

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3626921号  
(P3626921)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月10日(2004.12.10)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

GO2B 1/10  
CO3C 17/25  
CO9K 3/00  
GO2C 7/02

GO2B 1/10 Z  
CO3C 17/25 A  
CO9K 3/00 R  
GO2C 7/02

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2001-199367 (P2001-199367)	(73) 特許権者	595132751 株式会社クリスタルシステム 山梨県北巨摩郡小淵沢町9633番地1
(22) 出願日	平成13年6月29日(2001.6.29)	(73) 特許権者	501261399 佐藤 幸治 山梨県甲府市北口一丁目九の十九 ダイタ 北口マンション504
(65) 公開番号	特開2003-14903 (P2003-14903A)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
(43) 公開日	平成15年1月15日(2003.1.15)	(74) 代理人	100103218 弁理士 牧村 浩次
審査請求日	平成14年12月4日(2002.12.4)	(74) 代理人	100107043 弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917 弁理士 鈴木 亨

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レンズ用無機親水性硬質層形成材料、レンズ用無機親水性硬質層形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素原子の少なくとも一部を捕捉することにより、レンズ表面に析出して、酸化チタンを含有する無機親水性硬質層を形成する複数のヘキサフルオロ金属酸塩を含有しており、該複数のヘキサフルオロ金属酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを含有すると共に、該ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムによって形成される酸化チタンの有する光触媒作用に対する光触媒抑制成分を形成可能なヘキサフルオロ金属酸塩を含有すると共に、界面活性剤を含浸可能に形成できるように無機親水性硬質層を形成するレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項2】

上記無機親水性硬質層が、界面活性剤を含浸可能に形成され、該無機親水性硬質層が含浸された界面活性剤に対する光分解触媒作用が低減されていることを特徴とする請求項第1項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項3】

前記無機親水性硬質層が、ケイ素、ジルコニウムおよびチタンの単純酸化物あるいは複合酸化物を含有することを特徴とする請求項第1項または第2項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項4】

前記ヘキサフルオロ金属酸塩が、対応する金属酸化物をフッ化水素酸に溶解した後、中和

することにより調製されたものであることを特徴とする請求項第1項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項5】

前記ヘキサフルオロ金属酸塩のフッ素原子を捕捉する成分がホウ素化合物であることを特徴とする請求項第1項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項6】

前記ヘキサフルオロ金属酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムと、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムと、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとからなり、該ヘキサフルオロ金属酸塩を、金属原子比でケイ素とチタンとを $99.9/0.1 \sim 60:40$ 、チタンとジルコニウムとを $99.9/0.1 \sim 90:10$ 、ケイ素とジルコニウムとを $99.9/0.1 \sim 90:10$ の範囲内になるように使用されていることを特徴とする請求項第1項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

10

【請求項7】

前記ヘキサフルオロ金属酸塩が、水性媒体中に溶解されていることを特徴とする請求項第1項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項8】

前記複数のヘキサフルオロ金属酸塩を用いて形成された無機親水性硬質層が、Si、TiおよびZrの金属原子を含有すると共に、F、N、B、HおよびOからなる群からなる少なくとも一種の原子を含有することを特徴とする請求項第1項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

20

【請求項9】

前記ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムと、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとを、金属原子%比換算(Ti/Zr)で、 $99.9/0.1 \sim 70/30$ の範囲内の量比で析出するように配合することを特徴とする請求項第1項または第6項のいずれかに記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項10】

前記ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムと、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとを、金属原子%比換算( $Si/(Ti+Zr)$ )で、 $99.9/0.1 \sim 60/40$ の範囲内の量比で析出するように配合することを特徴とする請求項第1項または第6項のいずれかに記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料

30

【請求項11】

前記ホウ素化合物が、酸化ホウ素および/またはホウ酸であることを特徴とする請求項第5項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項12】

前記レンズが、表面に硬質層を有することもあるガラスレンズ、または、表面に硬質層を有するプラスチックレンズであることを特徴とする請求項第1項記載のレンズ用無機親水性硬質層形成材料。

【請求項13】

フッ素原子の少なくとも一部を捕捉することにより、レンズ表面に析出して、酸化チタンを含有する無機親水性硬質層を形成する複数のヘキサフルオロ金属酸塩を含有しており、該複数のヘキサフルオロ金属酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを含有すると共に、該ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムによって形成される酸化チタンの有する光触媒作用に対する光触媒抑制成分を形成可能なヘキサフルオロ金属酸塩を含有するレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて、ケイ素、ジルコニウムおよびチタンの酸化物複合体を含有し、チタンとジルコニウムの構成原子比(Ti/Zr)が3以上である膜状形成物を形成した後、さらに該膜状形成物上に同構成比が3未満の酸化物複合体からなる膜状形成物を形成して無機親水性硬質層となすことを特徴とするレンズ用無機親水性硬質層の形成方法。

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、レンズ表面に高い親水性を付与するために使用するレンズ用無機親水性硬質層形成材料およびこれを用いたレンズ用無機親水性硬質層形成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来から、レンズ表面コート処理による曇り止めメガネレンズに対する需要は高いが、こうした曇り止めを目的としたレンズ表面コート処理は実用的なレベルには達していなかった。これはメガネの仕様条件が非常に厳しく、こうした厳しい仕様条件を充足するメガネレンズの製造が困難であったからである。

10

## 【0003】

メガネレンズへの応用の例としては、いわゆるアナターゼ型酸化チタンの光触媒効果に基づく超親水性により、防曇をはかる方法が、例えばW096/29375号公報に記載されている。これは、n型半導体であるアナターゼ型酸化チタンが、3.2 eVのバンドギャップを持ち、波長360 nm付近の紫外線を吸収して、価電子帯の電子を伝導帯に送り込み、その結果、価電子帯にホールを形成させると共に、伝導帯に励起電子を生じさせるという光触媒活性を利用するものである。

## 【0004】

すなわち、これらのホールによる酸化作用、励起電子による還元作用によって、酸化チタン表面の水分子が分解を受け、活性ラジカルが形成される。この活性ラジカルは、その強力な酸化作用によって表面に吸着するオイルなどの汚れ分子を分解し、表面を清澄な状態に保ち、本来の酸化チタン表面の高い親水性を保持することが可能となる。この原則に基づき、光触媒作用を有する酸化チタンをメガネレンズ表面にコートすることも不可能ではないが、酸化チタンの表面を活性化するためには、比較的高いエネルギーの紫外線の照射が必要であり、このような短波長で高エネルギーの紫外線は、メガネのようなレンズの使用環境として適切でない。また、仮にこうした原理を利用するにしても、メガネレンズの場合は、レンズの表面と裏面とで紫外線照射総量に大きな差が生じるため特性が異なってしまう、表面には曇りが発生しないが、裏面では曇りが発生するといった不都合が生ずる。

20

30

## 【0005】

さらに酸化チタンの硬度は、モース硬度で約5程度であり、柔らかいため、拭き取り操作によって、容易に表面傷が形成されてしまうこと、また酸化チタンの屈折率が2.5と高いため、表面が鏡のような状態となることなどの理由で、上記の公報に記載されている技術をメガネレンズに適用するのは妥当でない。

さらにW096/29375号公報には、光触媒活性を有するアナターゼ型酸化チタンとシリカとを融合させ、親水性を保持し、なおかつ表面の反射率を下げる方法も記載されている。

## 【0006】

しかしながら、この公報に記載されている発明は、メガネレンズへ応用するには、その条件など仕様が厳しく、また硬度（機械的強度）あるいは反射率の点で問題があり、メガネレンズへの応用は、現在のところ著しく困難である。すなわち、光触媒機能を発現させるためには、複合膜の組成が制限されるため、硬度の向上が望めず、その結果、反射率が若干高くなり、メガネの仕様条件との整合性を取るのが困難であるという問題がある。

40

## 【0007】

また、防曇を期待した処理として、スプレーによる溶剤の塗布があるが、一過性であり、水に濡れると効果が消失してしまう点が問題である。また常にスプレーを所持、携帯しなければならないため煩雑でもある。

## 【0008】

## 【発明の目的】

50

本発明は、紫外線の照射などを必要とする光触媒効果や一過性のスプレーによる溶剤塗布ではなく、レンズ、特にメガネレンズに、長期間にわたり防曇効果を維持できる無機親水性硬質層を、比較的容易に形成することができる形成材料およびこの形成材料を用いてレンズ表面に無機親水性硬質層を形成する方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】

本発明は、フッ素原子の少なくとも一部を捕捉することにより、レンズ表面に析出して、酸化チタンを含有する無機親水性硬質層を形成する複数のヘキサフルオロ金属酸塩を含有しており、該複数のヘキサフルオロ金属酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを含有すると共に、該ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムによって形成される酸化チタンの有する光触媒作用に対する光触媒抑制成分を形成可能なヘキサフルオロ金属酸塩を含有すると共に、界面活性剤を含浸可能に形成できるように無機親水性硬質層を形成するレンズ用無機親水性硬質層形成材料にある。

10

【0010】

本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて形成される無機親水性硬質層は、ケイ素、ジルコニウムおよびチタンの単純酸化物あるいは複合酸化物を含有することが好ましい。

また、本発明の無機親水性硬質層形成材料を構成するヘキサフルオロ金属酸塩は、対応する金属酸化物をフッ化水素酸に溶解した後、中和することにより調製されたものであることが好ましい。

20

【0011】

特に本発明では、上記ヘキサフルオロ金属酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを含有するものであることが好ましい。

また、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料においては、ヘキサフルオロ金属酸塩は、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムと、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムと、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとからなり、該ヘキサフルオロ金属酸塩を、金属原子比でケイ素とチタンとが99.9/0.1~60:40、チタンとジルコニウムとが99.9/0.1~90:10、ケイ素とジルコニウムとが99.9/0.1~90:10の範囲内になるように配合することが好ましい。

30

【0012】

上記のようなヘキサフルオロ金属酸塩を使用することにより、酸化チタンが有している光触媒作用は著しく抑制される。すなわち、酸化チタンの光触媒活性は、酸化チタンの結晶構造に依存するが、上記のようにヘキサフルオロジルコニウム酸塩を使用することにより、酸化チタンが良好な光触媒活性を発現させるのに有利な構造を採りにくくなると考えられる。このような酸化チタンの光触媒活性を抑制する成分として、上記のようなジルコニウムの酸化物のほか、リチウム、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属も有効である。

【0013】

本発明では、上記のようなヘキサフルオロ金属酸塩を水性媒体に溶解した後、フッ素原子を捕捉すればヘキサフルオロ金属酸塩中の金属が活性な状態で析出させることができ、こうして析出した無機親水性硬質層に含有される酸化チタンの光触媒活性は適度に抑制される。このように光触媒活性が抑制された無機親水性硬質層が形成されると、この無機親水性硬質層の親水性および親媒性が共に良好になり、界面活性剤を含浸できるような無機親水性硬質層が形成され、この無機親水性硬質層に含浸された(あるいは吸着した)界面活性剤が酸化チタンの光触媒作用によって分解されることがなくなり、安定した状態で長期間レンズ表面に存在することができる。

40

【0014】

本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料では、このようなヘキサフルオロ金属酸塩の

50

フッ素原子を捕捉する成分がホウ素化合物であることが好ましく、さらに、このようなホウ素化合物は、酸化ホウ素および/またはホウ酸であることが好ましい。

また、形成された無機親水性硬質層は、SiとTiおよびZrとを含有するとともに、F、N、B、HおよびOからなる群からなる少なくとも一種の原子を含有することが好ましい。

#### 【0015】

さらに本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料には、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムと、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとが、金属原子%比換算( $Ti/Zr$ )で、 $99.9/0.1 \sim 70/30$ の範囲内の量比で析出するように含まれていることが好ましい。

10

また本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料には、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムと、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとが、金属原子%比換算( $Si/(Ti+Zr)$ )で、 $99.9/0.1 \sim 60/40$ の範囲内の量比で析出するように含まれていることも好ましい。

#### 【0016】

さらに、酸化チタンに対する光触媒抑制成分として、アルカリ金属を使用する場合には、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムなどのアルカリ金属塩を形成材料に配合する。このアルカリ金属塩を用いると、酸化ケイ素、酸化チタン、必要により酸化ジルコニウムが析出する際にこれらの結晶と共に少量析出し、このアルカリ金属が酸化チタンの光触媒活性を抑制させることができる。

20

#### 【0017】

本発明において、無機親水性硬質層が形成されるレンズは、表面に硬質層を有することもあるガラスレンズ、または、表面に硬質層を有するプラスチックレンズであることが好ましい。

さらに、本発明のレンズ用無機親水性硬質層の形成方法は、フッ素原子の少なくとも一部を捕捉することにより、レンズ表面に析出して、酸化チタンを含有する無機親水性硬質層を形成する複数のヘキサフルオロ金属酸塩を含有しており、該複数のヘキサフルオロ金属酸塩が、ヘキサフルオロチタン酸塩を含有すると共に、該ヘキサフルオロチタン酸塩によって形成される酸化チタンの有する光触媒作用に対する光触媒抑制成分を形成可能なヘキサフルオロ金属酸塩を含有するレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて、ケイ素、ジルコニウムおよびチタンの酸化物複合体を含有し、チタンとジルコニウムの構成原子比( $Ti/Zr$ )が3以上である膜状形成物を形成した後、さらに該膜状形成物上に同構成比が3未満の酸化物複合体からなる膜状形成物を形成して無機親水性硬質層となすことを特徴としている。

30

#### 【0018】

このように本発明の形成材料を用いてレンズ表面に形成された無機親水性硬質層は、酸化チタンの有する光触媒作用に対する光触媒抑制成分を含有すると共に、界面活性剤を介在させることができる層である。このような無機親水性硬質層に含有される酸化チタンの有する光触媒作用が、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物からなる光触媒抑制成分によって抑制されることにより、この無機親水性硬質層は、非常に高い親水性および高い親媒性を示す。さらに、この無機親水性硬質層が高い親媒性を有することによって、この無機親水性硬質層に界面活性剤が含浸できるように形成された場合にはその親水性がさらに高くなり、水は水滴の形態では存在し得ず、レンズ表面では極薄水膜となる。つまり、本発明の無機親水性硬質層形成材料で処理して親水性を付与したレンズは、高い防曇性を有し、水洗による清浄化を非常に良好に行うことができると共に、このように水洗しても洗浄水がレンズ表面で水滴状にならないので、乾燥が速く、水分が蒸発した際に滴状の水滴跡などが残留することがない。

40

#### 【0019】

また、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料によってレンズ表面に形成された無機親水性硬質層は、単にレンズ表面を被覆しているのではなく、レンズあるいはレンズの表

50

面に形成された硬質層と結合しているため、非常に高い耐久性を有し、通常の使用で2年以上その高い親水性が保持される（なお、本明細書において、「無機親水性硬質層」とは、本発明の無機親水性硬質層形成材料を用いて形成される界面活性剤を含浸できるような無機親水性硬質層をいい、「硬質層」とは、現在一般に行われているプラスチックあるいはガラスレンズ表面にシリカや有機材料などの複合材料プラスチックをコーティングしたものをいう）。

#### 【0020】

また、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料によってレンズ表面に形成された無機親水性硬質層は、レンズとほぼ同等の屈折率を有するので、形成された無機親水性硬質層による像の歪みなどは、ほとんど発生しない。

しかも、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いれば、高熱、紫外線のような高いエネルギーの電子線などの高いエネルギー源を使用することなく、水性媒体中で非常に穏和な条件でレンズ表面を非常に高い親水性にすることができる。このような高い親水性を有する無機親水性硬質層を形成する際に、レンズを高熱あるいは高いエネルギー条件下に置く必要がないので、プラスチックのような耐熱性が比較的低く、紫外線のような高エネルギー線によって劣化しやすい材料などで形成されたレンズであっても、非常に穏和な条件で、その表面に非常に高い親水性を付与することができる。本発明の材料を使用すれば、このように紫外線を関与させることなく、レンズ表面に無機親水性硬質層を形成することができるので、レンズの親水性化処理が非常に容易になる。また、このレンズの親水性化処理によって処理されるレンズ自体の特性が悪影響を受けることはない。

#### 【0021】

##### 【発明の具体的説明】

次に本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料およびこれを用いたレンズの無機親水性硬質層形成方法について具体的に説明する。

本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料は、複数のヘキサフルオロ金属酸塩の混合物である。ここで使用されるヘキサフルオロ金属酸塩は、水性媒体に可溶であると共に、この水に溶解した状態のヘキサフルオロ金属酸塩を形成するフッ素原子の少なくとも一部を捕捉することにより金属を含有する化合物が析出するという特性を有している。

#### 【0022】

このようなヘキサフルオロ金属酸塩としては、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ：6フッ化チタンアンモニウム）を使用する。さらに本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料においては、上記ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ：6フッ化チタンアンモニウム）から形成される酸化チタンの光触媒作用をある程度抑制するような金属の酸化物を形成可能なヘキサフルオロ金属酸塩を使用する。このようなヘキサフルオロ金属酸塩の例としては、

ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ：6フッ化ケイ素酸アンモニウム）、

ヘキサフルオロスズ酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ ：6フッ化スズアンモニウム）、および

ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ：6フッ化ジルコニウムアンモニウム）を挙げることができる。

#### 【0023】

本発明では、上記複数のヘキサフルオロ金属酸塩を用いて形成された無機親水性硬質層が、SiとTiおよびZrよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属原子を含有するとともに、F、N、B、HおよびOからなる群からなる少なくとも一種の原子を含有することが好ましいことから、このようなヘキサフルオロ金属酸塩として、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ：6フッ化ケイ素酸アンモニウム）およびヘキサフルオロチタン酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ：6フッ化チタンアンモニウム）を使用し、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムに起因して形成される酸化チタンの光触媒活性が適度に抑制されるように、光触媒抑制成分となりうる他のヘキサフルオロ金

10

20

30

40

50

属酸塩を配合して使用することが望ましい。このような光触媒抑制成分としては、ジルコニウムのような金属の酸化物を挙げることができる。ここで使用する他のヘキサフルオロ金属酸塩としては、本発明では、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  : 6フッ化ジルコニウムアンモニウム) を併用することが好ましい。

#### 【0024】

この場合、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  と  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  との配合比率は、レンズ表面に形成される無機親水性硬質層について、蛍光X線分析により求めた無機親水性硬質層に含有される  $\text{Si} : \text{Zr} : \text{Ti}$  が、原子%で、通常は  $20 : 1 : 10 \sim 2000 : 10 : 1$ 、好ましくは  $200 : 1 : 10 \sim 200 : 10 : 1$  の範囲内の量比になるような量で用いられることが望ましい。さらに、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムと、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムと、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウムとを、ヘキサフルオロ金属酸塩中に含有される金属原子比で表わすと、ケイ素とチタンとを、通常は  $99.9 / 0.1 \sim 60 : 40$ 、好ましくは  $99 : 1 \sim 80 : 20$ 、チタンとジルコニウムとを、通常は  $99.9 / 0.1 \sim 90 : 10$ 、好ましくは  $99 : 1 \sim 95 : 5$ 、特に好ましくは  $99 : 1 \sim 97 : 3$ 、ケイ素とジルコニウムとを、通常は  $99.9 / 0.1 \sim 90 : 10$ 、好ましくは  $99 : 1 \sim 95 : 5$  の範囲内になるような量で使用することが望ましい。上記ヘキサフルオロ金属酸アンモニウムを使用した場合における好適なヘキサフルオロ金属酸アンモニウムの使用量の範囲を図2に示す。また、このケイ素、チタンおよびジルコニウムの好適な比率を図3に示す。図2および図3において斜線を附した部分が好適な範囲である。

#### 【0025】

特に本発明では、少量の  $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$  を含有することにより、 $\text{Si}$  を含有する無機親水性硬質層とレンズ、特にレンズの表面に形成された硬質層に対する接合強度が高くなる。さらに、ジルコニウムの酸化物が含有されることによって、酸化チタンの光触媒活性が適度に抑制される。しかも、上記のように少量の  $\text{Ti}$  や  $\text{Zr}$  を含有していても、これらの量が少ないので、この無機親水性硬質層の屈折率が他の部分と著しく相違することがないので、レンズを通して見たときの像の歪みなどが発生することがなく、また、レンズの透明性にもほとんど影響を及ぼすことがない。特に形成される無機親水性硬質層における  $\text{Ti}$  と  $\text{Zr}$  との原子比 ( $\text{Ti} / \text{Zr}$ ) が、通常  $99.9 / 0.1 \sim 70 / 30$ 、好ましくは  $99.9 / 0.1 \sim 85 / 15$  の範囲内の量比になるように使用することにより、より強度の高い無機親水性硬質層を形成することができる。また、この無機親水性硬質層における  $\text{Si}$  と ( $\text{Ti} + \text{Zr}$ ) との原子比 ( $\text{Si} / (\text{Ti} + \text{Zr})$ ) は、通常は、 $99.9 / 0.1 \sim 40 / 60$ 、好ましくは  $99.9 / 0.1 \sim 50 / 50$ 、特に好ましくは  $95 / 5 \sim 45 / 35$  の範囲内になるようにヘキサフルオロ金属酸塩の利用量を決定することにより、強度が著しく高く、親水性および親媒性の両者に著しく優れた無機親水性硬質層を形成することができる。

#### 【0026】

このように少量の  $\text{Ti}$  および  $\text{Zr}$  は、この無機親水性硬質層の下部にある硬質層中の酸素原子と何らかの形態の結合 (例えば、化学的結合、物理化学的結合、物理的結合など) を形成するものと推定される。この  $\text{Ti}$  および  $\text{Zr}$  と酸素原子との結合力は、 $\text{Si}$  と酸素原子との結合力よりも著しく高いので、微量の  $\text{Ti}$  および  $\text{Zr}$  が無機親水性硬質層中に存在することにより、この無機親水性硬質層の下層に対する接合強度が著しく向上する。さらに、ジルコニウムの酸化物は、酸化チタンの光触媒活性の抑制剤となり、このような無機親水性硬質層は、 $\text{Si}$  のみを含有する層と比較して親水性が著しく高くなると共に親媒性も向上する。

#### 【0027】

すなわち、このような光触媒作用のある程度抑制されたチタンを含有する酸化物を含有する層は、界面活性剤を吸着するいわゆる親媒性を有する。従って、チタン酸化物を含有する無機親水性硬質層は、親水性のみならず高い親媒性をも有する (なお、本明細書において、「親媒性」とは、水を含めた溶媒に対して親和性を有する性質をいい、「親水性」を

10

20

30

40

50

も包含する意味である)。

【0028】

本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料は、好適には金属としてケイ素、チタン、ジルコニウムを含有する化合物を組み合わせたものであるが、この他にこのようなヘキサフルオロ金属酸アンモニウム塩中に、ヘキサフルオロスズ酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ )、ヘキサフルオロ鉄酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$ )、ヘキサフルオロ亜鉛酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{ZnF}_6$ )、ヘキサフルオロストロンチウム酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{SrF}_6$ )、ヘキサフルオロタングステン酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{WF}_6$ )、および、ヘキサフルオロビスマス酸アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{BiF}_6$ )などの他のヘキサフルオロ金属酸塩が含有されていてもよい。これらのヘキサフルオロ金属酸塩は単独であるいは組み合わせて使用することができる。ただし、これらの他のヘキサフルオロ金属酸塩の中には、ガラスレンズあるいはプラスチックレンズと著しく屈折率が異なったり、析出する化合物が着色しているものもあることから、このような影響が発現しないように、ケイ素原子100原子%に対して通常は $10^{-3} \sim 60$ 原子%、好ましくは $10^{-2} \sim 30$ 原子%となるような量で使用することができる。

10

【0029】

また、上記のヘキサフルオロ金属酸塩の例は、ヘキサフルオロ金属酸のアンモニウム塩を例にして説明したが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などであってもよい。このアルカリ金属の析出はホウ素化合物によるフッ素の補足とは直接的な関連はなく、アルカリ金属は析出結晶に付着するなどの形態で無機親水性硬質層に取り込まれるため、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料中におけるアルカリ金属塩の使用量に特に制限はないが、レンズ用無機親水性硬質層形成材料中におけるアルカリ金属塩を、通常は $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 重量%の範囲内に設定することが望ましい。

20

【0030】

本発明で使用することができるヘキサフルオロ金属酸塩は、上記のようにヘキサフルオロ金属酸塩として供給されているものを使用することもできるし、対応する金属酸化物をフッ化水素酸の水溶液に溶解した後、所定のアルカリで中和して用いることもできる。このようなヘキサフルオロ金属酸塩は、水性媒体に溶解して使用する。この際におけるヘキサフルオロ金属酸塩の濃度は、その塩の溶解度の範囲内で適宜設定することができるが、好ましくは $10^{-3} \sim 10^2$  g / 100 ml、特に好ましくは $10^{-2} \sim 30$  g / 100 mlの範囲内にあることが望ましい。

30

【0031】

上記のようなヘキサフルオロ金属酸塩を水性媒体に溶解させ、この溶液において、ヘキサフルオロ金属酸塩中のフッ素原子を捕捉することにより、これらの化合物の水性媒体に対する溶解度が低下して化合物が析出する。

本発明ではフッ素原子を捕捉するのに、ホウ素化合物を使用することが望ましい。ここで使用するホウ素化合物としては、酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸塩などを挙げることができる。

【0032】

このようなホウ素化合物は、使用するヘキサフルオロ金属酸塩を形成するフッ素原子の少なくとも一部を捕捉する量であればよく、ヘキサフルオロ金属酸塩1モルに対して、通常は $10^{-2} \sim 10^5$ モル、好ましくは $10^{-1} \sim 10^3$ モル、特に好ましくは $1 \sim 10^2$ モルの範囲内の量で使用することが望ましい。

40

上記のような量のホウ素化合物を、ヘキサフルオロ金属酸塩が溶解されている水性媒体中に投入するが、その際には溶液の温度が $10 \sim 50$ 程度の温度になるようにして実施する。次いで、ホウ素化合物の添加と共に強撹拌すると、これらが溶解して透明な水溶液が得られる。

【0033】

こうしてこれらを溶解させた後、静置すると水溶液全体が白濁し始めるので、処理対象のレンズをこの水溶液中に浸漬する。このときの温度は、通常は $10 \sim 60$ 、好ましくは

50

25 ~ 50 程度に設定するのがよい。このような条件で通常は1 ~ 100時間、好ましくは5 ~ 72時間、特に好ましくは10 ~ 60時間程度放置することにより、レンズ表面に上記Siを含有する化合物と、その他の金属とを含有する複合物を析出させることができる。

#### 【0034】

こうして表面に複合物が析出したレンズを、水溶液から取り出し、通常は水洗した後、乾燥させる。

ところで、このような硬質層あるいはシリカ膜を表面に形成したプラスチックレンズにおいて、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウムの混合水溶液に、該レンズ基材を浸漬し、フッ素捕捉剤の酸化ホウ素を添加することによって酸化物複合体を析出させ、レンズ基材上に膜状形成物を作成する方法において、上記ヘキサフルオロ金属酸塩の混合比が、チタニウムがジルコニウムに対し、過剰である場合は、基材上に成膜し、かつ容易に剥離しない膜形成が期待できる。しかし、逆にジルコニウムがチタニウムに対し、過剰な場合は、成膜はするものの膜が剥離しやすくレンズの機能性発現に対する障害となることがある。

#### 【0035】

従って、本発明の形成材料を用いることにより、レンズ表面に、機械的強度があり、かつ優れた親水効果を有する無機親水性硬質層を設けることができ、このような無機親水性硬質層は、剥離しにくく、長期間にわたり優れた親水性が維持される。

このような無機親水性硬質層形成方法として、両膜間の密着性が良好であることを利用して、まず基材に密着性の高いチタンリッチな成膜を実施し、これを基盤として、さらにジルコニウムリッチな成膜をその上に積み上げることにより、レンズ基材上に、ジルコニウムリッチ膜を作成することができる。

#### 【0036】

以下に、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いたレンズ表面への無機親水性硬質層の形成操作の好適な例について、さらに具体的に説明する

まず、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム（6フッ化チタンアンモニウム）と、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム（6フッ化ケイ素酸アンモニウム）、さらに好適にはヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム（6フッ化ジルコニウムアンモニウム）を特定比率で混合した試薬を45の純水中に溶解させる。混合比率は、例えばヘキサフルオロチタン酸アンモニウム（6フッ化チタンアンモニウム）2g、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム（6フッ化ケイ素酸アンモニウム）8g、および、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム（6フッ化ジルコニウムアンモニウム）0.1gを、それを純水中に添加混合し、完全に溶解し、600mlの処理液を作成する。

#### 【0037】

ここにホウ酸 $H_3BO_3$ を20g程添加し、処理液の温度を45に保つ。その後、処理液全体を強く混合した後、予め用意した硬質層を設けたメガネレンズ基材を、これに浸漬する。このようにしてメガネレンズ基材の表面に析出が開始する。

浸漬は24 ~ 48時間実施し、その後、取り出し、純水で洗浄、乾燥させコーートを終了する。

#### 【0038】

このようにして析出する複合物は、レンズ表面には均一に析出するが、多くの場合、レンズ表面は微視的にはラフになっている。また、レンズ表面に水滴として付着しないような非常に高い親水性および界面活性剤に対する高い親媒性を付与するためには、この析出した複合物は表面が平滑で厚さは薄い方がよい。そこで、上記のようにして複合物が析出したレンズ表面を、皮革などの比較的柔らかな素材で研磨して平滑化することが好ましい。このようないわゆる「ソフト研磨」により、レンズ表面に親水性を有する高精度の平滑性が与えられ、そこに界面活性剤が介在すると、付着した水膜が一様に広がり、レンズ自体に曇りが生じない。

#### 【0039】

なお、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いてレンズ表面に形成される無機親水性硬質層は、必ずしも均一な層である必要はなく、上記のようにして無機親水性硬質層を形成する場合、均一層を形成していることの方がむしろ稀で、通常は化合物が部分的に析出した構成を有する。従って、この無機親水性硬質層の平均厚さを求めることは必ずしも容易ではないが、析出した化合物とこの化合物の析出面積から算定した無機親水性硬質層の平均厚さは、通常は $10 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $500 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。このような厚さで無機親水性硬質層を形成することにより、レンズの透明性や反射率に悪影響を及ぼすことなく、良好な親水性を示す無機親水性硬質層を形成することができる。また、上記範囲内の平均厚さの無機親水性硬質層は、耐久性にも優れており、通常の場合、レンズを少なくとも2年間程度、水洗により清浄化を繰り返しながら使用しても、その親水性が損なわれることがない。このように長期間にわたってレンズ表面に形成された無機親水性硬質層が維持されることから、この本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて形成された無機親水性硬質層が単にレンズ表面に付着しているだけではないことは明らかである。

10

#### 【0040】

このような本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて、レンズ表面に無機親水性硬質層を形成するとレンズ自体が非常に高い親水性を示すようになる。従って、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて、無機親水性硬質層が表面に形成されたレンズは、長期間にわたって水洗により表面を清浄に維持することができる。また、この水洗の際に、水が水滴状に残留せず、薄水膜層を形成してレンズ表面に残留することから、水の蒸発も早く、しかも水滴跡が残らない。さらに、この無機親水性硬質層を有するガラス表面は、少量の界面活性剤を含有する水に対しては、さらに高い親和性を示し、非常に効率よく水洗することが可能になると共に、界面活性剤の一部は、形成された無機親水性硬質層に含浸（主として吸着）されると考えられ、汚れの付着防止、および付着した汚れの除去も非常に容易になる。

20

#### 【0041】

すなわち、上記記載の無機親水性硬質層は、界面活性剤を吸着する親媒性を有する無機親水性硬質層でもある。これら水になじむ親水性と、界面活性剤を吸着保持する親媒性は、ともに光触媒活性が適度に抑制された $\text{TiO}_2$ によって発現するものと考えられる。従って、少量の界面活性剤を含有する水のみならず、直接、界面活性剤を無機親水性硬質層の表面に塗布し、含浸させることにより、常に一体化した状態にしても良い。

30

#### 【0042】

また、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて、レンズ表面に無機親水性硬質層を形成し、また無機親水性硬質層表面に界面活性剤を介在させることにより、このレンズが極めて優れた防曇性を有するようになる。レンズの曇りは、レンズ表面に接触した水蒸気が、温度変化によって、微小な滴状になって、レンズ表面に付着することにより発生する。本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いてレンズ表面に形成された無機親水性硬質層において、水の接触角は、ほぼ $0^\circ$ であり、レンズ表面で水蒸気が凝集して形成された微細水滴は、隣接して形成される微細水滴と共同してレンズ表面に非常に薄い水膜を形成する。レンズの曇りは、レンズ表面に滴状の水が存在することにより生ずるのであり、こうした水が膜状になれば、水滴界面における光の散乱効果が低減されるので、レンズの曇りはほとんど発生しない。

40

#### 【0043】

この防曇の様子について走査型電子顕微鏡（E-SEM）を用いて水蒸気圧下でのコート素材の表面を観察した場合を例にとって説明する。

本発明の材料で無機親水性硬質層が形成されたレンズ表面に、ある水蒸気圧がもたらされると、親水性領域にも疎水性領域にも一様に水分子が吸着される。特に疎水性領域では、水の接触角が大きいいため、付着水が盛り上がったようになり、いわゆる水滴が形成され始める。しかし、この水滴は、表面張力によって表面の自由エネルギーが小さくなっているため、そうでない表面と比較して、水分子が表面吸着しにくくなっている。従って、水蒸

50

気圧が増加していても、水滴自体の大きさは変化せず、水滴の谷間にあたる親水性領域に優先的に水分子が吸着してゆく。これら一連のE - S E Mの観察結果から、あたかも谷間の川の水嵩が増えていくように水分子が水滴の谷間を埋め、最終的に疎水性領域に形成された水滴を取り込んで、一様な水膜を形成することが分かる。

#### 【0044】

従って、これら一連の水膜形成のプロセスから、防曇効果を発現させるためには、必ずしもレンズ表面全体が親水性である必要はなく、疎水性領域と親水性領域とが共存している状態であれば、親水性領域が核となって、全体の水膜形成が達成される。

このことはレンズ表面の大半が疎水性であっても、ある程度の密度で本発明の材料によって形成された無機親水性硬質層が存在していると、この無機親水性硬質層が水分子を吸着する核となって、レンズ全体に水膜が形成された状態をもたらすことを示している。このような現象は、本発明の無機親水性硬質層形成材料を用いることによって、レンズ表面に防曇効果が発現している状態を的確に説明している。

10

#### 【0045】

この親水性領域が、本発明の形成材料によってレンズ表面に形成された無機親水性硬質層であり、水分子の接触角を低減する。さらに界面活性剤を含有する水性媒体を使用した場合には、無機親水性硬質層は、界面活性剤を吸着している領域すなわち親媒性的な領域でもあり、この領域が核となって水膜が形成される。

こうした無機親水性硬質層から始まった水膜形成のプロセスは、順次他の部分にも波及し、特に他の疎水領域にある水滴を瞬時に取り込みながら、レンズ表面に極薄い水膜を形成する。

20

#### 【0046】

しかもその効果は、再度の水あらいによって消失することなく、数回の水洗い毎に、中性洗剤で洗浄することによって、レンズ表面に界面活性剤を供給することができるため、さらに長期間にわたって、優れた親水性を維持することができる。

また中性洗剤で洗浄するのみならず、直接、界面活性剤を無機親水性硬質層の表面に塗布し、一体化しても良い。界面活性剤は、無機親水性硬質層に吸着され、安定して長期にわたって存在するので、親水性が大きく助長され、かつ長期間、防曇効果等が維持される結果となる。

#### 【0047】

上記と同様にして、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウムおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウムを用いて、プラスチック板の表面に無機親水性硬質層を形成したサンプルについて、蛍光X線分析装置およびX線回折装置(XRD:日本電子(株)、理学電子(株))を使用して、無機親水性硬質層について分析したところ、この無機親水性硬質層から、Si、Ti、Zr、Fが検出された。

30

#### 【0048】

従って、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いてレンズ表面に形成された無機親水性硬質層によって奏される親水効果は、光触媒活性がある程度抑制された酸化チタンを含有する無機親水性硬質層によってもたらされるものであり、さらにこのような無機親水性硬質層に界面活性剤を含浸(主として吸着)させることによってもたらされるものである。

40

#### 【0049】

また、本発明を用いて無機親水性硬質層を形成する際には、強い紫外線照射のような煩雑なプロセスは特に必要ない。また、表面を布や紙で拭き取っても、その特性が変化せず、表面を拭き取ると曇ってしまう光触媒効果による酸化チタン膜の場合とは異なり、その点で優位性がある。

なお、上記説明は、レンズについて説明したが、このレンズには、メガネレンズ、光学用レンズ、各種撮影機用のレンズ、写真用レンズなど各種レンズが包含されることはもちろん、著しい光屈折を必要としない用途、例えば、防曇効果を有することが必要な透明プラスチック板などの表面処理剤としても使用することが可能である。

50

## 【0050】

## 【発明の効果】

本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を使用することにより、レンズ表面に非常に高い親水性を示す領域を形成することができる。このように本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いて無機親水性硬質層を形成し、それに界面活性剤を含浸させることにより、長期間にわたり非常に優れた親水性を示すレンズを形成することができる。特に本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いることにより、非常に防曇性に優れたレンズを形成することが可能であり、湿温環境の急激な変化によっても曇りにくいレンズを製造することができる。このような防曇性の高いレンズは、特にメガネレンズとして好適である。さらに、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料によって形成される無機親水性硬質層は、耐擦傷性にも優れていると共に、無機親水性硬質層を形成する金属原子が、この下層に形成されているプラスチックレンズあるいはガラスレンズの硬質層などに含有される酸素原子などを共有して結合しているものと推定され、単に付着しただけの表面コート層とは異なり、非常に長期間（現在2年間の通常使用によっても無機親水性硬質層にほとんど損傷の発生は認められない）にわたって、親水性が変動しない。

10

## 【0051】

## 【実施例】

次に本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

## 【0052】

20

## 【実施例1】

$\text{SiO}_2$  : 10 g、 $\text{TiO}_2$  : 5 g および  $\text{ZrO}_2$  : 1 g を混合した混合粉末を、46%のHF水溶液3mlを600mlの純水に溶解した水溶液に投入し、強く攪拌しながら約25 で24時間反応させた。

その後、この未反応粉末の残存する水溶液を静置して、その上澄み液を分取した。この上澄み液にピペットを用いて、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 水を滴下した。

## 【0053】

こうして $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液を滴下するに従って、水溶液全体がやや白濁した状態となり、その後、液全体が透明になったところで $\text{NH}_4\text{OH}$ 水溶液の添加を停止して処理液作成を終了した。

30

この処理液600ml(40 )に酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )10gを添加し、溶液全体を強く攪拌して、沈殿物を完全に溶解した。

## 【0054】

溶解後、しばらくすると、液全体が白濁し始めたので、予め用意していた硬質層を設けたプラスチックレンズを浸漬した。

処理液を40 に保った状態で、硬質層を設けたプラスチックレンズを浸漬し、36時間保持した。

上記時間経過後、レンズを処理液から取り出し、表面を洗浄、乾燥した。

## 【0055】

以上のようにして、作成した処理レンズの表面を皮革製のポリッシャーを使用して「ソフトな研磨」を行い、レンズ表面の平滑化をはかり、さらに中性洗剤で洗浄し、乾燥させ、レンズへの表面処理を終了した。

40

こうして得られた無機親水性硬質層における酸化チタンの光触媒活性が著しく抑制されていた。

## 【0056】

このように表面処理したレンズ基材を高湿度環境に設置したところ、通常は無コート（未処理）レンズが曇ったのに対し、処理レンズ表面には干渉色を呈する水膜が形成され透明性が保持できた。

この透明性は、レンズへの応用という点で実用上問題のないものであった。

レンズ表面に形成された薄膜を、蛍光X線分析装置（XRD：日本電子（株）製）により

50

組成分析したところ、表 1 に示すような組成の化合物であることが判明した。

【 0 0 5 7 】

【表 1】

表 1  
レンズコートの XRD 分析値

含有原子	Si(原子%)	Zr(原子%)	Ti(原子%)	F(原子%)
測定値 1	56.47	5.27	37.69	0.56
測定値 2	66.21	10.31	23.03	0.45
測定値 3	48.55	16.01	35.36	0.08
測定値 4	51.86	6.32	41.24	0.58
測定値 5	60.61	4.52	34.14	0.73
測定値 6	51.36	10.55	38.09	0
測定値 7	63.68	6.38	29.38	0.56
測定値 8	65.55	8.86	24.89	0.7
測定値 9	62.18	9.08	28.01	0.73
測定値 10	66.36	13.01	20.08	0.56
平均値	59.283	9.031	31.191	0.495

10

【 0 0 5 8 】

【実施例 2】

ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム（6フッ化ケイ素酸アンモニウム： $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ）10g、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム（6フッ化ジルコニウムアンモニウム： $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ）1gおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウム（6フッ化チタンアンモニウム： $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ）5gを秤量し、これを600mlの純水に40で混合溶解した。

20

【 0 0 5 9 】

こうして作成した処理液に酸化ホウ素10gを添加し、処理液全体を強く攪拌して、沈澱物を完全に溶解した。溶解後しばらくすると液全体が白濁しはじめたので、予め用意していた硬質層を設けたプラスチックレンズを浸漬した。

30

処理液を40に保った状態で24時間継続した後に浸漬を終了した。

その後、レンズを処理液から取り出し、表面を洗浄、乾燥した。

【 0 0 6 0 】

こうして得られた無機親水性硬質層における酸化チタンの光触媒活性は著しく抑制されていた。

次に、このようにして作成した処理レンズの表面を皮革製ポリッシャーを用いてレンズ表面の平滑化をはかり、さらに中性洗剤で軽く洗浄し、乾燥させ、レンズ表面の処理を終了した。

【 0 0 6 1 】

このように表面処理したレンズを高湿度環境に設置したところ、通常の無コートレンズが曇ったのに対し、処理レンズは透明性を保持したままでレンズ応用に耐えうるものであった。

40

処理レンズはさらに、水洗いすることで、汚れを落とすことができ、これを2年間ほど継続して実施したがレンズ表面には、大きな傷の発生は見られなかった。

【 0 0 6 2 】

【表 2】

表 2  
レンズコートの XRD 分析値

含有原子	Si(原子%)	Zr(原子%)	Ti(原子%)	F(原子%)
測定値 1	66.78	13.35	19.17	0.69
測定値 2	65.24	4.91	29.12	0.74
測定値 3	62.45	10.05	27.47	0.01
測定値 4	58.77	7.38	33.55	0.3
測定値 5	46.73	8.11	45.16	0
測定値 6	56.22	5.05	38.46	0.27
測定値 7	59.46	7.08	33.01	0.45
測定値 8	42.91	9.91	47.06	0.12
測定値 9	51.24	7.12	41.21	0.43
測定値 10	52.9	13.31	32.94	0.85
平均値	56.27	8.627	34.715	0.386

10

【 0 0 6 3 】

【 実施例 3 】

本発明による無機親水性硬質層形成材料をコートしたメガネレンズを暗室内にそれぞれ 1 週間、2 週間、1 ヶ月間、3 ヶ月間、放置した後、メガネレンズを暗室内から取り出し、

20

防曇効果を発現するかどうかを図 1 に示した高湿チェンバーにより確認した。

【 0 0 6 4 】

なお、ここで使用したレンズの表面に形成された薄膜について実施例 1 と同様にしてその成分組成を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

【 表 3 】

表 3  
レンズコートの XRD 分析値

含有原子	Si(原子%)	Zr(原子%)	Ti(原子%)	F(原子%)
測定値 1	57.68	2.11	36.29	0.96
測定値 2	59.91	12.08	27.61	0.4
測定値 3	54.19	9.21	36.25	0.34
測定値 4	67.18	8.81	22.38	0.53
測定値 5	65.98	5.71	27.38	0.93
測定値 6	56.3	10.55	32.84	0.3
測定値 7	62.87	3.38	33.06	0.69
測定値 8	58.87	12.21	28.37	0.55
測定値 9	45.95	10.55	42.87	0.64
測定値 10	56.48	3.81	42.87	0.66
平均値	58.541	7.842	32.992	0.6

30

【 0 0 6 6 】

暗室内から取り出したレンズを図 1 のチェンバーに設置し、サンプルごとに、光量測定装置による測定を実施した。

その結果、いずれのサンプルも高い透過光量を示し、曇りに起因する光量低下は観察されなかった。

従って、本発明による防曇効果は、光触媒によって生ずる超親水性に基づくものではないことが判明した。すなわち、光触媒によって超親水性が生ずるのであれば、放置時間に応じて透過光量の変化が生じるが、この実施例においては、放置時間に応じて透過光量は変

50

化しなかった。

【 0 0 6 7 】

【 表 4 】

表 4

	放置時間			
	1週間	2週間	1ヶ月	3ヶ月
測 光	98%	92%	93%	95%
定 量	92%	91%	92%	94%
値 量	93%	93%	94%	94%

シャッターを閉じた状態で、その光量を測定し100%とした。

(曇りを生ずると60%以下に減少する。)

透明水膜が表面に生じた場合には透過光量は低下するが  
透明水膜が形成された際の透過光量は90%程度までである。

10

【 0 0 6 8 】

上記表4に示した光の透過量から明らかなように、この実施例で使用したメガネレンズは、暗室に保管してあり紫外線に晒されていないにもかかわらず、良好な防曇作用を示し、メガネレンズ表面に付着した水分は、薄水膜層を形成した。従って、本発明のレンズ用無機親水性硬質層形成材料を用いたレンズ表面の無機親水性硬質層の形成には、紫外線は関与していない。

20

【 0 0 6 9 】

【 実施例 4 】

ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム(6フッ化ケイ素酸アンモニウム)15g、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム(6フッ化ジルコニウムアンモニウム)0.1gおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウム(6フッ化チタンアンモニウム)5gを純水600ml中に溶解させ、混合攪拌した。混合攪拌が充分行われた後、酸化ホウ素を15g添加し、攪拌混合しながら完全に溶解した。この段階では処理液は無色透明の状態であった。

【 0 0 7 0 】

さらに、その後、この溶液に、硬質層を設けた径70mmのプラスチックレンズ基材を浸漬し、処理液を40℃に保って24時間放置した。

30

処理液は、5~6時間を越えたあたりから白濁し始め、析出が徐々に進行しているのが観察された。

24時間経過後、レンズ基材を処理液の中から取り出し、簡単に純水によって洗浄した後、さらに予め作成しておいたヘキサフルオロケイ酸アンモニウム(6フッ化ケイ素酸アンモニウム)15g、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム(6フッ化ジルコニウムアンモニウム)5gおよびヘキサフルオロチタン酸アンモニウム(6フッ化チタンアンモニウム)0.75gを純水中に混合溶解し、さらに酸化ホウ素15gを添加し、完全に溶解した処理液中に、再度浸漬した。浸漬は、処理液温度を40℃に保ち、約10時間放置

40

【 0 0 7 1 】

10時間経過後、レンズ基材を取り出し、ぬるま湯で軽く洗浄後、乾燥させた。

こうして得られた無機親水性硬質層における酸化チタンの光触媒活性は著しく抑制されていた。

このレンズは、乾燥後、表面をセム皮でポリッシュして、純水中に浸漬したところ、高い親水性を示した。

【 0 0 7 2 】

さらに、このレンズの表面にアルキル硫酸エステルナトリウム系化合物を主成分とする43重量%界面活性剤を薄くコートしたところ、2~3週間経過後も防曇効果が維持され、

50

高湿度環境下でレンズ表面に劣化の兆候として現れるスクラッチ様痕は、ほとんど形成されなかった。

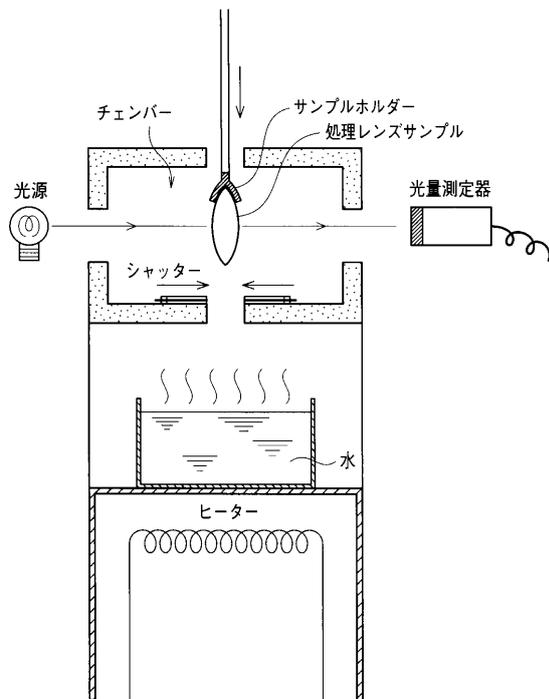
【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の実施例 3 で行った防曇試験に用いた装置を模式的に示す図である。

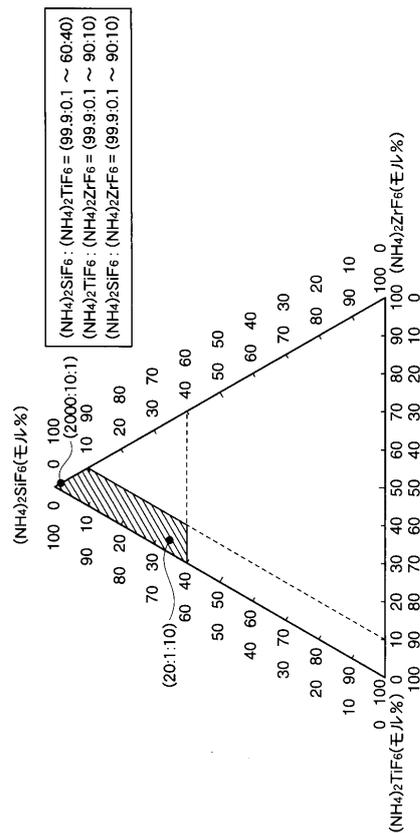
【図 2】 図 2 は、本発明のレンズの製造方法で使用されるヘキサフルオロ金属酸塩の好適な使用量の例を示す組成図である。

【図 3】 図 3 は、本発明のレンズの製造方法で形成される無機親水性硬質層における金属の組成の例を示す組成図である。

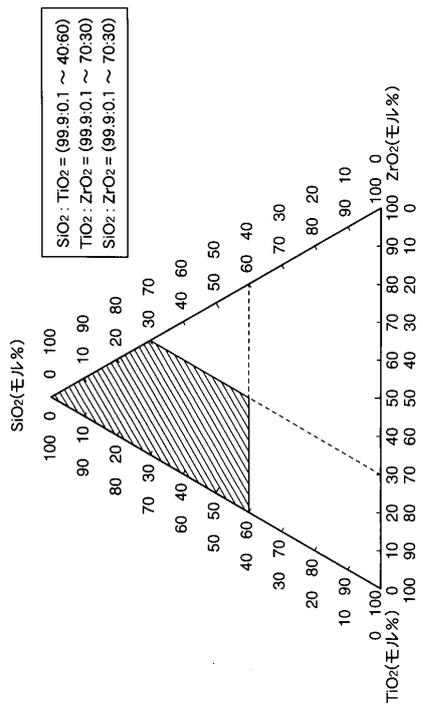
【 図 1 】



【 図 2 】



【 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 幸治  
山梨県甲府市北口一丁目九の十九 ダイタ北口マンション504

審査官 吉野 公夫

(56)参考文献 特開平10-221504(JP,A)  
特開平09-230104(JP,A)  
特開2000-344510(JP,A)  
特開2000-329904(JP,A)  
特開2001-264509(JP,A)  
特開2000-326440(JP,A)  
特開2000-227506(JP,A)  
特開2003-014902(JP,A)  
特開2003-015092(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
G02B 1/10