



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111433250 A

(43)申请公布日 2020.07.17

(21)申请号 201880076577.7

(22)申请日 2018.11.28

(30)优先权数据

17306651.5 2017.11.28 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/082876 2018.11.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/106031 EN 2019.06.06

(71)申请人 依视路国际公司

地址 法国沙朗通勒蓬

(72)发明人 郑海鹏 M·弗里曼

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 刘娜 张振军

(51)Int.Cl.

*C08G 59/24*(2006.01)

*C08G 59/30*(2006.01)

*C08G 59/32*(2006.01)

*C08G 59/36*(2006.01)

*C08G 59/38*(2006.01)

*G02B 1/10*(2015.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

可热固化的混杂环氧官能组合物和由其制备的透明的热固化的耐磨损涂层

(57)摘要

可热固化的混杂环氧官能组合物和由其制备的透明的热固化的耐磨损涂层,发明人, Haipeng Zheng Matthew Freeman, 申请人, 依视路国际有限公司。本发明涉及一种可热固化的组合物,所述组合物包含至少一种包含两个或三个环氧基团的不是可水解聚合的硅化合物的环氧单体(“单体(a)”)、至少一种带有至少一个硅原子的具有至少一个与所述硅原子直接连接的可水解基团和至少一个环氧基团的环氧化合物、至少一种环氧开环催化剂以及至少一种选自二醇单醚的有机溶剂。所述组合物包含按重量计小于10%的单体(a)并且在固化后提供具有改善的硬度特性的涂层。

1. 一种可热固化的组合物,其包含:

(a) 至少一种具有两个或三个环氧基团的环氧单体,其不是具有至少一个与硅原子直接连接的可水解基团的硅化合物,

(b) 至少一种带有至少一个硅原子的环氧化合物,其具有至少一个与所述硅原子直接连接的可水解基团以及至少一个通过碳原子与所述硅原子连接的包含环氧基团的官能团,和/或其水解物,

(c) 至少一种环氧开环催化剂,

(e) 至少一种选自二醇单醚的有机溶剂,并且

单体 (a) 相对于所述组合物的总重量占按重量计小于10%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其进一步包含:

(d) 至少一种包含从4至8个环氧基团的环氧单体,其不是具有至少一个与硅原子直接连接的可水解基团的硅化合物。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,单体 (a) 和 (d) (如果存在) 相对于所述组合物的总重量占按重量计小于10%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,比率:单体 (a) 和 (d) (如果存在) 的干提取物重量/化合物 (b) 的干提取物重量范围为从5/95至40/60。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,所述组合物包含相对于所述组合物中存在的可聚合化合物的总重量按重量计至少50%的化合物 (b)。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其包含相对于所述组合物的总重量按重量计从10%至60%的化合物 (b)。

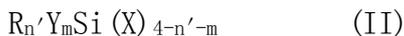
7. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其进一步包含:

(f) 至少一种金属氧化物或准金属氧化物的胶体颗粒。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其进一步包含:

(g) 至少一种吸收性染料,其至少部分地抑制包括在100-380nm波长范围、380-780nm波长范围、和/或780-1400nm波长范围内的至少一个选定波长范围内的光的透射。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,化合物 (b) 是具有下式的化合物:



其中R基团是相同或不同的并且表示通过碳原子连接到硅原子上并且不含有任何环氧基团的单价有机基团,Y基团是相同或不同的并且表示通过碳原子连接到所述硅原子上并且含有至少一个环氧基团的单价有机基团,X基团是相同或不同的并且表示可水解基团或氢原子,m和n'是整数,使得m等于1或2并且n'+m=1或2。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,所述环氧基团选自缩水甘油基团和脂环族环氧基团。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,溶剂 (e) 以相对于所述组合物的总重量范围为按重量计从20%至70%、优选按重量计从30%至60%的量存在。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中,所述组合物包含相对于所述组合物的总重量按重量计从15%至60%的单体 (a)、(d) (如果存在) 和化合物 (b)。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其包含相对于所述组合物的总重量按重量计从2%至9%的单体 (a) 和 (d) (如果存在)。

14. 一种光学制品,其包括具有至少一个主表面的基材,所述主表面带有由根据前述权利要求中任一项所述的可热固化的组合物的热固化产生的涂层。

15. 根据权利要求14所述的光学制品,其进一步被定义为光学镜片、优选眼科镜片。

## 可热固化的混杂环氧官能组合物和由其制备的透明的热固化的耐磨损涂层的

[0001] 本发明涉及可热固化的环氧官能组合物,由其获得的耐磨损和/或耐划伤的基于环氧化物的涂层,以及含有这种涂层的光学制品、特别是眼科镜片。

[0002] 在光学器件领域中,通常用涂层涂覆制品,以便赋予制品各种机械和/或光学特性。因此,经典地,涂层如耐冲击、抗磨损/耐划伤和/或减反射涂层依次在眼科镜片上形成。

[0003] 可能希望赋予光学制品颜色或过滤功能,以便防止或限制有害光透射到视网膜,但这应该在不改变其特性如涂层的耐磨损性、透明性或粘附性的情况下进行。

[0004] 确实,如由人类感知的可见光近似地在范围从380nm波长至780nm的波长的光谱上延伸。此光谱的范围从大约400nm至大约500nm的部分对应于高能量波长,实质上蓝光。

[0005] 许多研究(参见例如Kitchel E.,“The effects of blue light on ocular health[蓝光对眼睛健康的影响]”,Journal of Visual Impairment and Blindness[视力受损与失明期刊],第94卷,第6期,2000年;或Glazer-Hockstein等人,Retina[视网膜],第26卷,第1期,第1-4页,2006年)表明一部分蓝光对人眼健康、并且尤其是对视网膜具有光毒性影响。眼睛光生物学研究表明,过度延长或强烈暴露于蓝光可能导致严重的眼科疾病,如年龄相关性黄斑变性(ARMD)或白内障。因此,推荐限制在潜在有害蓝光下的暴露,尤其是关于具有增加的危险性的波段(420-450nm)。

[0006] 此外,尽可能多地消除紫外光(UV光)对使用者的眼睛的有害影响是必要的。紫外(UV)光是发光光谱的范围从100nm至380nm的部分。在到达地球表面的UV波段中,范围从315nm到380nm的UVA波段、以及范围从280nm到315nm的UVB波段对于视网膜是特别有害的。

[0007] 此外,建议限制眼睛暴露于有害的近红外光(NIR),其覆盖从780nm至1400nm的波长范围。众所周知,急性NIR暴露导致白内障,并且最近的调查示出了强烈的推测:白内障也可能在慢性NIR暴露后引发。

[0008] 为了减轻这种伤害,已经建议借助包括部分地抑制合适波长范围内的光的膜的镜片,通过吸收或通过反射,至少部分地截断UV光、NIR光和/或蓝光光谱的从400nm到460nm的麻烦部分,例如在专利申请W0 2008/024414中。这可以通过将黄色染料掺入光学元件中完成。

[0009] 申请US 2015/008370披露了基于混杂环氧-聚硅氧烷的涂层和地板组合物,其在固化后展现出改善的挠性、以及优异的耐气候性和耐腐蚀性。它们通过组合聚硅氧烷、环氧树脂材料和固化体系来制备。

[0010] W0 2018/095680披露了一种可热固化的组合物,所述组合物包含按重量计10%-50%的包含两个或三个环氧基团的、不是可水解聚合的硅化合物的环氧单体,至少一种带有至少一个硅原子的具有至少一个与所述硅原子直接连接的可水解基团和至少一个环氧基团的环氧化合物,以及至少一种环氧开环催化剂。所述组合物包含相对于所述组合物中存在的可聚合化合物的总重量按重量计至少50%的具有至少一个环氧基团的化合物,并且提供了在固化后具有有限的耐磨损性和/或耐划伤性的涂层。为了获得具有高硬度的光学制品,应额外沉积硬涂层,这具有额外成本。

[0011] 在涂层中掺入能够截断特定波长范围的光学过滤染料可能证明是困难的,因为必须调整光学涂层组合物的配方。由于染料的溶解度差,尤其难以获得没有雾度的透明涂层,并且为了溶解染料而调整配方可能改变涂层的特性。

[0012] 另一个问题是用于制造具有光学过滤能力的光学制品的大多数吸收性染料,并且特别是来自如花、香豆素、卟啉和吡啶的家族的黄色染料,当暴露于UV射线和/或阳光时示出光稳定性问题。

[0013] 此外,为了避免仅在原位涂覆的过程,需要一种在下列条件中的至少一种或多种下稳定持续数周以及可以通过浸涂或旋涂被常规施用的涂层组合物:当在低温(如冷冻机中的 $-18^{\circ}\text{C}$ )或特定温度如 $4^{\circ}\text{C}$ (在冰箱中)下储存时,当在 $5^{\circ}\text{C}$ - $10^{\circ}\text{C}$ 的温度范围(如温度受控的涂覆槽)储存时和/或当在环境温度下储存时。

[0014] 鉴于上述内容,对能够至少部分地阻挡在光谱的选定波长范围内的光的透射而不影响其他涂层的性能特性的光学制品存在需求。

[0015] 最终的固化涂层应该像通常的硬涂层一样是耐划伤且耐磨损的、透明的、与基材或额外的层相容并且粘附于其上,并且展现出总体性能,如改善的美学外观(低雾度)、高的光过滤效率以及低的光降解。

[0016] 用于制造这种制品的方法应是简单的、易于实施、可再现的并且涉及优化的固化顺序。

[0017] 已经出乎意料地发现,通过将环氧硅烷、有限量的多官能含非硅的环氧单体和增强染料在涂层组合物中的溶解度的特定化合物掺入涂层组合物中,可能获得溶胶-凝胶涂层组合物,其具有长期稳定性以及提供具有以上提及的涂层性能、特别是高硬度和任选地过滤功能的涂层的能力。因此,此涂层可以被用作单层硬涂层。

[0018] 为了解决本发明的需要并且补救现有技术的所述缺点,本申请人提供了一种可热固化的组合物,所述组合物包含:

[0019] (a) 至少一种具有两个或三个环氧基团的环氧单体,其不是具有至少一个与硅原子直接连接的可水解基团的硅化合物,单体(a)相对于所述组合物的总重量占按重量计小于10%,

[0020] (b) 至少一种带有至少一个硅原子的环氧化合物,其具有至少一个与所述硅原子直接连接的可水解基团以及至少一个通过碳原子与所述硅原子连接的包含环氧基团的官能团,和/或其水解物,

[0021] (c) 至少一种环氧开环催化剂,以及

[0022] (e) 至少一种选自二醇单醚的有机溶剂。

### 具体实施方式

[0023] 如本文中使用的,当制品在其表面上包含一个或多个层或涂层时,“将层或涂层沉积在制品上”意指将层或涂层沉积在制品外涂层(即距基材最远的涂层)的未覆盖(暴露的)表面上。

[0024] 如本文中使用的,位于基材/涂层“上”或已经沉积于基材/涂层“上”的涂层被定义为这样的涂层:所述涂层(i)安置于基材/涂层上方,(ii)不必与基材/涂层接触,也就是说,可以在基材/涂层与相关的涂层之间插入一个或多个中间涂层(然而,它优选接触所述基

材/涂层),并且(iii)不必完全地覆盖基材/涂层。当“涂层1被称为位于涂层2之下”时,应理解的是,涂层2比涂层1距基材更远。

[0025] 根据本发明的光学制品优选地是透明光学制品,尤其是光学镜片或镜片坯件,更优选地是眼科镜片或镜片坯件。

[0026] 术语“眼科镜片”用于意指适配于眼镜架以保护眼睛和/或矫正视力的镜片。所述镜片可以选自无焦点镜片、单焦点镜片、双焦点镜片、三焦点镜片以及渐进式镜片。尽管眼科光学器件是本发明优选的领域,但是将理解的是,本发明可以应用于过滤特定波长可能是有利的其他类型的光学元件,例如像用于光学仪器的镜片,防护眼镜,特别地用于摄影、天文学或汽车工业的滤光器,光学瞄准镜片,眼睛护目镜,照明系统的光学器件,屏幕,装配玻璃等。

[0027] 如果光学制品是光学镜片,则它可以在其前主表面、后主侧面、或两面上涂覆有本发明的涂层。如本文中使用的,基材的后面旨在意指当使用所述制品时离配戴者的眼睛最近的面。所述面通常是凹面。相反,基材的前面是当使用所述制品时离佩戴者的眼睛最远的面。所述面通常是凸面。所述光学制品还可以是平光制品。

[0028] 在本发明的意义上,基材应理解为意指未涂覆的基材并且通常具有两个主面。基材特别地可以是具有光学制品(例如注定安装在眼镜上的眼科镜片)的形状的透明材料。在此上下文中,术语“基材”被理解为意指光学镜片以及更特别地眼科镜片的基础构成材料。此种材料充当用于一个或多个功能性涂层或层的堆叠体的支撑物。

[0029] 在至少一个主面上涂覆有根据本发明的涂层的光学制品的基材可以是矿物或有机玻璃,例如由热塑性塑料或热固性塑料制成的有机玻璃,通常选自在眼科工业中使用的眼科等级的透明材料。

[0030] 作为尤其优选种类的基材材料,要提及的是聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚对苯二甲酸乙二酯和聚碳酸酯的共聚物、聚烯烃如聚降冰片烯、由亚烷基二醇双烯丙基碳酸酯的聚合或(共)聚合产生的树脂如二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)的聚合物和共聚物(例如由PPG工业公司(PPG Industries company)以商品名CR-39<sup>®</sup>销售的。所销售的通过二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)的聚合获得的镜片被称为来自依视路公司(ESSILOR)的ORMA<sup>®</sup>镜片)、聚碳酸酯如衍生自双酚A的那些、(甲基)丙烯酸或硫代(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、尿烷和硫代尿烷聚合物和共聚物、环氧聚合物和共聚物、环硫化物聚合物和共聚物。

[0031] 在沉积涂层之前,通常使基材表面经受物理或化学表面活化和清洁处理,以便改善待沉积层的粘附性,如在W0 2013/013929中披露的。

[0032] 所述光学制品包括具有至少一个主表面的基材,所述主表面带有由根据本发明的可热固化的硬涂层组合物的热固化产生的涂层。所述涂层是环氧涂层,由均包含至少一个环氧基团的化合物(a)、(b)以及任选的(d)的聚合产生。在本发明中,通过使用根据本发明的不含反应性硅原子的环氧化合物(a)和任选的(d),连同有机硅烷(b)将产生含有混杂环氧共聚物的涂层。

[0033] 根据本发明的环氧化合物是环醚并且优选是环氧化物(环氧乙烷)。如本文中使用的,术语环氧化物表示含有饱和三元环醚的环氧化合物的子类。化合物(a)、(b)和(d)的环

氧基团优选选自缩水甘油基团和脂环族环氧基团、更优选选自烷基缩水甘油醚基团和脂环族环氧基团。

[0034] 在本专利申请中,术语“烷基”意指优选含有从1至25个碳原子的直链或支链的、饱和或不饱和的单价烃基基团。术语烷基包括优选含有从1至8个碳原子、更优选从1至6个碳原子的非环状基团,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基和正己基,优选含有从3至7个碳原子的脂环族基团和环烷基,优选含有从4至8个碳原子的环烷基甲基。

[0035] 在实施例中,烷基经由 $sp^3$ 碳原子连接并且可以被一个或多个芳基取代和/或可以包含一个或多个杂原子如N、S、O或卤素。可以提及的实例包括芳烷基如三苯甲基(-CPh<sub>3</sub>)、苄基或4-甲氧基苄基、烷氧基烷基,尤其是二烷氧基甲基如二乙氧基甲基或二甲氧基甲基,CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>R<sup>11</sup>基团,其中R<sup>11</sup>表示任选取代的烷基或芳基。

[0036] 术语“环烷基”还包括“杂环烷基”基团,即其中一个或多个环中的一个或多个碳原子已经被杂原子如氮、氧、磷或硫替代的非芳香族单环或多环。杂环烷基优选包含1至4个内环杂原子。杂环烷基可以是含有一个或多个非芳香环的结构。

[0037] 术语“脂环族”表示饱和或不饱和的但非芳香族的碳环基团,其包含一个或几个任选稠环,可任选地被以上对于芳基所引用的基团中的一个或多个取代。术语“脂环族”还包括“杂脂环族”基团,即其中一个或多个环中的一个或多个碳原子已经被杂原子如氮、氧、磷或硫替代的非芳香族单环或多环。脂环族基团优选为环烷基。

[0038] 术语“芳基”表示仅包含一个环(例如苯基)或几个任选稠合的环(例如萘基或三联苯基)的芳香族碳环基团,其可以任选地被一个或多个基团取代,所述一个或多个基团如但不限于烷基(例如甲基)、羟烷基、氨基烷基、羟基、硫醇、氨基、卤素(氟、溴、碘或氯)、硝基、烷硫基、烷氧基(例如甲氧基)、芳氧基、单烷基氨基、二烷基氨基、酰基、羧基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、羟基磺酰基、烷氧基磺酰基、芳氧基磺酰基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、氰基、三氟甲基、四唑基、氨基甲酰基、烷基氨基甲酰基或二烷基氨基甲酰基。可替代地,芳环的两个相邻位可以被亚甲基二氧基或亚乙基二氧基取代。

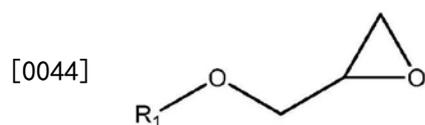
[0039] 术语“芳基”还包括“杂芳基”基团,即其中一个或多个芳环中的一个或多个碳原子已经被杂原子如氮、氧、磷或硫替代的芳环。

[0040] 根据本发明的化合物(a)是每分子具有两个或三个环氧基团的二官能或三官能环氧单体,其不是具有至少一个与硅原子直接连接的可水解基团的硅化合物。在本申请中,Si-O-Si基团被认为不是可水解基团。在一个实施例中,化合物(a)不包含任何硅原子。在本申请中,低聚物被认为是单体。

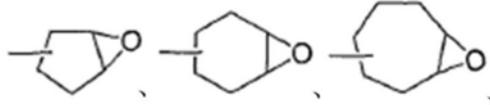
[0041] 更优选地,根据本发明的化合物(a)不含有除了所述一个或多个环氧基团之外的其他反应性官能团,所述其他反应性官能团能够与组合物中存在的其他可聚合官能团反应并且将与涂层的聚合物基质连接。换言之,优选的环氧化合物是“纯”环氧化合物。

[0042] 化合物(a)优选包含两个或三个缩水甘油醚基团和/或脂环族环氧基团。缩水甘油醚基团优选为烷基缩水甘油醚基团。

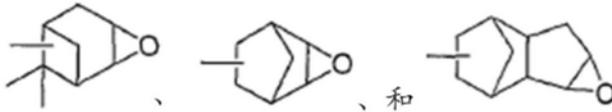
[0043] 缩水甘油醚是合成化合物,其特征在于以下基团,其中R<sub>1</sub>表示单价基团:



[0045] 优选的脂环族环氧基团在下面示出,其中这些结构中的氢原子可以被一个或多个取代基取代,这些取代基如以上作为芳基取代基所引用的那些:



[0046]



[0047] 在一个实施例中,化合物(a)包含 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)烷基如 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)甲基和 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基。

[0048] 化合物(a)可以选自由以下各项组成的组:三羟甲基乙烷三缩水甘油醚、三羟甲基甲烷三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(来自CVC热固性特种材料部(CVC thermoset Specialties)的Erisys™ GE-30)、三羟苯基甲烷三缩水甘油醚、三苯酚三缩水甘油醚、四羟苯基乙烷三缩水甘油醚、四羟苯基乙烷的四缩水甘油醚、对氨基苯酚三缩水甘油醚、1,2,6-己三醇三缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、二甘油三缩水甘油醚、甘油乙氧基化物三缩水甘油醚、蓖麻油三缩水甘油醚、丙氧基化甘油三缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、环己烷二甲醇二缩水甘油醚、二丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、二溴新戊二醇二缩水甘油醚、氢化双酚A二缩水甘油醚(来自CVC特种化学品公司(CVC Specialty Chemicals)的Epalloy®5000)、3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯(来自UCB化学品公司(UCB Chemicals)的Uvacure®1500、来自联合碳化物公司(Union Carbide)的CyraCure®UVR-6110和UVR®6105)、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯(来自陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的UVR-6128)、柠檬烯二环氧化物(6-甲基-3-(2-甲基环氧乙烷-2-基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷,来自大赛璐化学工业有限公司(Daicel Chemical Industries Ltd.)的Celloxide 3000)、1,3-双[2-(3,4-环氧环己基)乙基]四甲基二硅氧烷(来自Gelest公司的SIB1092.0,式Xr)、双酚A二缩水甘油醚树脂(n通常是范围从0至25,来自壳牌化学公司(Shell Chemical)的Epon 828,式Xb)、六氢化邻苯二甲酸酐二缩水甘油醚(来自汽巴公司(Ciba)的CY®184)以及其具有式Xn和Xo的衍生物、及其混合物。还可以使用来自CVC特种化学品公司的Epalloy®5001,它是通过增加环氧官能度(双组分混合物,官能度=2.4)的Epalloy®5000的更快固化型式。

[0049] 在本发明的一个实施例中,所述组合物进一步包含至少一种化合物(d),所述化合物是包含从4至8个环氧基团(优选4至6个)的多官能环氧单体,所述多官能环氧单体不是具有至少一个与硅原子直接连接的可水解基团的硅化合物。在一个实施例中,化合物(d)不包含任何硅原子。

[0050] 化合物(a)提供在最终后固化后具有比高度官能化的化合物(d)更低的交联密度的涂层。因此,化合物(d)的存在可以改善基质的机械特性,如耐磨损性和/或耐划伤性。

[0051] 更优选地,根据本发明的化合物(d)不含有除了所述一个或多个环氧基团之外的其他反应性官能团,所述其他反应性官能团能够与组合物中存在的其他可聚合官能团反应

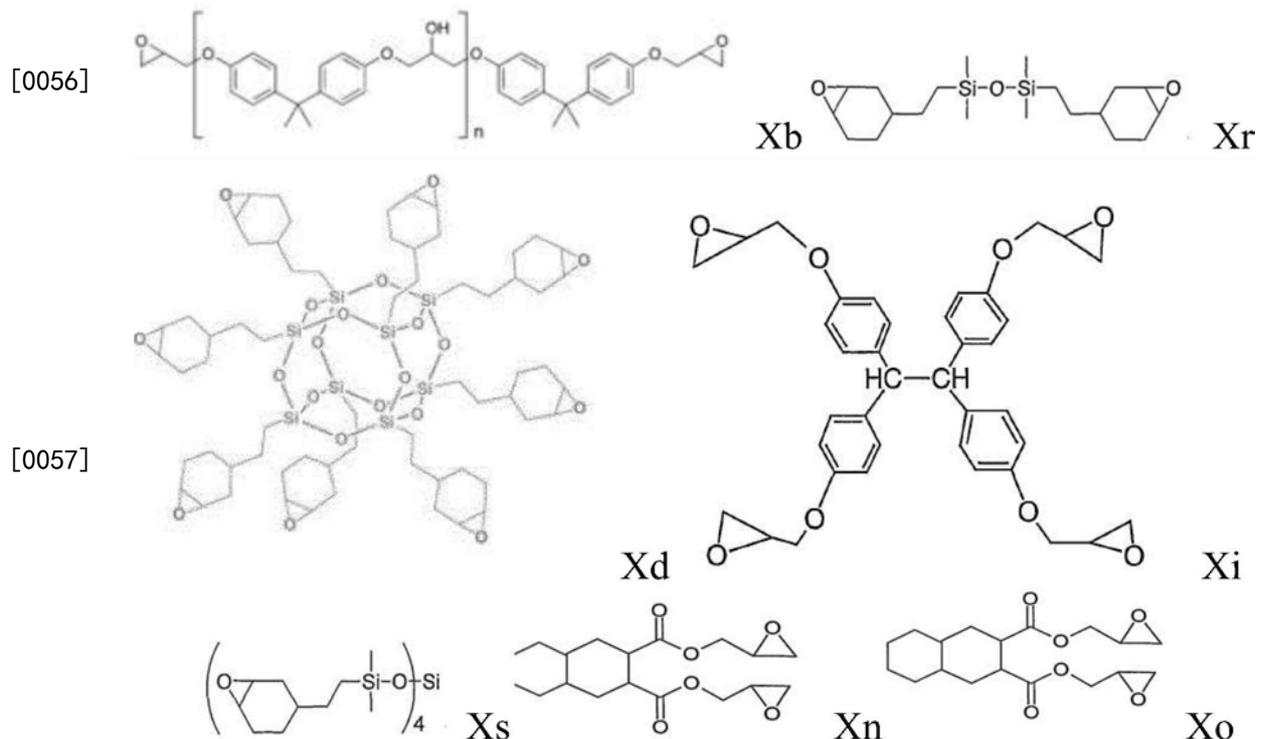
并且将与涂层的聚合物基质连接。换言之，优选的环氧化合物是“纯”环氧化合物。

[0052] 化合物 (d) 优选包含4至8个缩水甘油醚基团和/或脂环族环氧基团。缩水甘油醚基团优选为烷基缩水甘油醚基团。

[0053] 优选的脂环族环氧基团与对于化合物 (a) 示出的那些相同。在一个实施例中，化合物 (d) 包含 $\beta$ -(3,4-环氧环己基) 烷基如 $\beta$ -(3,4-环氧环己基) 甲基和 $\beta$ -(3,4-环氧环己基) 乙基。

[0054] 化合物 (d) 可以选自由以下各项组成的组：二甘油四缩水甘油醚、季戊四醇四缩水甘油醚、山梨糖醇多缩水甘油醚 (来自CVC热固性特种材料部的Erisys™ GE-60)、1,1,1-三-(对羟苯基) 乙烷三缩水甘油醚 (来自CVC特种化学品公司的EPALLOY®9000)、1,1,1-三-(对羟苯基) 甲烷三缩水甘油醚 (来自汽巴公司的Tactix 742)、四(4-羟苯基) 乙烷四缩水甘油醚 (来自壳牌化学公司的Epon 1031, 式Xi)、环氧环己基POSS®Cage Mixture (来自Hybrid Plastics公司的EP0408, 具有8个环氧基团, 式Xd)、具有式Xs的2-(3,4-环氧环己基) 乙基化合物 (从Gelest公司可获得)、及其混合物。

[0055] 对应于上述段落中引用的式的化合物在下面表示：



[0058] 所述组合物必须包含相对于所述组合物的总重量按重量计小于10%，优选按重量计小于9%、更优选小于8%、甚至更优选小于7%或6%或更小的单体 (a)。

[0059] 在一个实施例中，所述组合物包含相对于所述组合物的总重量按重量计小于10%、优选按重量计小于9%、更优选小于8%、甚至更优选小于7%或6%或更小的单体 (a) 和 (d) (如果存在)。

[0060] 已经出乎意料地发现，限制所述组合物中的化合物 (a) 和 (d) (如果存在) 的量导致耐磨损和耐划伤特性二者的显著提高。

[0061] 所述组合物优选包含相对于所述组合物的总重量按重量计从2%至9%、更优选从3%至8%、甚至更优选从4%至7.5%的化合物 (a) 和 (d) (如果存在)。在一个实施例中，这些

范围通过化合物 (a) 的重量来满足。

[0062] 当化合物 (d) 存在时,它们优选占所述组合物重量的从0.1%至3%,优选按重量计从0.2%至1%、更优选从0.3%至0.8%。

[0063] 可热固化的组合物包含至少一种化合物 (b),所述化合物是带有至少一个硅原子、具有至少一个与所述硅原子直接连接的可水解基团以及至少一个通过碳原子与所述硅原子连接的包含环氧基团的官能团的环氧化合物,和/或其水解物。化合物 (b) 优选具有从2至6个、更优选2或3个在水解下产生硅烷醇基团的官能团。所述化合物被认为是有机化合物,并且优选具有式 (II):



[0065] 其中R基团是相同或不同的并且表示通过碳原子连接到硅原子上并且不含有任何环氧基团的单价有机基团,Y基团是相同或不同的并且表示通过碳原子连接到所述硅原子上并且含有至少一个环氧基团的单价有机基团,X基团是相同或不同的并且表示可水解基团或氢原子,m和n'是整数,使得m等于1或2并且n'+m=1或2。

[0066] 整数n和m定义化合物II的三个基团:具有式RYSi(X)<sub>2</sub>的化合物、具有式Y<sub>2</sub>Si(X)<sub>2</sub>的化合物、以及具有式YSi(X)<sub>3</sub>的化合物。在这些化合物之中,具有式YSi(X)<sub>3</sub>的环氧硅烷是优选的。

[0067] 通过Si-C键连接到硅原子上的单价R基团是有机基团。这些基团不受限制地可以是饱和或不饱和的烃基、优选C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>基团并且更好地是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>基团,例如烷基、优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基如甲基或乙基,氨基烷基,烯基如乙烯基,C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>芳基,例如任选取代的苯基、特别是被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基取代的苯基,苄基,(甲基)丙烯酰氧基烷基。

[0068] 最优的R基团是烷基,特别是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、并且理想地是甲基。

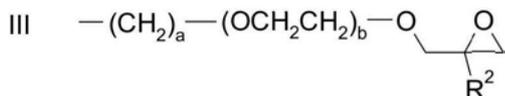
[0069] 所述X基团在水解时产生OH基团。值得注意的是SiOH键可以初始存在于具有式II的化合物中,这些化合物在此种情况下被认为是水解物。水解物还包括硅氧烷盐。

[0070] 这些X基团可以独立地并且不受限制地表示烷氧基-O-R<sup>1</sup>,其中R<sup>1</sup>优选表示直链或支链的烷基或烷氧基烷基,优选C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;酰氧基-O-C(O)R<sup>3</sup>,其中R<sup>3</sup>优选表示烷基、优选C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、并且更优选甲基或乙基;卤素基团如Cl和Br;被一个或两个官能团如烷基或硅烷基任选取代的氨基,例如NHSiMe<sub>3</sub>基团;亚烷氧基如异丙烯氧基。羟基被认为是可水解基团。

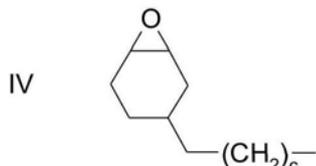
[0071] 最优的环氧硅烷是其中在式II中,n'=0,m=1并且X是C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷氧基、优选OCH<sub>3</sub>的那些。

[0072] 通过Si-C键连接到硅原子上的单价Y基团是有机基团,因为它们含有至少一个环氧基团、优选一个环氧基团。环氧基团意指一组原子,其中氧原子直接连接到包含在含碳链或含环碳体系中的两个相邻的碳原子或非相邻的碳原子上。在环氧基团之中,环氧乙烷官能团是优选的,即饱和的三元环醚基团。

[0073] 优选的Y基团是具有式III和IV的基团:



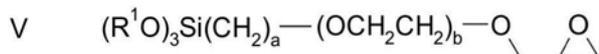
[0074]



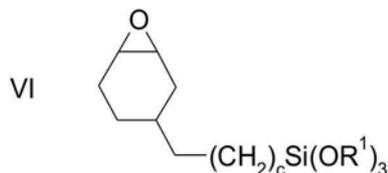
[0075] 其中 $\text{R}^2$ 是烷基、优选甲基,或氢原子,理想地是氢原子, $a$ 和 $c$ 是在范围从1至6的整数,并且 $b$ 是0、1或2。

[0076] 优选的具有式III的基团是 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基( $\text{R}^2=\text{H}$ , $a=3$ , $b=0$ )并且优选的具有式IV的(3,4-环氧环己基)烷基是 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基( $c=1$ )。还可以使用 $\gamma$ -缩水甘油氧基乙氧基丙基( $\text{R}^2=\text{H}$ , $a=3$ , $b=1$ )。

[0077] 优选的具有式II的环氧硅烷是环氧烷氧基硅烷,并且最优选的是具有一个Y基团和三个烷氧基X基团的那些。特别优选的环氧三烷氧基硅烷是具有式V和VI的那些:



[0078]



[0079] 其中 $\text{R}^1$ 是具有1至6个碳原子的烷基、优选甲基或乙基,并且 $a$ 、 $b$ 和 $c$ 是如上所定义的。

[0080] 这类环氧硅烷的实例包括但不限于 $\gamma$ -缩水甘油氧基甲基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基甲基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基甲基三丙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基乙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基乙基三丙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三丙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷。其他有用的环氧三烷氧基硅烷在专利US 4,294,950、US 4,211,823、US 5,015,523、EP 0614957、US 2009/0311518、US 2011/0058142(具有式I、VII和VIII的化合物)和WO 94/10230中描述。在那些硅烷之中, $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)是优选的。

[0081] 根据本发明的一个方面,可水解聚合的化合物(b)通常在混合到所述组合物的其他组分之前水解。可以如本领域中已知的通过在水存在下使用酸性催化剂(如盐酸、乙酸...)进行水解。

[0082] 所述组合物优选包含相对于所述组合物的总重量按重量计从10%至60%、更优选按重量计从15%至50%、甚至更优选从20%至40%或从25%至38%的化合物(b)。

[0083] 在一个实施例中,所述组合物包含相对于所述组合物中存在的可聚合化合物的总重量按重量计至少50%、更优选至少60%、至少65%或至少70%、甚至更优选至少75%的化合物(b)。

[0084] 尽管环氧硅烷通常处于水解形式,但将环氧硅烷的量常规地定义为在其水解之前的初始前体的重量。烷氧基的水解释放出相关的醇,以形成将自发缩合的硅烷醇基团。优选

地,烷氧基硅烷与化学计算量的水反应以水解可水解基团、典型地烷氧基。

[0085] 在本发明的一些方面,所述组合物包含相对于所述组合物的总重量按重量计15%至60%、更优选按重量计从20%至55%的化合物(a)、(d)(如果存在)和(b)。那些环氧化合物的干提取物重量优选占所述组合物的干提取物重量的至少50%,优选所述组合物的干提取物重量的至少60%、至少70%、至少80%、至少85%、至少90%、至少92%或至少95%。

[0086] 化合物(a)和(d)(如果存在)的干提取物重量优选占所述组合物的干提取物重量的8%至60%,更优选相对于所述组合物的干提取物重量的9%至50%、甚至更优选10%至40%或10%至35%。在一个实施例中,这些范围通过化合物(a)的干提取物重量来满足。这些量的化合物(a)和以较小程度的(d)是优选的,以保证掺入所述组合物中的染料的溶解度以及良好的耐磨损性和/或耐划伤性。

[0087] 实际上,诸位发明人已经发现组合物中需要化合物(a)为可以掺入其中的染料提供良好的溶解度,为涂层溶液提供更长的保质期(储存稳定性),并且为所得制品实现更好的美学特性(如低雾度)。

[0088] 在一个实施例中,化合物(a)和(d)(如果存在)的干提取物重量优选占所述组合物的干提取物重量的小于30%、更优选相对于所述组合物的干提取物重量的小于25%。在一个实施例中,这些范围通过化合物(a)的干提取物重量来满足。

[0089] 在实施例中,所述组合物是使得比率:单体(a)和(d)(如果存在)的干提取物重量/化合物(b)的干提取物重量范围为从5/95至40/60、更优选从8/92至50/50。

[0090] 在另一个实施例中,所述组合物是使得重量比:单体(a)/单体(d)范围为从100/0至75/25、更优选从100/0至85/15、甚至更优选从95/5至90/10。

[0091] 还可能向所述组合物中添加低量的不是根据本发明的环氧化合物(a)、(b)或(d)的额外的可聚合环氧化合物,所述低量典型地为相对于所述组合物的总重量按重量计小于20%、更优选按重量计小于15%。此量可以是按重量计小于10%或小于5%并且甚至0%。它们的干提取物重量优选占所述组合物的干提取物重量的小于30%、更优选小于20%、15%、10%、5%。此量还可以是0%。这类化合物的实例是单氧杂环丁烷化合物如3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷,可以添加其以改善涂层在90°C-140°C下后固化后对通过10%wt.氢氧化钠溶液除去的耐受性。

[0092] 可热固化的组合物包含相对于所述组合物中存在的可聚合化合物(或环氧化合物)的总重量按重量计至少50%、优选至少60%、更优选至少75%、80%、85%、90%、95%或100%的具有至少一个环氧基团的化合物(优选化合物(a)、(b)和(d),当存在时)。应当注意,不认为至少一种金属氧化物或准金属氧化物的胶体颗粒是可聚合的化合物。

[0093] 根据本发明的可热固化的组合物优选包含相对于所述组合物的总重量按重量计小于25%、更优选按重量计小于20%的丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体、并且更优选含非环氧基的单体。此量可以是按重量计小于10%或小于5%并且甚至0%。换言之,在实施例中,所述组合物不含任何非环氧官能单体。

[0094] 丙烯酸和/或甲基丙烯酸单体的干提取物重量优选占所述组合物的干提取物重量的小于30%、更优选小于25%、20%、10%、5%。此量还可以是0%。这些量还优选适用于含非环氧基的单体。

[0095] 干提取物重量可以计算为理论干提取物重量,如在US 2012/0295084或EP 614957

中所披露的。

[0096] 干提取物重量还可以通过实验获得。化合物或组合物的干提取物是在烘箱中在100℃至110℃下完全除去一种或多种挥发性溶剂后化合物或组合物的总重量。干提取物还称为固体含量,非挥发性材料的重量百分比或%NVM。测定固体的传统程序在烘箱中在105℃至110℃要花费60min,并且需要对样品盘和样品进行预先称量和后称量(ASTM标准编号:D2369和D2926-80)。使用从赛多利斯公司(Sartorius)购买的商业Mark 3固体分析仪或从CEM公司购买的SMART Turbo™的新程序仅花费2至10分钟,这取决于材料的挥发性/水分含量和粘度。

[0097] 本发明的组合物有利地进一步含有少量、优选基于组合物的总重量按重量计从0.005%至1%、更优选从0.02%至0.5%、还更优选从0.025%至0.3%的至少一种表面活性化合物(表面活性剂)。表面活性剂对于基材的良好湿润是重要的,从而产生最终涂层的令人满意的外观。所述表面活性剂可以包括例如聚(亚烷基二醇)改性的聚二甲基硅氧烷或聚七甲基硅氧烷或氟碳改性的聚硅氧烷。优选的表面活性剂是氟化表面活性剂,如来自3M公司的Novoc<sup>®</sup>FC-4434(包含氟代脂族聚合酯的非离子表面活性剂)、Unidyne™ NS-9013和来自汽巴公司的EFKA<sup>®</sup>3034(氟碳改性的聚硅氧烷)。

[0098] 在环氧开环催化剂(化合物(c))的存在下,使组合物的环氧化合物经受缩聚和/或交联反应。发现能够在足够低的温度(优选≤110℃、更优选≤100℃)下固化环氧组合物,不损坏下面的基材或对其他涂层或涂层组分造成不利影响的优选的催化剂包括设计用于环醚基团的开环聚合的(强)酸催化剂、金属阴离子的铵盐和铝基化合物。

[0099] 为了获得储存稳定的可热固化的组合物,催化剂不应在室温下催化环氧开环,以防止在储存期间或在生产过程中随着时间的推移涂层组合物中预聚物的过早聚合或形成,从而延长其适用期和保质期且性能不随时间变化。在此方面,催化剂优选是封端催化剂或潜伏性催化剂(如缓冲酸催化剂),优选封端催化剂,因为潜伏性催化剂仍可在环境温度下反应并导致组合物随时间轻微变化。封端催化剂直到达到它们各自的去封端温度才会反应。优选的催化剂在环境温度(20℃)下是无活性的,并且仅在加热(总体上至70℃-80℃或更高)时活化以催化环氧开环。

[0100] 示例性封端催化剂或潜伏性催化剂基于三氟甲烷磺酸(三氟利克酸(triflic acid))、二壬基萘磺酸、二壬基萘二磺酸(DNNSA)、以及六氟化碲铵(路易斯酸),并且从King工业公司(King Industries)可获得,例如Nacure<sup>®</sup>Super A233(三氟甲烷磺酸的二乙胺盐)、Nacure<sup>®</sup>155(基于DNNSA的封端酸催化剂)、Nacure<sup>®</sup>Super XC-7231(现在以名称K-Pure<sup>®</sup>CXC 1612出售,封端六氟化碲铵催化剂)、以及Nacure<sup>®</sup>Super XC-A218(25%固体)(现在以名称K-Pure<sup>®</sup>CXC-1613出售),三氟利克酸(路易斯酸)的金属盐,经缓冲以减少其在环境温度下的反应性),后者是优选的催化剂之一。其他有用的催化剂包括羧酸酐如六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、或路易斯酸催化剂,包括BF<sub>3</sub>和BCl<sub>3</sub>胺络合物。

[0101] 在另一个实施例中,催化剂(c)选自铝螯合物、铝酰化物和铝醇化物。当使用那些铝化合物时,所述组合物优选不含有其他环氧开环催化剂,如酸催化剂或金属阴离子的铵盐。铝基催化剂在比上述其他催化剂更低的温度下和更短的时间内固化本发明的组合物

(预固化和后固化)。

[0102] 铝酰化物和铝醇化物具有优选的通式 $Al(OC(O)R)_n(OR')_{3-n}$ 和 $Al(OSiR''_3)_n(OR')_{3-n}$ ,其中R和R'是含有从1至10个碳原子的直链或支链的烷基,R''是含有从1至10个碳原子的直链或支链的烷基、苯基部分、具有式 $OC(O)R$ 的酰化物部分,其中R正如上文所定义的,并且n是从1至3的整数。优选地,R'是异丙基或乙基,R和R''是甲基。

[0103] 铝螯合物可以通过使铝醇化物或酰化物与不含氮或硫、包含氧作为配位原子的螯合剂(例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯)反应来形成。它们可以选自记为 $Al(AcAc)_3$ 的乙酰丙酮化铝、乙基单(乙酰乙酸酯)双乙酰丙酮酸铝、乙基双(乙酰乙酸酯)单乙酰丙酮酸铝、二正丁氧基铝乙基单(乙酰乙酸酯)和二异丙氧基铝乙基单(乙酰乙酸酯)。这类化合物的其他实例在专利EP 0614957中给出。当环氧开环催化剂是铝螯合物时,涂层组合物优选包含有机溶剂,所述有机溶剂在大气压下的沸点温度在从70°C至140°C的范围内,例如乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、甲基乙基酮或四氢吡喃。

[0104] 催化剂的使用量的范围通常为基于所述组合物的重量按重量计从0.01%-5%、优选按重量计从0.1%至3.5%、更优选按重量计从0.2%至3%。

[0105] 根据本发明的组合物总体上含有按重量计15%-60%、优选从20%至45%的固体(相对于组合物的重量的干提取物重量)。

[0106] 根据本发明的涂层组合物进一步含有至少一种选自二醇单醚的有机溶剂(化合物(e))。二醇单醚溶剂总体上展现出低表面张力并且优选选自亚烷基二醇C1-4烷基单醚、更优选选自乙二醇C1-4烷基单醚、丙二醇C1-4烷基单醚、二乙二醇C1-4烷基单醚、三乙二醇C1-4烷基单醚、丙二醇C1-4烷基单醚、二丙二醇C1-4烷基单醚、三乙二醇C1-4烷基单醚、以及三丙二醇C1-4烷基单醚。最优的二醇单醚是丙二醇甲醚。这种化合物是由陶氏化学公司以名称Dowanol **PM**<sup>®</sup>作为1-甲氧基-2-丙醇(主要异构体)和2-甲氧基-1-丙醇的混合物商售的。

[0107] 在一个实施例中,溶剂(e)以相对于所述组合物的总重量范围为按重量计从20%至70%、优选按重量计从25%至65%、30%至60%或40%至60%的量存在。

[0108] 化合物(e)优选占所述组合物中存在的溶剂的总量按重量计至少35%、优选至少40%、至少55%并且至少70%。低量化合物(e)可能不能令人满意地溶解通常是疏水性化合物的染料。

[0109] 诸位发明人已经发现组合物中需要化合物(e)为可以掺入其中的染料提供良好的溶解度,为涂层溶液提供更长的保质期,并且为所得制品实现更好的美学特性(如低雾度)。由于染料在现有的溶胶-凝胶组合物中的高溶解度,可以实现高水平的光保护。

[0110] 可以使用额外的溶剂,如烷醇(甲醇、乙醇、丙醇...)、酮、碳酸丙烯酯或水。可用作化合物(b)的酸性催化剂的盐酸算作溶剂。

[0111] 溶剂的总量取决于所使用的树脂、光学制品的类型和涂覆过程。溶剂的目的是实现良好的表面润湿和特定的涂层粘度范围,所述特定的涂层粘度范围由用于实现特定涂层厚度范围的涂覆设备决定。溶剂典型地占组合物重量的从20%至75%、优选从35%至70%、更优选从45%至65%。

[0112] 在本发明的一个实施例中,所述组合物包含相对于所述组合物的总重量按重量计从20%至50%的单体(a)、(d)(如果存在)和化合物(b),以及相对于所述组合物的总重量按

重量计从25%至60%的至少一种选自二醇单醚的有机溶剂(e)。

[0113] 所述组合物还可包含至少一种具有式 $M(Z)_y$ 的化合物或其水解物,其中M表示金属或准金属,优选Si,Z基团相同或不同,是可水解基团,并且y等于或大于4,是金属或准金属M的化合价。这类化合物在US 2011/0058142中详细地描述。优选的化合物是具有式 $Si(Z)_4$ 的化合物,其中Z基团相同或不同,是可水解基团,如四乙氧基硅烷。

[0114] 根据本发明,所述涂层组合物可以包含至少一种吸收性染料作为化合物(g),其至少部分地抑制包括在100-380nm波长范围(UV范围)、380-780nm波长范围(可见光范围)和/或780-1400nm波长范围(近红外范围)内的至少一个选定波长范围内的光的透射。所述染料可以指颜料和着色剂两者,即,可以可溶于或不可溶于其媒介物中。所述染料可以是基于水或基于(有机)溶剂的。

[0115] 在优选的实施例中,电磁波谱的380-780nm区域内的选定光谱范围是400nm至500nm,即蓝光波长范围,更优选415-455nm范围或420-450nm范围。

[0116] 在本披露中,当选定波长范围为400-500nm时,(吸收性)染料将被称为蓝光阻挡染料,并且典型地为黄色染料。

[0117] 包含染料的光学制品抑制入射光透射通过光学制品的基材的至少一个几何限定的表面,优选整个主表面。在本说明中,除非另外指明,光阻挡是相对于范围从 $0^\circ$ 至 $15^\circ$ 、优选 $0^\circ$ 的入射角来定义的。

[0118] 所述染料优选地通过吸收而至少部分地抑制在415-455nm波长范围内、更优选在420-450nm范围内的光的透射,以提供针对视网膜细胞凋亡或与年龄相关黄斑变性的高水平的视网膜细胞保护。

[0119] 在一些情况下可能特别期望的是选择性地过滤蓝光光谱的相对小部分,即420nm-450nm区域。确实,阻挡太多蓝光光谱可能干扰暗视觉和调节生物节律的机理,被称为“昼夜周期”。因此,在优选实施例中,染料阻挡少于5%的具有波长范围从465至495nm、优选从450至550nm的光。在此实施例中,染料选择性地抑制光毒性蓝光并且透射在昼夜节律中所牵涉的蓝光。优选地,所述光学制品透射至少95%的具有范围从465至495nm的波长的光。此透射率是在465-495nm范围内的透射的光的、没有根据眼睛在所述范围的每个波长处的灵敏度进行加权的平均值。在另一个实施例中,染料不吸收在465-495nm范围、优选450-550nm范围内的光。在本说明中,除非另外指明,透射率(transmittance/transmission)是在厚度范围从0.5至2.5mm、优选0.7至2.0mm、更优选0.8至1.5mm的光学制品的中心处以范围从 $0^\circ$ 至 $15^\circ$ 、优选 $0^\circ$ 的入射角测量的。

[0120] 在一个实施例中,染料在选定波长范围之外的可见光谱区域,优选400-500nm波长范围内不吸收或吸收非常少,以使多种颜色的外观最小化。在此种情况下,染料选择性地抑制在选定波长范围内,优选在400-500nm波长范围内、更优选在415-455nm或420-450nm范围内的光的透射。如本文中使用的,如果染料在指定波长范围内抑制至少一些透射,同时对选定波长范围以外的波长的透射影响很小或没有影响(除非它被明确地被配置用于此),则所述染料“选择性地抑制”所述范围。

[0121] 染料优选在380-780nm范围内、更优选在400-500nm范围内具有吸收峰、理想地最大吸收峰。某些染料是令人感兴趣的,因为它们具有窄的吸收峰,因此提供在选定波长范围内具有(一些情况下)例如20nm或更小的带宽的选择性吸收滤光剂。选择性特性可以部分地

由染料分子的对称性提供。这种选择性有助于限制对颜色的视觉感知的失真、限制光过滤对暗视觉的不利影响、并且限制对昼夜节律的影响。

[0122] 根据本发明的染料通常与大多数涂层组分相容。它们以这样的方式加工,使得它们良好且稳定地分布或分散在涂层的基质中,从而提供具有低雾度的透明清澈的光学制品。

[0123] 此种染料的化学性质不受特别限制,其条件是它在400-500nm范围内具有吸收峰,理想地具有最大吸收峰。

[0124] 在某些实施例中,所述染料包含一种或多种卟啉化合物、卟啉络合物、其他与卟啉化合物相关的杂环,包括咕啉、氯和卟吩、其衍生物,或二萘嵌苯、香豆素、吡啶、假吡啶(也称为3H-吡啶)、葱醌、偶氮苯、酞菁、花菁、喹啉、苯并三唑、硝基苯、异喹啉、异吡啶啉、二芳甲烷、或吡啶-2-亚基族。衍生物为通过添加或取代通常放出的物质。优选的染料是二芳基甲烷染料,如金胺0和卟啉染料。

[0125] 染料可以包括来自由以下各项组成的组的一种或多种染料:香豆素343;香豆素314;硝基苯并噁二唑;荧光黄CH;9,10-双(苯乙炔基)葱;原黄素;4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙炔基)-4H-吡喃;2-[4-(二甲氨基)苯乙炔基]-1-甲基吡啶碘化物;叶黄素;玉米黄质;LUMOGEN<sup>®</sup>F Yellow 083;T890,以及从Exciton公司可获得的具有窄吸收峰的黄色染料,如ABS-419<sup>®</sup>、ABS-420<sup>®</sup>、或ABS-430<sup>®</sup>。

[0126] 在一个实施例中,所述组合物进一步包含至少一种色彩平衡剂和/或光学增亮剂,以便至少部分地抵消染料赋予的颜色。

[0127] 关于此实施例的更多细节,如色彩平衡组分相对于阻挡蓝光波长的系统的安排,以及包括蓝光阻挡组分和色彩平衡组分的示例性系统可以例如在US 8,360,574、WO 2007/146933、WO 2015/097186和WO 2015/097492中找到。

[0128] 本发明中所使用的染料的量是足以提供令人满意的对100-380nm、380-780nm和/或780-1400nm波长范围内的光的抑制的量。例如,可以根据染料的强度和所希望的抑制/保护量而基于涂层组合物的重量在0.005%至0.50%或0.01%至0.2%的水平下使用染料。应理解的是,本发明不局限于这些范围,所述范围仅以举例方式给出。

[0129] 本发明的光学制品限制或避免通常对光、特别是UV光敏感的染料的光降解,而不需要在涂层组合物中、在另一层中或在基材中使用UV吸收剂和/或自由基清除剂,并且不需要使用保护染料免于光降解的另一涂层,例如吸收或反射UV光或用作氧气屏障保护的干涉滤光器。

[0130] 所述组合物可以进一步包括至少一种金属氧化物或准金属氧化物(填料)的颗粒,以增加涂层的硬度、并且任选地调整所得涂层的折射率。它们在胶体形式(化合物(f))下使用。

[0131] 胶体颗粒制备要求熟知的方法。如本文中使用的,“胶体”是分散于分散介质如水、醇、酮、酯或其组合,优选醇如甲醇、乙醇、异丙醇或根据本发明的二醇单醚(化合物(e))内的细颗粒,其平均直径(或在细长颗粒情况下的其最大尺寸)小于150nm、更优选小于100nm。在如此低的平均颗粒直径的情况下,涂层的透明度不受影响。优选的胶体颗粒直径的范围为从2至100nm、从2至50nm、从5至40nm和从5至25nm。液体中颗粒的尺寸通过常规方法,如光散射和粒度分析仪来测定。固体中颗粒的尺寸通过隧道电子显微镜或光散射来确定。

[0132] 在一些实施例中,胶体颗粒可以由小尺寸颗粒(例如具有从10至15nm的直径)和较大尺寸的颗粒(例如具有从30至80nm的直径)的混合物制成。

[0133] 这类氧化物胶体颗粒的非限制性实例包括胶状地分散于分散介质中的以下各项的颗粒:氧化硅(优选SiO<sub>2</sub>)、氧化铝、氧化锆、氧化铝掺杂的氧化硅、铟掺杂的氧化锡(ITO)、锑掺杂的氧化锡(ATO)、铝掺杂的氧化锌、氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)、氧化铟(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、TiO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、五氧化二钒、氧化铈、铈酸锌、铈酸铟或其两种或更多种的混合物。最后两种化合物及其制备方法在专利US 6,211,274中描述。

[0134] 最优选的至少一种金属氧化物或准金属氧化物的胶体颗粒是二氧化硅、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>胶体、优选二氧化硅。这些颗粒可以通过Stöber方法制备或可商购的。

[0135] 所述组合物优选包含相对于所述组合物的总重量按重量计从1%至50%、更优选从5%至40%、甚至更优选从10%至35%或20%至33%的化合物(f)(此重量自然包括分散介质)。化合物(f)的干提取物重量总体上占所述组合物的干提取物重量的从10%至50%、优选从15%至45%、更优选从18%至40%、甚至更优选从20%至35%。

[0136] 所述组合物可以进一步包括各种添加剂如固化/交联剂(例如硅烷偶联剂或共聚单体如多胺、聚硫醇、多元醇、多元羧酸),流变改性剂,流动和流平添加剂,润湿剂,消泡剂,稳定剂,UV吸收剂和自由基清除剂(如受阻胺光稳定剂和抗氧化剂)。所述组合物可以是溶液或分散体。

[0137] 本发明还涉及一种制造如本文描述的光学制品的方法,所述方法包括:

[0138] (i) 在光学制品的基材的至少一个主表面上沉积根据本发明的可热固化的组合物,

[0139] (ii) 将涂覆有所述可热固化的组合物的所述光学制品加热至高于或等于60°C的温度,以便形成无粘性涂层,

[0140] (iii) 将涂覆有所述无粘性涂层的所述光学制品加热至高于或等于步骤(ii)的温度的温度,以便获得完全固化的涂层。

[0141] 本发明的环氧涂层在光学制品的基材上形成并且可以与所述基材直接接触。在另一个实施例中,至少一个涂层插入在基材与本发明的环氧涂层之间。

[0142] 优选通过旋涂或浸涂、并且更优选通过浸涂来进行沉积。可热固化的组合物的优异的储存稳定性和良好的粘度性能允许通过简单地将它们浸入含有所述可热固化的组合物的浴中来涂覆光学制品。

[0143] 固化所述可热固化的组合物通常是以两个步骤进行:第一预固化步骤(部分固化,步骤(ii)),在至少60°C、优选至少70°C、更优选至少75°C、典型地从60°C至100°C或从75°C至90°C的温度下通常持续至少5分钟、优选从10至25或30分钟、典型地为15分钟,以便形成无粘性涂层(摸起来),以及第二步(后固化步骤(iii)),将涂覆有所述无粘性涂层的光学制品加热至高于或等于所述预固化步骤的温度,优选在至少90°C或95°C、更优选至少100°C、典型地从100°C至140°C、优选从100°C至115°C持续1至3小时、通常为至少两小时、优选持续2.5至3.5小时、典型地为3小时,以便获得更高水平的固化,优选完全固化的涂层。所述方法产生具有低雾度的透明透亮涂层。

[0144] 固化涂层的厚度可适于所需的具体应用并且总体上范围为从0.5μm至50μm、优选从1μm至20μm、更优选从2μm至10μm。通过改变要求保护的组合物的溶剂浓度和涂覆条件(例

如在通过浸涂进行沉积的情况下的取出速度),可以容易地调节涂层厚度。取出时间越长,最终的干涂层将越薄。

[0145] 所述固化涂层的可以调整(例如通过包括至少一种金属氧化物或准金属氧化物的胶体颗粒)的折射率总体上范围为从1.48至1.65。在一个实施例中,所述固化涂层的折射率范围为从1.48至1.53。在另一个实施例中,所述固化涂层的折射率范围为从1.55至1.65。

[0146] 基材的主面可以涂覆有若干个功能涂层,以改善其光学和/或机械特性。术语“涂层”理解为意指可以与基材和/或与另一个涂层(例如,溶胶-凝胶涂层或由有机树脂制成的涂层)接触的任何层、层堆叠体或膜。可以通过各种方法(包括湿法处理、气体处理和膜转移)沉积或形成涂层。本文使用的功能性涂层可以选自但不限于这些涂层:耐冲击涂层、额外的耐磨损和/或耐划伤涂层、减反射涂层、偏振涂层、光致变色涂层、抗静电涂层、防污涂层(疏水性和/或疏油性涂层)、防雾涂层、防雾涂层的前体或由两个或更多个这类涂层制成的堆叠体。

[0147] 改善在最终产品中的另外层的耐冲击性和/或粘附性的底漆涂层优选地是聚氨酯胶乳或丙烯酸胶乳。底漆涂层和耐磨损和/或耐划伤涂层可以选自在申请W0 2007/088312中描述的那些。

[0148] 耐磨损和/或耐划伤涂层(硬涂层)优选是基于聚(甲基)丙烯酸酯或硅烷的硬涂层。在本发明中所推荐的硬耐磨损和/或耐划伤涂层包括从基于硅烷水解物的组合物(溶胶-凝胶法)、特别是基于环氧基硅烷水解物的组合物获得的涂层,比如在美国专利申请US 2003/0165698、和在US 4,211,823以及在EP 614957中描述的那些。

[0149] 在一个实施例中,除了根据本发明的涂层组合物的热固化所产生的涂层之外,所述光学制品不包含任何耐磨损和/或耐划伤涂层。

[0150] 减反射涂层可以是任何传统上用于光学器件领域、特别是眼科光学器件中的减反射涂层。如同样熟知的,减反射涂层传统上包括由介电材料(通常是一种或多种金属氧化物)和/或溶胶-凝胶材料和/或如W0 2013/098531中所披露的有机/无机层构成的单层或多层堆叠体。这些优选地是包括了具有高折射率(HI)的层和具有低折射率(LI)的层的多层式涂层。

[0151] 在专利申请W0 2010/109154、W0 2011/080472和W0 2012/153072中更详细地描述了减反射涂层的结构和制备。

[0152] 防污顶涂层优选沉积在减反射涂层的外层上。通常,其厚度小于或等于10nm,优选范围是从1至10nm、更优选从1至5nm。防污顶涂层通常是氟硅烷或氟硅氮烷类型的涂层,优选包含氟聚醚部分并且更优选全氟聚醚部分。W0 2012076714中披露了关于这些涂层的更详细的信息。

[0153] 可以使用本领域中已知的方法(包括旋涂、浸涂、喷涂、真空下蒸发、溅射、化学气相沉积和层压)来沉积涂层(如底漆、硬涂层、减反射涂层和防污涂层)。这些涂层优选直接沉积于彼此上。这些涂层可以一个接一个地沉积,或者可以在基材上例如通过层压来形成具有一个或多个涂层的堆叠体。

[0154] 根据本发明的环氧涂层能够以不同涂层配置施用,以在有或没有底漆涂层或硬涂层的情况下维持或改善一般涂层性能,同时还示出低雾度和良好的粘附性。

[0155] 由于本发明的环氧涂层提供耐腐蚀性,它也可以用作直接沉积在基材或功能涂层

上的外层。在另一个实施例中,其用作保护性涂层以防止由于物理处理下面的层或基材如光致变色层而产生的划伤或类似的外观缺陷,如在W0 2011/075128或US 6,268,055中所披露的。

[0156] 在一个实施例中,通过在第一制造场所中在基材上形成环氧涂层来制备本发明的光学制品,而在第二制造场所中形成其他涂层。

[0157] 根据本发明的光学制品优选在可见光谱内具有大于或等于85%或87%、优选大于或等于90%、更优选大于或等于92%、并且更好地大于或等于95%的相对光透射因数 $T_v$ 。所述 $T_v$ 因数范围优选为从87%至98.5%、更优选从88%至97%、甚至更好地从90%至96%。 $T_v$ 系数,也称为系统的“光透射率”,是如标准NF EN 1836中定义的并且与在380-780nm波长范围内的平均值相关,所述平均值根据眼睛在所述范围的每个波长处的敏感性进行了加权、并且是在D65照明条件(日光)下测量的。

[0158] 以下实例以更详细但非限制方式说明本发明。除非另外说明,否则本申请中披露的所有厚度是指物理厚度。这些表中给出的百分比是重量百分比。除非另外指出,否则本发明中提及的折射率是在25°C、550nm波长下表示的。

[0159] 实例

[0160] 实例中使用的光学制品包括来自依视路公司的**ORMA**<sup>®</sup>镜片基材,所述基材具有65mm的直径、1.50的折射率、-2.00屈光度的焦度、以及1.2mm的厚度。

[0161] 制备环氧共聚物的各种涂层组合物,并且在下表中的示出。这些组合物包含至少一种包含两个或三个环氧基团的含非硅的双-或三-官能环氧单体(化合物(a))、用0.10N HCl预水解的 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(来自赢创工业公司(Evonik Industries),作为化合物(b))、用于环氧基团的聚合催化剂(化合物(c)):来自King工业公司的路易斯酸**Nacure**<sup>®</sup>Super XC-A218,又称为**K-pure**<sup>®</sup>CXC-1613,正丁醇中的三氟利克酸的金属盐,25%wt.;或乙酰丙酮化铝Al(AcAc)<sub>3</sub>、表面活性剂(由汽巴公司出售的**EFKA**<sup>®</sup>3034,其是含有有机改性的聚硅氧烷的氟碳化合物,在甲氧基丙醇中50-53%wt.,或由3M公司出售的**Novac**<sup>®</sup>FC-4434,其是包含氟代脂族聚合酯的非离子表面活性剂,在二丙二醇单甲醚中25%wt.)、作为溶剂的丙二醇甲醚(来自陶氏化学公司的**Dowanol**<sup>®</sup>PM)以及任选的甲醇。

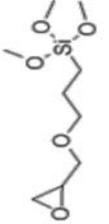
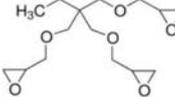
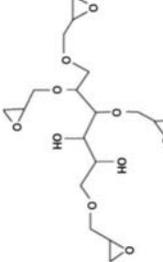
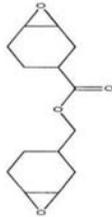
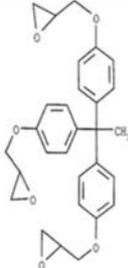
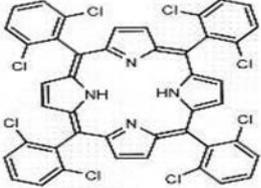
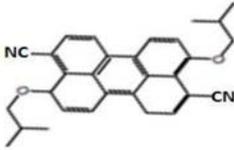
[0162] 研究了以下包含两个或三个环氧基团的含非硅的双-或三-官能环氧单体(化合物(a)):Erisys<sup>™</sup> GE-30(来自CVC热固性特种材料部的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚,缩写为GE-30)和**UVACure**<sup>®</sup>1500(3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯,来自美国湛新公司(Allnex USA Inc.)的脂环族二环氧化合物)。

[0163] 在一些实例中使用以下包含从4至8个环氧基团的含非硅的多官能环氧单体(化合物(d)):Erisys<sup>™</sup> GE-60(来自CVC热固性特种材料部的山梨糖醇多缩水甘油醚,缩写为GE-60)。

[0164] 其他任选的化合物可以包括在一些组合物中,如胶体二氧化硅(来自日产化学工业株式会社(Nissan Chemical Industries)的**PGM-ST**<sup>®</sup>,在丙二醇单甲醚中的30%wt.分散体,粒度为10-15nm)、胶体氧化锆/氧化锡(来自日产化学工业株式会社的**NanoUse**<sup>®</sup>0Z-S30M,含氧化锆/氧化锡的颗粒在甲醇中的30.5%wt.分散体,粒度为7nm)以及蓝光阻挡染料(从Exciton公司可获得的黄色染料**ABS-420**<sup>®</sup>或**ABS-430**<sup>®</sup>);T890,来自前沿科学

公司 (Frontier Scientific) 可获得的卟啉染料; 或 LUMOGEN<sup>®</sup>F Yellow 083 (来自巴斯夫 (BASF) 公司可获得的苝染料)。

[0165] 下面回顾了所使用的各种环氧化合物和染料中的一些的结构:

环氧化合物	Glymo	Erisys <sup>™</sup> GE-30	Erisys <sup>™</sup> GE-60	UVACure <sup>®</sup> 1500	EPALLOY <sup>®</sup> 9000
[0166] 结构					
染料	T890		LUMOGEN <sup>®</sup> F Yellow 083		
[0167] 结构					

[0168] 在固化之后涂层性能的评价

[0169] a) 如在 W0 2012/173596 中所披露的测定耐磨损性和雾度。具体地, 根据 ASTM F735-81 标准, 通过砂拜耳测试测量耐磨损性。在来自毕克-加特纳公司 (BYK-Gardner) 的 Haze-Gard XL-211 Plus 设备上根据标准 ASTM D1003-00 来测量雾度。因为雾度是从入射光的轴线散射大于 2.5° 的透射光百分比的度量, 所以雾度值越小, 浑浊度越低。通常, 对于本文描述的光学制品, 小于或等于 0.3% 的雾度值是可接受的, 更优选小于或等于 0.2%。

[0170] b) 用于测定光学制品的耐划伤性的手动钢棉测试在以本申请人名义的 W0 2010/049503 中进行了描述。分数越低意味着耐划伤性越高。

[0171] c) 使用来自 Hunter 公司的 Cary 4000 分光光度计从配戴者的视角以透射模式 (入射角: 0°) 测量在可见光谱中的光透射因数  $T_v$ , 其中镜片的后 (凹) 侧 (在中心处 2mm 厚度) 面向检测器并且光在镜片的前侧上进入。在 D65 照明条件 (日光) 下测量  $T_v$ 。

[0172] d) 基于透射光谱通过光危害函数  $B'(\lambda)$  加权的通过计算 400nm 与 450nm 之间的平均蓝光保护因数 BVC 来证明通过本发明的涂层保护免受光毒性蓝光。这种因子是通过以下关系式定义的并且在 0° 入射时测量:

$$[0173] \quad BVC = 100\% - \frac{\int_{400}^{450} B'(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{400}^{450} B'(\lambda) \cdot d\lambda}$$

[0174] 其中,  $T(\lambda)$  表示给定波长下的镜片透射因数, 是以在 0 与 17° 之间、优选 0° 的入射角测量的, 并且  $B'(\lambda)$  表示以申请人名义的公开 W0 2017/077359 的图 1 上示出的光危害函数

(相对光谱函数效率)。所述光危害函数是通过巴黎视觉研究所(Paris Vision Institute)与依视路国际有限公司(Essilor International)之间的工作产生的。在此图上可以看出,蓝光在428-431nm下对人眼是最危险的。 $B'(\lambda)$ 函数在400与450nm之间的几个值在下面给出:

波长 (nm)	加权系数 $B'(\lambda)$
400	0.1618
410	0.3263
420	0.8496
430	1.00
440	0.6469
450	0.4237

[0176] e) 在暴露于Q-sun测试的光照条件下评价了本发明涂层的耐光降解性。所述Q-sun测试包括将制备的制品引入Q-SUN<sup>®</sup>Xe-3氙气室中,在20% ( $\pm 5\%$ )的相对湿度以及23°C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ )的温度下,再现从Q-LAB购买的全光谱太阳光,并将它们的凸面暴露于照射下持续40h或80h。再次通过Cary 4000分光光度计测量所述制品以得到新的透射光谱,并且计算新的BVC因子和由Q-sun测试引起的BVC损失。

[0177] f) 根据ISTM 02-010,使用3M SCOTCH<sup>®</sup>n°600透明胶带(如在US 7476415和US 2014/037964中披露的)在经涂覆制品已经经受以上所述的Q-Sun测试后,对它们进行被称为交叉线胶带剥离粘附性测试的干粘附性测试。

#### [0178] 涂层组合物的制备、沉积和固化

[0179] 在室温下将环氧化物(a)和(d)(当存在时)在Nalgene容器中混合。添加溶剂(通常为Dowanol<sup>®</sup>PM)并将溶液搅拌持续30-60分钟。添加表面活性剂、染料和任选的组分(如胶体颗粒)并将混合物再混合持续30-60分钟。

[0180] 通过与0.1N HCl混合0.3-1小时将化合物(b)(典型地为Glymo)单独水解,并且然后添加到其他成分中。继续搅拌持续另外20-30分钟。有时使用超声处理或搅拌过程以获得更均匀的溶液。

[0181] 在利用来自King工业公司的封端和缓冲催化剂的涂层中,在将环氧化物、溶剂和任选的染料混合在一起之后并在添加水解的Glymo之前添加催化剂。在利用Al(AcAc)<sub>3</sub>的涂层中,最后添加催化剂(在将水解的Glymo添加到环氧化物/溶剂/染料混合物中之后)。

[0182] 通过浸涂将涂覆溶液中的每一种以2.5-3.0mm/s的取出速度沉积在预先用稀释的NaOH清洁(500rpm持续5s,然后1000rpm持续10s)的Orma<sup>®</sup>镜片的两个面上。将所得湿涂层在75°C-80°C下预固化总体上持续15分钟,并且在100°C-110°C下后固化持续3小时。(干)涂层厚度为 $3.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ (对于实例9-10为6-8 $\mu\text{m}$ )。

[0183] 结果在下表中示出。

实例		1	2	3	4	C1	C5	C6
环氧化合物	(d) GE-60 (%)	0.44	0	0.29	0.37	1.02	2.41	2.55
	(a) GE-30 (%)	0.90	0	0.59	0.76	2.07	4.89	5.18
	(a) UVACure <sup>®</sup> 1500 (%)	3.65	3.26	2.39	3.09	8.43	19.90	21.08
	(b) Glymo (%)	31.73	34.58	34.58	26.85	24.41	10.19	4.9 (***)
(c) Nacure <sup>®</sup> Super XC-A218 (%)		0.72	0.47	0.47	0.61	1.65	3.90	4.13
EFKA <sup>®</sup> 3034 (%)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.07	0.08
(e) Dowanol <sup>®</sup> PM (%)		55.18	53.65	53.64	40.06 (x)	56.71	56.33	42.00
HCl 0.1 N (%)		7.27	7.92	7.92	6.15	5.59	2.30	1.7
[0184]	(f) 胶体二氧化硅 (%) (*)	0	0	0	22.00	0	0	15.8 (***)
(g) 染料 (%) (**)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0	0
组合物的干提取物重量 (%)		27.69	27.92	27.92	30.04	29.27	35.42	39.92
化合物 (a) 的干提取物重量 (%)		16.4	11.7	10.7	12.8	35.9	70.0	65.8
干提取物重量比 [(a) + (d)]/(b)		0.222	0.133	0.134	0.222	0.667	3.77	5.44
砂拜耳		2.6	2.7	2.8	3.9	1.9	1.13	1.3
手动钢棉		3	3	3	3	5	5	5
初始 BVC (%)		25.6	24.8	25.2	26.0	26.1		
在 40 h Q-sun 测试之后的 BVC 损失 %		10	8	10	7	9		

[0185] (\*) PGM-ST。(\*\*) ABS-420。(x) 55.46%包括由胶体带来的化合物 (e)。

[0186] (\*\*\*) 实例C5的组合物还含有2.6%的3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(来自信越有机硅公司 (Shin-Etsu Silicone) 的 **KBE-402<sup>®</sup>**) ;胶体二氧化硅是来自日产化学株式会社 (Nissan Chemical) 的 **MA-ST-HV<sup>®</sup>**, 在甲醇中的30%wt.分散体。

实例		C2	C3	C4	5	6	
环氧化合物	(d) GE-60 (%)	0	0	0	0	0	
	(a) GE-30 (%)	0	0	0	0	0	
	(a) UVACure <sup>®</sup> 1500 (%)	0	3.26	15.85	4.05	4.12	
	(b) Glymo (%)	34.58	34.58	23.27	33.57	34.21	
[0187]	(c) Nacure <sup>®</sup> Super XC-A218 (%)		0.47	0.47	0.55	0.48	0.48
EFKA <sup>®</sup> 3034 (%)		0.1	0.1	0.1	0.14	0.12	
(e) Dowanol <sup>®</sup> PM (%)		53.76	0	0	27.44	33.54	
HCl 0.1 N (%)		7.92	7.92	5.33	7.69	7.84	
甲醇 (%) (*)		0	53.65	54.97	26.62	19.68	
(g) 染料 (%) (**)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	

	组合物的干提取物重量 (%)	24.66	27.92	32.52	28.01	28.52
	化合物 (a) 的干提取物重量 (%)	0	11.7	48.7	14.5	14.5
	干提取物重量比 [(a) + (d)]/(b)	0	0.133	0.963	0.170	0.170
[0188]	组合物外观	半透明	浑浊	半透明	透明	透明
	组合物在冷冻机储存之后的沉淀物	少量	大量	少量	无	无
	涂层雾度 (%)	0.8	0.6	0.5	≤0.1	≤0.1

[0189] (\*) 不考虑从Glymo释放的MeOH。(\*\*) ABS-420。

实例		7	8	9	10	11	12	13
环氧化合物	(d) GE-60 (%)	0	0	0	0	0	0	0
	(a) GE-30 (%)	2.3	0.8	1.6	0.5	0	1.01	0
	(a) UVACure <sup>®</sup> 1500 (%)	3.7	0	6.02	4.71	5.21	3.34	4.16
	(a) Epalloy <sup>®</sup> 9000 (%)	0	5.2	0	0	0	0	0
	(b) Glymo (%)	17.9	19.7	40.48	33.58	26.71	26.17	26.88
	(c) Al(AcAc) <sub>3</sub> (%)	0.6	0.6	0.56	0.52	0.61	0.57	0.60
	Novac <sup>®</sup> FC-4434 (%)	0.1	0.1	0.20	0.20	0.02	0.02	0.02
	(e) Dowanol <sup>®</sup> PM (%) (x)	38.3	47.1	42.33	24.88	39.37	41.91	40.12
	HCl 0.1 N (%)	4.1	4.5	8.77	7.27	6.12	6.00	6.16
[0190]	(f) 胶体颗粒 (%) (*)	33.0	22.0	0	28.31	21.95	20.96	22.05
	(g) 染料 (%) (**)	0.02	0.02	0.04	0.03	0.016	0.018	0.02
	组合物的干提取物重量 (%)	29.38	27.28	36.91	38.06	31.33	29.75	30.42
	化合物 (a) 的干提取物重量 (%)	20.4	22.0	20.6	13.7	16.6	14.6	13.7
	干提取物重量比 [(a) + (d)]/(b)	0.473	0.430	0.266	0.219	0.276	0.235	0.219
	砂拜耳	3.3	3.1	3.2	4.3			
	初始 BVC (%)	26.4	25.5	64.2	47.9			
	在 40 h Q-sun 测试之后的 BVC 损失 %	11	3	9	7			
	在 633 nm 下的折射率	1.56	1.58	1.51	1.50			

[0191] (\*) 实例7-8中为NanoUse<sup>®</sup>OZ-S30M;实例10-13中为PGM-ST。

[0192] (\*\*) 实例7-10中为ABS-420;实例11、12和13中分别为T890、ABS-430和LUMOGEN<sup>®</sup>F Yellow 083。

[0193] (x) 对于实例10-13,组合物中的化合物(e)的总量分别是44.7%、54.74%、56.58%和55.56%,因为胶体也包含化合物(e)。

[0194] 使用各种催化剂固化的根据本发明的涂层示出低雾度(0.1%或更低),其中在显微镜500X(Keyence显微镜)下在涂层中没有观察到染料颗粒或聚集体。在80h Q-sun测试暴露之后,它们通过了粘附性测试。取决于化合物(b)的重量百分比或矿物氧化物纳米颗粒的添加,这些涂层的砂拜耳结果是2.6-4.3,考虑到环氧涂层已经直接沉积在镜片上,而没有周围的涂层,这证明具有非常好的耐磨损性。耐划伤性也高。蓝光截断性能良好或非常高,范围为从25%至65%,以及在40h Q-sun暴露之后光降解低(<15%)。

[0195] 对比实例C1、C5和C6揭示了组合物中过高量的化合物(a)(相对于组合物的总重量

按重量计多于10%)导致耐磨损和耐划伤特性二者的降低。

[0196] 实例2与对比实例C2的比较揭示了组合物中存在具有两个或三个环氧基团的不是具有至少一个与硅原子直接连接的可水解基团的硅化合物的环氧单体(化合物(a))允许获得不是半透明的涂层组合物。在对比实例C2(没有化合物(a))中,在半透明的组合物中观察到少量的染料颗粒。所得涂层展现出高雾度。

[0197] 实例2与对比实例C3(或C4)的比较揭示了组合物中存在选自二醇单醚的有机溶剂(化合物(e))允许获得不是浑浊的涂层组合物。在对比实例C3(其中用甲醇替代化合物(e))中,在完全不透明的组合物中观察到大量的染料颗粒。所得涂层展现出高雾度。

[0198] 显微镜研究揭示了在对比实例C2、C3和C4的涂层中存在染料聚集体。如以上解释的,在根据本发明制备的涂层中不存在这类聚集体。

[0199] 由于溶胶-凝胶硬涂层溶液通常为了更长的保质期而储存在冷冻机中,因此研究了制备的溶液在-18℃冷冻机中的储存稳定性。尽管本发明的溶胶-凝胶溶液在至少10个月的储存下保持透明而没有任何沉淀,但对比实例C2至C4的组合物在一天内有不同水平的沉淀,并且在冷冻机储存6天之后沉淀很多。

[0200] 因此,组合物中需要存在化合物(a)和(e)二者以为染料提供良好的溶解度,为涂层溶液提供更长的保质期,并且为最终制品实现更好的美学特性。

[0201] 在实例7-8中,使用Epalloy<sup>®</sup>9000单体(化合物(a))和/或高折射率的胶体颗粒(NanoUse<sup>®</sup>0Z-S30M)制备高折射率的蓝光阻挡涂层( $n=1.56-1.58$ )。

[0202] 在实例9-10中,使用更高浓度的蓝光截断染料以获得具有免受蓝光的高保护的制品(BVC:48%-64%)。

[0203] 在实例11-13中,研究了三种其他的蓝光阻挡染料。它们可以完全溶解于溶胶-凝胶涂层组合物中以提供具有与实例1-10的那些类似的特性的涂层。