

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3868005号

(P3868005)

(45) 発行日 平成19年1月17日(2007. 1. 17)

(24) 登録日 平成18年10月20日(2006. 10. 20)

(51) Int. Cl. F I

CO8F 20/20	(2006.01)	CO8F 20/20
CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06
GO2B 1/04	(2006.01)	GO2B 1/04
GO2C 7/02	(2006.01)	GO2C 7/02
GO2C 7/04	(2006.01)	GO2C 7/04

請求項の数 15 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-508232	(73) 特許権者	エシロール アテルナジオナール カンパ ニー ジェネラーレ デ オプティック フランス国 F-94227 シャラント ン セデックス ルード パリ 147
(86) (22) 出願日	平成10年7月3日(1998. 7. 3)	(74) 代理人	弁理士 渡辺 望穂
(65) 公表番号	特表2001-500566 (P2001-500566A)	(74) 代理人	弁理士 三和 晴子
(43) 公表日	平成13年1月16日(2001. 1. 16)	(72) 発明者	ウィダフスキー ジル フランス国 F-75011 パリ リュ ブレ 8
(86) 国際出願番号	PCT/FR1998/001421		
(87) 国際公開番号	W01999/002574		
(87) 国際公開日	平成11年1月21日(1999. 1. 21)		
審査請求日	平成17年1月26日(2005. 1. 26)		
(31) 優先権主張番号	97/08614		
(32) 優先日	平成9年7月7日(1997. 7. 7)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
(31) 優先権主張番号	97/09733		
(32) 優先日	平成9年7月30日(1997. 7. 30)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

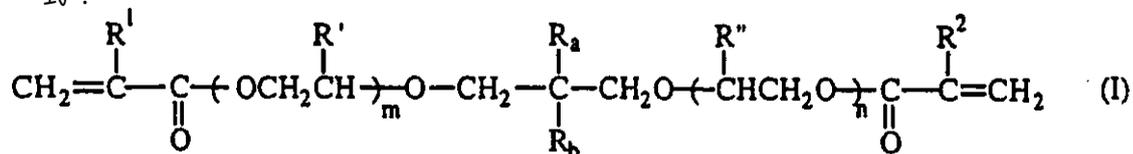
(54) 【発明の名称】 重合性モノマー組成物、透明ポリマー基体、及び得られる光学製品及び眼科用製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して：

・式：



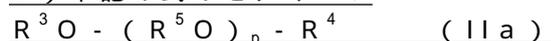
(式中、 R^1 、 R^2 、 R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 R_a 及び R_b は同一又は異なっており、それぞれ、炭素数が1～10であるアルキル基(但し、 R_a 及び R_b は同時にメチル基はとれない)を示し、 m 及び n は2 ≤ $m+n$ ≤ 20の関係を満たす整数である)

で表されるモノマー(I)の1種以上を30～80%含み；

・該組成物を重合することにより得られる透明な基体が、70 ≤ T_g ≤ 110の関係を満たすガラス転移温度を有するように、モノマー(I)とは別に、ラジカル法により重合できる少なくとも1種の他のモノマー(II)を20～70%含み；

前記モノマー(II)が、

a) 下記の式のモノマー：



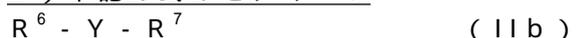
(式中、 R^3 は(メタ)アクリロイル基であり、 R^4 はH、(メタ)アクリロイル基又は炭

10

20

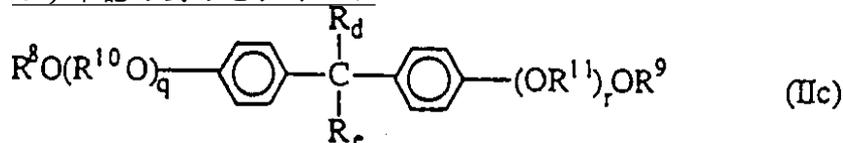
素数が 1 ~ 40 である炭化水素含有基であり、 R^5 は $C_1 \sim C_5$ アルキレン基であり、 p は 2 ~ 50 の整数である)；

b) 下記の式のモノマー：



(式中、 R^6 及び R^7 は H、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表し、 R^6 か R^7 の少なくとも一方は (メタ) アクリロイル基であり、 Y は炭素数が 2 ~ 50 のアルキレン基である)；

c) 下記の式のモノマー：



(式中、 R^8 及び R^9 は、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表すが、 R^8 か R^9 の少なくとも一方は (メタ) アクリロイル基であり、 R_d 及び R_e は H 又は CH_3 を表し、 R^{10} 及び R^{11} は、 $C_1 \sim C_5$ アルキレン基を表し、

q 及び r は平均値 $\langle q + r \rangle > 2$ となるものである)；及び

d) ポリ (アルキレングリコール) ジ (アリルカーボネート) 及び、メタクリレート官能基とアリル基とを含むモノマー

から選ばれ、

・ 重合を開始させるための少なくとも 1 つの系を含むことを特徴とする重合性モノマー組成物。

【請求項 2】

モノマー (IIa) が、ポリ (メチレングリコール) モノ - 及びジ (メタ) アクリレート、ポリ (エチレングリコール) モノ - 及びジ (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール) モノ - 及びジ (メタ) アクリレート、アルコキシポリ (メチレングリコール) モノ - 及びジ (メタ) アクリレート、アルコキシポリ (エチレングリコール) モノ - 及びジ (メタ) アクリレート、アルコキシポリ (プロピレングリコール) モノ - 及びジ (メタ) アクリレート、及びポリ (エチレングリコール) - ポリ (プロピレングリコール) モノ - 及びジ (メタ) アクリレートから選ばれることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の組成物。

【請求項 3】

式 (IIc) において、 R_d 及び R_e は CH_3 を表し、 R^{10} 及び R^{11} はエチレン基又はプロピレン基を表すことを特徴とする請求の範囲第 1 又は 2 項記載の組成物。

【請求項 4】

組成物が、

- ・ p が 10 ~ 50 の値を取ることができる、式 (IIa) のモノマー；
- ・ Y が炭素数 10 ~ 50 のアルキレン基である、式 (IIb) のモノマー；及び
- ・ $\langle q + r \rangle > 15$ である、式 (IIc) のモノマー

から構成される長鎖モノマーの群 (A) から選ばれた 1 種以上のモノマー (II) を含有することを特徴とする請求の範囲第 1 ~ 3 項のいずれかに記載の組成物。

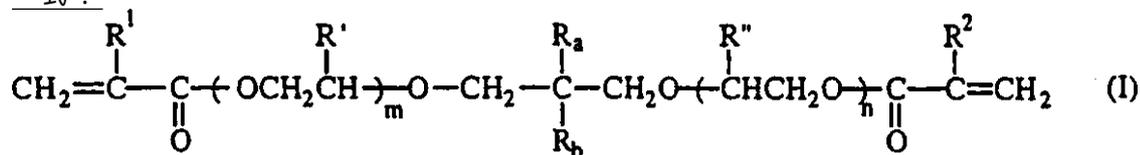
【請求項 5】

群 (A) のモノマーが、組成物の共重合性モノマーの 5 ~ 15 重量% を占めることを特徴とする請求の範囲第 4 項記載の組成物。

【請求項 6】

組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して：

・ 式：



10

20

30

40

50

(式中、 R^1 、 R^2 、 R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 R_a 及び R_b は同一又は異なっており、それぞれ、炭素数が1～10であるアルキル基(但し、 R_a 及び R_b は同時にメチル基はとれない)を示し、 m 及び n は $2 \leq m+n \leq 20$ の関係を満たす整数である)

で表されるモノマー(I)の1種以上を30～80%含み;

・該組成物を重合することにより得られる透明な基体が、 $70 \leq T_g \leq 110$ の関係を満たすガラス転移温度を有するように、モノマー(I)とは別に、ラジカル法により重合できる少なくとも1種の他のモノマー(II)を20～70%含み;

前記モノマー(II)が、ポリ(プロピレングリコール-400)ジメタクリレート、ポリ(エチレングリコール-600)ジメタクリレート、ビスフェノールA・ジエトキシレートジメタクリレート、ビスフェノールA・5-エトキシレートジメタクリレート、ビスフェノールA・4,8-エトキシレートジメタクリレート、ビスフェノールA・30-エトキシレートジメタクリレート、芳香族モノアクリレートオリゴマー、ジシクロペンタジエンジメタクリレート、トリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートアクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートアクリレート、ジ(エチレングリコール)ジ(アリルカーボネート)及びアリルメタクリレートから選ばれ、

・重合を開始させるための少なくとも1つの系を含む

ことを特徴とする重合性モノマー組成物。

【請求項7】

組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、前記モノマー(II)を20～60%含むことを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】

R_a 及び R_b が $C_2 \sim C_6$ のアルキル基を表すことを特徴とする請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】

R^1 及び R^2 が CH_3 基であることを特徴とする請求の範囲1～8項のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】

モノマー(I)が2-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオールジプロポキシレートジメタクリレートであることを特徴とする請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】

重合開始系が1種以上の熱開始剤、1種以上の光開始剤、又は1種以上の熱開始剤と1種以上の光開始剤との混合物を含むことを特徴とする請求の範囲第1～10項のいずれかに記載の組成物。

【請求項12】

請求の範囲第1～11項のいずれかに記載の組成物を重合することにより得られる透明なポリマー基体。

【請求項13】

請求の範囲第12項に記載のポリマー基体を含む光学又は眼科用製品。

【請求項14】

請求の範囲第12項に記載のポリマー基体が、透明な有機ガラスからできた予備成型品の表面の上にオーバーモールドされていることを特徴とする光学又は眼科用製品。

【請求項15】

フォトクロミック顔料を基体の全体に又は部分的に含ませることを特徴とする請求の範囲第13及び14項のいずれかに記載の光学又は眼科用製品。

【発明の詳細な説明】

本発明は、一般的に、レンズや眼鏡用レンズといった光学製品及び眼科用製品の製造に特に適した透明な重合基体を重合により提供する重合性モノマー組成物に関する。

10

20

30

40

50

より詳しくは、本発明は、屈折率の値が一般的には1.54未満、好ましくは1.52未満、好ましくは1.5に近く且つ低密度の、透明基体を重合により生じさせる該重合性モノマー組成物に関する。

本発明はまた、本発明の該重合性モノマー組成物の重合により得られる基体に関し、また、これらの基体から得られる光学製品及び眼科用製品に関する。

該光学製品及び眼科用製品は、以下の特性を併有してはならない：

- ・光の散乱がないか場合によっては非常に低く、高い透明性（概して85%より大きく、好ましくは90%以上の透過率）；
- ・色収差を避けるため、30以上、好ましくは35以上である高いアッペ数；
- ・低い黄変値、及び時間の経過により黄変することがないこと；
- ・良い衝撃強さ、及び耐摩擦性；
- ・種々の処理（耐震性下塗剤、耐輝性又はハードコート析出など）に対する良い適性、特に着色に対する良い適性；
- ・表面作業及びエッジング処理中にガラスの全体形状を変形させることがない、表面作業及びエッジング処理に対する良い適性。

10

更に、光学製品及び眼科用製品製造用の重合性組成物は、工業的に製造が容易でなければならぬ。

また、該組成物は、簡単かつ早く重合できることが望ましく、製品製造のサイクル時間を減らすことができる光重合又は光重合と熱重合とが混じった方法により該組成物を重合できることが特に望ましい。

20

また、重合性組成物は、オーバーモールド法で使用できることが望ましい。

最後に、重合性組成物及び重合して得られた基体は、フォトクロミズム性を有する光学製品及び眼科用製品を得るために、フォトクロミズム化に適していることが望ましい。

従って、本発明の目的は、重合により上記の要求を満たす透明な基体を重合により生じさせる重合性モノマー組成物を提供することにある。

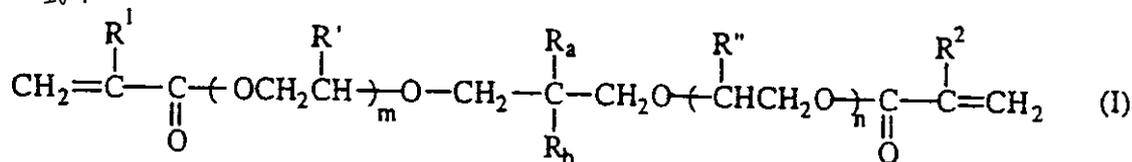
本発明のその他の主題は、本発明の組成物を熱的又は光化学的な方法により、又はこれらの両者の組合せにより重合させることによって得られる透明な基体、特にフォトクロミズム性を有する基体である。

最後に、本発明のその他の主題は、上記の基体から得られる光学製品及び眼科用製品、特にフォトクロミズム性を有する基体、例えばレンズや眼鏡用レンズといったものである。

30

本発明によると、重合性モノマー組成物は、該組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して：

・式：



（式中、 R^1 、 R^2 、 R' 及び R'' は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 R_a 及び R_b は同一又は異なっており、それぞれ、炭素数が1～10であるアルキル基（但し、 R_a 及び R_b は同時にメチル基はとれない）を示し、 m 及び n は2 ≤ $m+n$ ≤ 20の関係を満たす整数である）

40

で表されるモノマー（I）の1種以上を30～100%含む；

- ・該組成物を重合することにより得られる透明な基体が、70 ≤ T_g ≤ 110の関係を満たすガラス転移温度を有するように、モノマー（I）とは別に、ラジカル法により重合できる少なくとも1種の他のモノマー（II）を0～70%含む；
- ・重合を開始させるための、少なくとも1つの系を含む。

本発明の重合性組成物の第一の重要な成分は、上記式に対応する1種以上のモノマー（I）である。

好ましくは、モノマー（I）についての上記式において、 R^1 及び R^2 はメチル基を表し、

50

R_a 及び R_b は炭素数が2～10であるアルキル基を表す。好ましくは、 R_a 及び R_b は、エチル、プロピル又はブチルの各基を表す。更に好ましくは、 R_a 及び R_b は、それぞれ異なっており、特に R_a 及び R_b はそれぞれ、エチル基、ブチル基（好ましくはn-ブチル基）を表す。

好ましくは、m及びnは、 $2 \leq m+n \leq 10$ の整数であり、より好ましくは $2 \leq m+n \leq 5$ の整数である。

本発明の組成物において特に推奨されるモノマー(I)として、2,2-ジ(C₂-C₁₀)アルキル-1,3-プロパンジオールジプロポキシレートジ(メタ)アクリレート及び2,2-ジ(C₂-C₁₀)アルキル-1,3-プロパンジオールジエトキシレートジ(メタ)アクリレートを挙げることができる。

10

上述したように、特に推奨されるモノマー(I)はジメタクリレートであり、極めて好ましくは、化合物2-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオールジプロポキシレートジメタクリレート(EBP-2PO-DMA)である。

上記式の相当する(メタ)アクリルモノマー(I)及びその製造方法は、WO-95/11219号明細書中に開示されている。本発明の組成物中のモノマー(I)は該引用文献中に開示されている方法で調製することができる。

手短にいうと、これらの(メタ)アクリルモノマー(I)は少なくともアルコキシル化及びアクリル化の2段階によって調製される。まず、2,2-ジアルキル-1,3-プロパンジオールを、対応するアルキレンオキサイドと反応させてアルコキシル化する。アルコキシル化により得られた生成物を、最終的にアクリル酸及び/又はメタクリル酸でエステル化し、所望の(メタ)アクリルモノマーを得る。(メタ)アクリル酸で直接的にエステル化するかわりに、対応する(メタ)アクリル酸エステルを用いてエステル交換反応をさせることもできる。(メタ)アクリルモノマー(I)の製造方法に関する更なる詳細については、WO-95/11219号明細書を参照することができる。

20

1種以上の該モノマー(I)は、組成物中に存在する重合性モノマーの30～100重量%、好ましくは30～70重量%、更に好ましくは40～70重量%を占める。

本発明の重合性組成物の第二の重要な成分は、モノマー(I)とは別の、ラジカル法により重合できるモノマー又はモノマーの混合物(II)である。これらの重合性モノマー(II)は、該重合性組成物を重合することにより得られる透明な基体が、 $70 \leq T_g \leq 110$ 、好ましくは $80 \leq T_g \leq 100$ の関係を満たすガラス転移温度を持つようなものでなくてはならない。

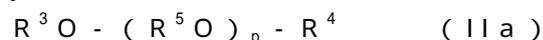
30

重合性モノマー(II)は、一般的に1個以上の(メタ)アクリレート官能基及び/又は1個以上のアリル基を含有する。

好ましくは、これらのモノマー(II)は1、2又は3個の(メタ)アクリレート官能基、より好ましくは1若しくは2個の(メタ)アクリレート官能基、又は1若しくは2個のアリル基、又は1個のアリル基及び1個の(メタ)アクリレート官能基を含有する。より好ましくは、重合性モノマー(II)はメタクリレート官能基、更に好ましくは2個のメタクリレート官能基、2個のアリル基、又はアリル基1個及び(メタ)アクリレート官能基1個を含有する。

重合性モノマー(II)の第一の好ましい分類は、次式に相当するモノマーから構成される

40



(式中、 R^3 はアクリロイル基又はメタクリロイル基であり、 R^4 は水素原子、アクリロイル基、メタクリロイル基又は炭素数が1～40である炭化水素含有基であり、 R^5 は炭素数が1～5であるアルキレン基であり、pは2～50の整数である)。

好ましくは、 R^3 及び R^4 はメタクリロイル基を表し、 R^5 はエチレン基、プロピレン基又はブチレン基であり、より好ましくはエチレン基又はプロピレン基である。

式(IIa)のモノマーとして、ポリ(メチレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、アルコキシポリ(メチレングリコ

50

ール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、アルコキシポリ(エチレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレート、及びポリ(エチレングリコール)-ポリ(プロピレングリコール)モノ-及びジ(メタ)アクリレートを挙げることができる。これらのモノマーは、特にUS-A-5,583,191号明細書中に開示されている。

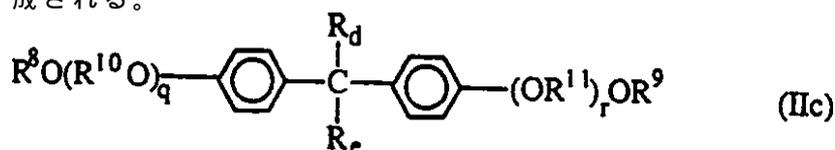
本発明の組成物に適したモノマー(II)の第二の分類は、次式に相当するモノマーから構成される。



(式中、 R^6 及び R^7 は水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表し、 R^6 が R^7 の少なくとも一方は(メタ)アクリロイル基である、 Y は少なくとも炭素数が10であるアルキレン基である。好ましくは、 R^6 及び R^7 はメタクリロイル基であり、 Y は炭素数が2~50のアルキレン基である)。

10

本発明の組成物に適したモノマー(II)の第三の分類は、次式に相当するモノマーから構成される。



(式中、 R^8 及び R^9 は、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表すが、 R^8 が R^9 の少なくとも一方は(メタ)アクリロイル基であり、 R_d 及び R_e はH又は CH_3 を表し、 R^{10} 及び R^{11} は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ アルキレン基を表し、 q 及び r は平均値 $\langle q+r \rangle > 2$ となるものである)。

20

好ましくは、 R^8 及び R^9 はメタクリロイル基であり、 R_d 及び R_e はメチル基であり、 R^{10} 及び R^{11} はエチレン又はプロピレン基であり、 $4 < q+r < 50$ である。

本発明において使用されるモノマー(II)の第四の分類は、アリルモノマー、好ましくは2官能価モノマー、例えばポリ(アルキレングリコール)ジ(アリルカーボネート)、及び(メタ)アクリレート官能基及びアリル基を含有し、特にメタクリレート官能基及びアリル基を含有するモノマーから構成される。

本発明に適したポリ(アルキレングリコール)ジ(アリルカーボネート)として、エチレングリコールジ(2-クロロアリルカーボネート)、ジ(エチレングリコール)ジ(アリルカーボネート)、トリ(エチレングリコール)ジ(アリルカーボネート)、プロピレングリコールジ(2-エチルアリルカーボネート)、ジ(プロピレングリコール)ジ(アリルカーボネート)、トリ(メチレングリコール)ジ(2-エチルアリルカーボネート)及びペンタ(メチレングリコール)ジ(アリルカーボネート)を挙げることができる。

30

好ましいジ(アリルカーボネート)は、ジ(エチレングリコール)ジ(アリルカーボネート)であり、CR-39アリルジグリコールカーボネートという商品名でPPGインダストリーズ社(company PPG Industries Inc.)から販売されている。

アリル基及びメタクリレート官能基を含有する好ましいモノマーはアリルメタクリレートである。

特に推奨されるモノマー(II)として、トリ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(例えば、ポリ(エチレングリコール-600)ジメタクリレート)、ポリ(プロピレングリコール)ジメタクリレート(例えばポリ(プロピレングリコール-400)ジメタクリレート)、ビスフェノールA・アルコキシレートジメタクリレート、特にビスフェノールA・エトキシレート及びプロポキシレートジメタクリレート(例えば、ビスフェノールA・5-エトキシレートジメタクリレート、ビスフェノールA・4,8-エトキシレートジメタクリレート及びビスフェノールA・30-エトキシレートジメタクリレート)を挙げることができる。

40

官能基を一個有するモノマー(II)として、芳香族モノ(メタ)アクリレートオリゴマー、及び、官能基を三個有するモノマーとして、トリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートアクリレート及びトリメチロールプロパンプロポキシレートアクリレートを挙げることができる。

50

本発明の重合性組成物が、 $70 < T_g < 110$ 、好ましくは $80 < T_g < 100$ であるガラス転移温度を持つ透明なポリマー基体となることは、本発明の重合性組成物の重要な条件である。

1種以上の該モノマー(II)は、最終的な重合性組成物が上記関係を満たすガラス転移温度を持つ基体になるようなものでなければならない。1種以上の該モノマー(II)は、一般的に組成物の重合性モノマーの20~60重量%を占める。

好ましくは、本発明の組成物中に存在する式(I)のモノマーについての平均値 $\langle m + n \rangle$ が約4~5未満である場合、モノマー(II)の割合は、組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、一般的に35と60重量%の間であり、比較的長鎖を持つモノマー(II)が使用されるが、一方で、モノマー(I)の平均値 $\langle m + n \rangle$ が約4又は5より

10

大きい場合、モノマー(II)は、好ましくは組成物中に存在する重合性モノマーの20~50重量%を占め、比較的短鎖を持つモノマーが使用される。平均値が4~5程度の式(I)のモノマーに対しては、モノマー(II)は0~50重量%使用される。

更にフォトクロミズム性を持つ光学製品及び眼科用製品製造のための重合性組成物を得ることが所望されている場合、その組成物は長鎖モノマーの群(A)から選ばれた1種以上のモノマー(II)を含有することが望ましく、この群は以下のモノマーから構成されている：

- ・ pが10~50の値を取ることができる、式(IIa)のモノマー；
- ・ Yが炭素数10~50のアルキレン基である、式(IIb)のモノマー；及び
- ・ $\langle q + r \rangle < 15$ である、式(IIc)のモノマー。

20

群(A)のこれらのモノマーは、好ましくは組成物の重合性モノマーの5~15重量%を占める。

これらの長鎖モノマーは、かなり極端に T_g の値を下げることもあるので、過度に高濃度で存在しないことが好ましい。

フォトクロミック製品を得るためには、モノマー(II)の混合物、即ち、群(A)のモノマーから選ばれる少なくとも1つと、群(A)のモノマーの鎖の長さより短い鎖を持つモノマー(II)から選ばれる他の少なくとも1つとの混合物を使用することが好ましい。

本発明の重合性組成物から得られるポリマーは、特別なモノマー、例えば、WO-95/10790号明細書中に開示されているようなポリ(エチレングリコール)ジベンゾエート

30

タイプの非重合性の可塑剤を添加することなしでフォトクロミズム性を持つのがみられ、これは注目に値することである。このことは、本発明におけるとりわけ魅力的な有利点である。なぜなら、そのような非重合性の可塑剤を用いると、光学ガラスの後続の処理(真空処理など)中に本発明の場合は避けて通ることができる問題が生じるからである。本発明の組成物は、重合を開始するための系も含有する。重合開始系には、1種以上の熱又は光化学重合開始剤、又は代わりに、好ましくは熱重合開始剤と光化学重合開始剤との混合物を含めることができる。これらの開始剤は当該技術分野において公知であり、従来

40

の開始剤のいずれをも使用することができる。本発明で使用できる熱重合開始剤として、過酸化物、例えばベンゾイルパーオキシド、シクロヘキシルパーオキシジカーボネート及びイソプロピルパーオキシジカーボネートを挙げる

ことができる。光開始剤として、特に2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-ワン及びアルキルベンゾイルエーテルを挙げる

ことができる。一般的には、開始剤は組成物中に存在する重合性モノマーの全重量に対して、0.01~5重量%の割合で使用される。上述したように、該組成物は、より好ましくは同時に熱重合開始剤と光開始剤とを含む。本発明の重合性組成物は、また、重合性組成物を光学製品又は眼科用製品、特に眼鏡用レンズやレンズに成形するのに従来使用される添加剤、即ち開始剤、着色剤、UV吸収体、香料、防臭剤、酸化防止剤、耐黄変剤及びフォトクロミック化合物を、慣用の割合で含む

50

フォトクロミズム性を持つ光学製品又は眼科用製品を得るために、1種以上のフォトクロミック化合物を公知の何らかの手段で混ぜることができる。1種以上のフォトクロミック化合物を、重合性組成物中に顔料の形で直接混ぜることもでき、また、1種以上のフォトクロミック物質を、重合性組成物から得られるポリマー基体中に、公知の含浸法や熱伝導法で混ぜることもできる。

例えばスピロオキサジンやクロメンといった、従来からあるフォトクロミック化合物のいずれをも使用することができる。

以下の実施例及び比較例においては、別途示す場合を除き、部、パーセントはすべて重量表示であり、重合性モノマー以外の添加剤の割合は、組成物中の重合性モノマーの全重量に対するものである。

比較例 A 及び参考例 1

下記の表 I 中の重合性組成物を調製し、これらの組成物を、2 mm の間隔あけた 2 つの平坦な型の間で成型し、I S T バッチ光重合炉の中で 3 秒間予備重合した。該型を、70 ミリワット / cm^2 の照度に調節した 2 つのランプの間に垂直にたてた。続いて、これらの組成物を、120 にした UV 重合用の連続炉の中で 10 分間重合した。型を分解し、得られた 2 つの平面を持つポリマー基体を、60 ~ 120 で 2 時間、アニール処理した。ポリマー基体の物性も、下記の表 I に示す。

表 I

	比較例 A	参考例 1
重合性モノマー： ネオペンチルグリコールジメタクリレート EBP 2 PODMA	100 —	— 100
添加剤： 光開始剤 CGI 1850 (CIBA)	0.1%	0.1%
UV 吸収剤 シアソープ (登録商標、Cyasorb) UV 5411 (Cyanamid)	0.07%	0.07%
屈折率、 n_d 、25℃	1.4983	1.4930
アッペ数	54	55
密度 (g/cm^3)	1.18	1.07
収縮度 (%)	11.3	8.9
色	淡黄色	無色
Tg (℃)	145	109
水吸収率 (%)	1.7	0.6

本発明の組成物から重合して得られた物質は、比較例 A の物質に比べて低い密度を示す。参考例 1 の組成物は、比較例 A の組成物よりも優れたフォトクロミズム性を示す。

比較例 B 及び C、実施例 1 ~ 4

上述したようにして、本発明の重合性組成物からポリマー基体を調製した。組成物及び得られた基体の性質を下記の表 II を示す。

	比較例				実施例							
	B		C		1		2		3		4	
	EBP2PODDMA	0	13	0.11	0.12	40	0.13	0.15	0.15	55	0.155	0.16
BPA5EODDMA	24	22	0.07	0.07	20	0.07	0.07	0.07	18	0.07	0.07	
PPG400DDMA	76	65	0.2	0.2	40	0.2	0.2	0.2	27	0.2	0.2	
添加剤	CGI 1850 光開始剤 UV5411 UV吸収剤 TTP 酸化防止剤											
物性	屈折率、 n_D 、25℃ アッベ数 密度 (g/cm ³) 着色性、TV赤、PS20/10 黄変度、YI、160/10 太陽光への暴露試験 透明度、Tv (%) UVカット (nm) 水吸収率 (%) 衝撃、12/10、-2、00 (注1) Tg (最大tgδ) (℃) 硬さ、MPa、25℃ 耐剥離性 (バイヤー)											
	1.4992	1.4993	1.4993	1.4993	1.5012	1.5012	1.4975	1.4975	1.5015	1.5015	1.5023	
	58	58	58	58	58	58	58	58	57	57	57	
	1.114	1.108	1.108	1.108	1.102	1.102	1.093	1.093	1.09	1.09	1.085	
	22	29	29	29	32	32	35	35	40	40	45	
	3.2	3.3	3.3	3.3	3.2	3.2	3.1	3.1	3.5	3.5	3.2	
	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	
	90.7	91	91	91	91.1	91.1	92	92	91.5	91.5	91.5	
	375	375	375	375	375	375	375	375	375	375	375	
	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.2	1.2	1.1	1.1	0.8	
	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	
	50	63	63	63	75	75	90	90	95	95	100	
	30	62	62	62	76	76	82	82	95	95	100	
	(1.51)	(1.45)	(1.45)	(1.45)	(1.25)	(1.25)	(1.11)	(1.11)	(1.0)	(1.0)	(0.9)	

注1：中央の厚みが1、2mmのガラスの上で試験した
 EBP2PODDMA：2-エチル-2-プロピル-1,3-ジプロパンジオール2x-プロポキシレート
 ジメタクリレート
 PPG400DDMA：ポリ(プロピレングリコール-400)ジメタクリレート
 BPA5EODDMA：ビスフェノールA・5-エトキシレートジメタクリレート
 TTP：トリフェニルホスフィン(酸化防止剤)

UV開始系及び熱的開始系を併用することでも同様の結果が得られた。重合過程は、3秒間のUV照射(又はゲル化)による予備重合と、次の空気炉(1時間、120)中での熱重合とからなり、使用した触媒はSPQ社製のTBPEH(tert-ブチルペル(2-エチルエタノエート))である。

組成物2~4は、種々の物性の間に優れた折衷を提供する。すべての場合に、重合して得られた基体の密度は、低い値の参照物質である、PPG社製CR39(登録商標)(1.32)の値よりも非常に低かった。

組成物 B 及び C を重合して得られた物質は、表面作業工程の最中に変形する。実施例 5 ~ 11

下記の表 III に示す組成物を調製し、上記のように重合した。該物質の物性を表 III に掲げる。

表 III

	5	6	7	8	9	10	11
EBP2PODMA	80	60	60	60	60	60	60
D101			30				
PPG400DMA		30			20	20	
SR344				30			
DCPMA							30
CN131	20	10					5
SR368			10	10			5
CD501					20		
CD502						20	

添加物

% CGI1850	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
% UV5411	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
% TPP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

物性

屈折率、 n_D 、25°C	1.504	1.49	1.52	1.49	1.49	1.49	1.49
アッベ数	57	58	55	58	57	57	58
密度 (g/cm ³)	1.09	1.1	1.1	1.09	1.09	1.09	1.08
着色性、TV							
赤、PS 20/10	41.3	44	39	35	40	35	32
Tg (°C)	92	80	88	82	91	92.5	101

官能基が 1 個のモノマー：

・芳香族モノアクリレートオリゴマー、CN131、クレール・バリー (Cray Valley)

官能基が 2 個のモノマー：

・ビスフェノール A ジエトキシレートジメタクリレート、D101、アクゾ (Akzo)

・ポリ (エチレングリコール - 400) ジアクリレート、SR344、サルトマー (Sart

10

20

30

40

50

omer)

・ジシクロペンタジエンジメタクリレート、DCPMA、シン ナカムラ (Shin Nakamura)

官能基が3個のモノマー：

・トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、SR368、サルトマー

・トリメチロールプロパンエトキシレートアクリレート、CD502、サルトマー・トリメチロールプロパンプロポキシレートアクリレート、CD501、サルトマー

比較例D及び参考例2及び実施例12~14

下記の表IVに示す組成物を調製し、上述のように重合した。

得られた重合基体中に、2つの含浸条件、即ち：

(a) 135 で3時間

(b) 140 で6時間

の下で含浸法により、フォトクロミック化合物(トランジッションオプティカル社(Transitions Optical)のT4-Gray処方物)を含浸させた。

比較のため、市販の基体であるCR-407(芳香族アクリルポリマー、 $n_D = 1.55$ 、 $T_g = 88$)も条件(a)下で含浸させた。

含浸した重合基体のフォトクロミック活動性を、温度30 で測定した。

空気にさらしたサーモスタット制御のセル内で、365nm、 $10W/m^2$ 及び53.4kluxのUV放射により、基体を15分間照射した。

脱色は暗闇で行った。

その結果を表Vに掲げる。

表 IV

	比較例D	参考例2	実施例12	実施例13
NPG2PODMA	100	—	—	—
EBP2PODMA	—	100	50	50
PPG400DMA	—	—	10	10
BPA4,8EODMA	—	—	30	30
BPA30EODMA	—	—	9	—
PEG600DMA	—	—	—	9
MBOL	—	—	1	1
開始剤、CGI 1850	0.15	0.15	0.15	0.15
UV吸収剤、UV5411	0.07	0.07	0.07	0.07
屈折率、 n_D	—	—	1.5	1.5
アッペ数	—	—	57	58
T_g (°C)	119	108	90	86

NPG2PODMA：ネオペンチルグリコールジプロポキシレートジメタクリレート

PPG400DMA：ポリ(プロピレングリコール-400)ジメタクリレート

BPA4,8EODMA：ビスフェノールA・4,8-エトキシレートジメタクリレート

BPA30EODMA：ビスフェノールA・30-エトキシレートジメタクリレート

PEG600DMA：ポリ(エチレングリコール-600)ジメタクリレート

10

20

30

40

50

MBOL : メチルブテノール (耐黄変剤)
表 V

	透過性 (%)		脱色時間	
	0分	15分	1/2秒	3/4秒
比較例D (a)	91.2	41.9	122	662
比較例D (b)	90.4	35.9	151	874
参考例12 (a)	90.7	30.9	66	324
参考例12 (b)	90	30.8	65	310
実施例12 (a)	88.3	23.4	34	116
実施例12 (b)	87.6	25.7	35	135
実施例13 (a)	89.2	25.5	56	219
実施例13 (b)	88	24.7	59	300
CR407 (a)	84	26	34	121

10

20

実施例12の組成物のフォトクロミズム性は、基体CR407(登録商標)のフォトクロミズム性と同等又はそれ以上である。

本発明の重合性組成物のその他の重要な点は、該組成物は、オーバーモールド法により、例えばレンズといった光学製品及び眼科用製品の製造に非常に向いていることである。予備成型物の前面上でオーバーモールドすることによりレンズを製造する技術は、特にUS-A-5,531,940号、US-5,372,755号及びUS-5,288,221号明細書中に開示されている。

オーバーモールドによるフォトクロミック製品の製造は、US-5,531,940号明細書中により詳しく記載されている。

30

端的にいうと、このオーバーモールド法は、重合性組成物を、型と、光学品質を持つ有機ガラスからできたレンズ予備成型物の前面との間に設けられた空間内で該光学品質を持つ有機ガラスに向けて注型し、次いでレンズの表面に接着した重合した被膜を形成させるために該注型した組成物を重合させることからなる。レンズ予備成型物を完成させるか又は半完成させることができ、そして予備成型物の被覆された表面を所望により艶消しすることができる。また、予備成型物のレンズの後面にオーバーモールドを施すこともできる。本発明の組成物がオーバーモールドするのにふさわしいものであることを実証するために、種々の有機ガラスで作られた(本発明の組成物から得られる有機ガラスで作られたものも含む)厚さ2mmのレンズ予備成型物の後面と、無機物質で作られた型との間に、本発明の光重合性組成物及び従来技術の光重合性組成物を注型した。これらの注型組成物を、(2つの70mW/cm²の水銀ランプの間で)UV照射を60秒間行うことにより重合させた。得られた製品を続いて型から抜き取り、ハンマーで砕いた。もし、該破片が、層と予備成型物との境界面で接着不良を起こしていなければ、重合層は予備成型物に接着しているものとみなす。下記に組成物を示し、結果を表VIに示す。

40

組成物1(本発明のもの)

EBP2PODMA	50
PPG 400 DMA	19
BPA 4,8 EODMA	30
MBOL	1

50

CGI	1850	0.1
UV	5411	0.07
組成物2 (従来品)		
トリ(プロピレングリコール)ジメタクリレート(TPGDMA)		37.4
PPG 400 DMA		48.5
D 121		14.1
TPP		0.2
CGI	1850	0.10

選ばれた組成物を型の中に注型し、光化学法により3秒間、 $70 \text{ mW} / \text{cm}^2$ のUV下で予備重合を施し、その後、120 で10分間熱重合することにより予備成型レンズを調製した。型から抜き出した後、120 で2時間アニーリングを実施する。

表 VI

レンズ予備成型物		オーバーモールドする組成物	接着性
組成物	後面の艶消し		
2	なし	2	なし
2	あり	2	なし
2	あり	CR39 (ジ(エチレングリコール)ビス(アシルカーボネート))	なし
2	あり	BPAポリエトキシレートDMA	なし
1	なし	2	あり
1	なし	1	あり
1	なし	BPAポリエトキシレートDMA	あり

TPGDMA : トリ(プロピレングリコール)ジメタクリレート

EBP2PODMA : 2-エチル-2-n-ブチル-1,3-プロパンジオールジプロポキシレートジメタクリレート

BPAポリエトキシレートDMA : ビスフェノールAポリエトキシレートジメタクリレート(これらのモノマーを基礎とした重合性組成物はFR-A-2, 699, 541号明細書中に開示されている)

CR39 (登録商標) : PPGインダストリーズ社製のジ(エチレングリコール)ビス(アシルカーボネート)を基礎とした組成物

ポリマー基体の物性を下記に示したようにして測定した。

黄変値を、ASTM標準D 1925-63に従って測定した。

剥離に対するバイヤー抵抗を、ASTM標準F 735-81に従って測定した。

衝撃値を、200mJのエネルギーに相当する、1.27mの高さから16gのボールをレンズに落とすという米国FDA試験(ボールドロップ試験)に従って測定した。

OKは、衝撃後のガラスに傷がないことを示す。

太陽光にさらす試験は、300~400nmの分光領域内の放射線を $24.4 \text{ W} / \text{m}^2$ で放射するサンテストハナウ機器と同様の条件下で、レンズを200時間太陽光にさらし、照射前後の黄変値(YI)を測定することにより行った。YIの違いが1以下であれば、試験は正(OK)とみなす。

着色の測定

10

20

30

40

50

与えられた測定値は、イーストマンコダック社製の赤顔料 " ディスパーズレッド 13 " を分散させた 94 の水性浴中に浸漬することにより着色した、中央の厚みが 2 mm であるガラスの透明値であり、可視領域内で測定したものである。

T_g は、5.2 cm × 1 cm × 2 mm (厚さ) の平らな試験片上で DMA (動力学分析) により測定した。

試験は 3 点曲げで行った。

T_g は下記の割合の最大値に相当する。

E'' (損失弾性率)

E' (貯蔵弾性率)

10

水吸収率試験は、レンズの一片を 50 の炉の中に 12 時間置くことにより行う。続いて、試料の重さを測り (初期質量の測定)、次いで 50 、常圧下の蒸留水の中に 12 時間浸漬する。

12 時間後、試料を取り出し、拭って乾かし、重さを測る (浸漬後の測定)。

水吸収率の値は下記のように与えられる。

(浸漬後の質量 - 初期質量)

$$\text{水吸収率} = \frac{\text{浸漬後の質量} - \text{初期質量}}{\text{初期質量}} \times 100$$

硬さは、厚さ 1.6 mm の平らなレンズに対して、バーゴヴィッツチップを備えたフィッシャーマイクロ硬さテスターによって測定した。

20

特に指摘した場合を除き、一般的に、すべての試験は厚さが 2 mm の試料について行った。

。

フロントページの続き

- (72)発明者 カノ ジャン ポール
フランス国 F 9 4 4 3 0 シャンヌヴィエール シュール マルヌ ルー アリスティッド
ブリアン 17
- (72)発明者 マニユ ジャン フランソワ
オランダ国 NL 1 8 6 2 エイヴィ ベルゲン スパーク ネス 16

審査官 中島 芳人

- (56)参考文献 国際公開第95/011219(WO, A1)
特開平08-020615(JP, A)
特開平08-106001(JP, A)
特開平08-104721(JP, A)
特開平06-256427(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 20/00 ~ 20/40