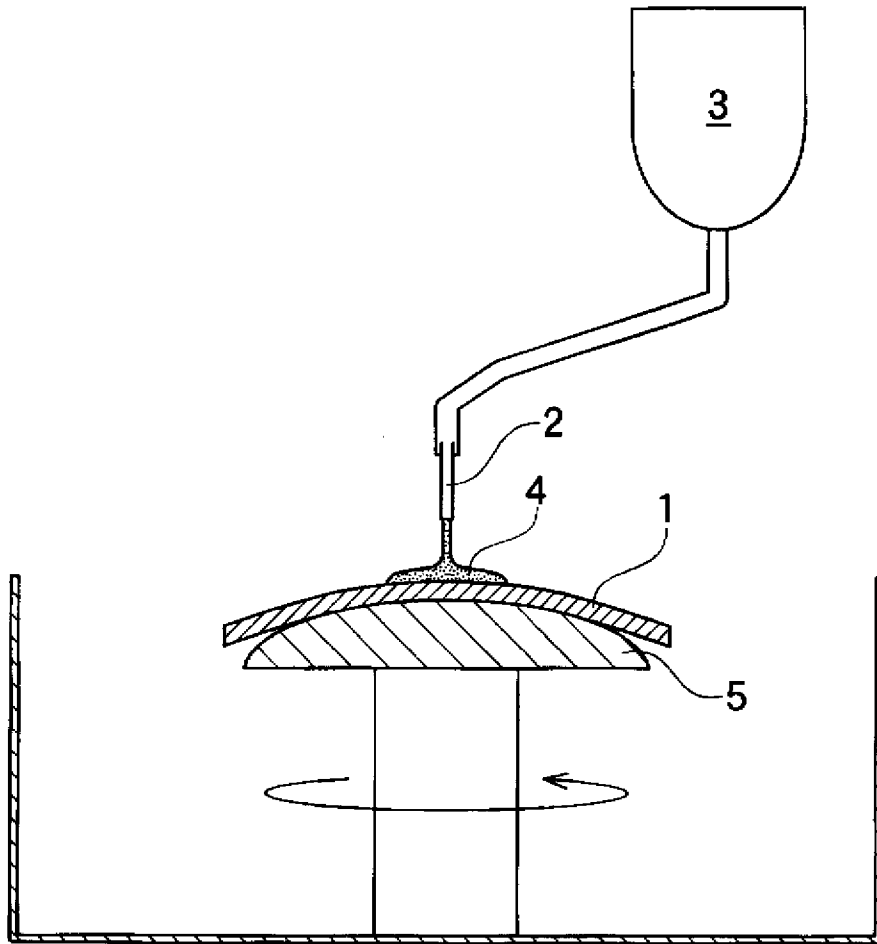
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D1/40(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i, G02C13/00(2006.01)i, G02B5/23(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)

B05D1/00-7/26, G02C7/10, G02C13/00, G02B5/23

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y	JP 2004-261973 A (Tokuyama Corp.), 24 September, 2004 (24.09.04), Full text & EP 1602479 A1	1-6
Y	JP 2005-199683 A (Tokuyama Corp.), 28 July, 2005 (28.07.05), Full text & EP 1602479 A1	1-6
Y	JP 10-303101 A (Sony Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Full text (Family: none)	1-6

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
27 April, 2007 (27.04.07)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2007 (15.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/053572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-91885 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B05D1/40(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, G02C7/10(2006.01)i, G02C13/00(2006.01)i, G02B5/23(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 (IPC))
 Int.Cl. B05D1/00-7/26, G02C7/10, G02C13/00, G02B5/23

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 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	J P 2 0 0 4 - 2 6 1 9 7 3 A (株式会社トクヤマ) 2 0 0 4 . 0 9 . 2 4 全文 & E P 1 6 0 2 4 7 9 A 1	1 - 6
Y	J P 2 0 0 5 - 1 9 9 6 8 3 A (株式会社トクヤマ) 2 0 0 5 . 0 7 . 2 8 全文 & E P 1 6 0 2 4 7 9 A 1	1 - 6
Y	J P 1 0 - 3 0 3 1 0 1 A (ソニー株式会社) 1 9 9 8 . 1 1 . 1 3 全文 ファミリーなし	1 - 6

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 27.04.2007	国際調査報告の発送日 15.05.2007
--------------------------	--------------------------

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) 加賀 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S	9843
---	--	----	------

C (続き) . 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	JP 2003-91885 A (株式会社リコー) 2003. 0 3. 28 全文 ファミリーなし	1-6