



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110819142 A

(43)申请公布日 2020.02.21

(21)申请号 201910727713.0

C09D 7/63(2018.01)

(22)申请日 2019.08.08

G02B 1/14(2015.01)

(30)优先权数据

18306087.0 2018.08.08 EP

(71)申请人 依视路国际公司

地址 法国沙朗通勒蓬

(72)发明人 R·瓦莱里

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张力更

(51)Int.Cl.

C09D 4/02(2006.01)

C09D 183/07(2006.01)

C09D 183/06(2006.01)

C09D 7/61(2018.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

可辐射固化的硬涂层组合物

(57)摘要

提供本文中披露的可UV固化的涂层组合物用作用于塑料(有机玻璃)基材、并且特别是眼科镜片的涂层。可以通过多种手段(包括旋涂和喷墨涂覆)施加所述组合物。所述涂层组合物展现出与常规经热固化的溶胶-凝胶涂层可比较的耐磨损性。

1. 一种可光固化的涂层组合物,其包含以下项的混合物:
 - a) 至少一种非水解的环氧(烷氧基)硅烷;
 - b) 无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体;
 - c) 至少一种丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂;以及
 - d) 至少一种自由基光引发剂、阳离子光引发剂、或其组合;其中,所述组合物不包含水解的环氧(烷氧基)硅烷,
其中,所述组合物包含25至65重量份的所述非水解的环氧(烷氧基)硅烷,并且
其中,所述组合物包含20至60重量份的所述无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体。
2. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述无机纳米颗粒是二氧化硅纳米颗粒。
3. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物包含5至20重量份的所述丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂。
4. 如权利要求3所述的组合物,其中,所述丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂选自由以下各项组成的组:1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、乙烯基三甲氧基硅烷、或其组合。
5. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物包含0.5至20重量份的光引发剂。
6. 如权利要求5所述的组合物,其中,所述光引发剂选自由以下各项组成的组:三芳基铈六氟锑酸盐、三芳基铈六氟磷酸盐、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、或其组合。
7. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物进一步包含0.05至1重量份的表面活性剂。
8. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述组合物进一步包含溶剂。
9. 一种用于制造耐磨损硬涂层基材的方法,所述方法包括用可光固化的涂层组合物涂覆光学基材,所述可光固化的涂层组合物包含以下项的混合物:
 - a) 至少一种非水解的环氧(烷氧基)硅烷;
 - b) 无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体;
 - c) 至少一种丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂;以及
 - d) 至少一种自由基光引发剂、阳离子光引发剂、或其组合;其中,所述组合物包含25至65重量份的所述非水解的环氧(烷氧基)硅烷,并且
其中,所述组合物包含20至60重量份的所述无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体;以及
用UV照射固化可光固化的组合物涂层;
其中,所述方法在固化之前不包括水解步骤。
10. 如权利要求9所述的方法,其中,所述光学基材选自由以下各项组成的组:热塑性光学基材、热固性光学基材、和矿物光学基材。
11. 如权利要求10所述的方法,其中,所述光学基材选自由以下各项组成的组:聚碳酸酯、聚(硫代)氨基甲酸酯、丙烯酸酯类、和二乙二醇双(碳酸烯丙酯)。
12. 如权利要求9所述的方法,进一步包括:在固化之前干燥所述可光固化的组合物涂

层的步骤。

13. 一种具有至少一个包含涂层的主表面的光学制品,所述光学制品通过以下方式获得:沉积包含以下项的混合物的可光固化的涂层组合物:

- a) 至少一种非水解的环氧(烷氧基)硅烷;
- b) 无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体;
- c) 至少一种丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂;以及
- d) 至少一种自由基光引发剂、阳离子光引发剂、或其组合

其中,所述组合物包含25至65重量份的所述非水解的环氧(烷氧基)硅烷,并且

其中,所述组合物包含20至60重量份的所述无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体;以及

固化所述可光固化的组合物涂层,以产生具有展现出当根据ASTM F735测试时至少2.5的相对耐磨损性的涂层的光学制品。

可辐射固化的硬涂层组合物

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及用于眼科元件的可UV固化的涂层组合物。

背景技术

[0002] 许多光学制品基材包括硬涂层,所述硬涂层被施加在底部基材上,以提供保护下面的光学基材的透明的耐磨损涂层。基于聚硅氧烷的涂层由于其高透明度和高耐磨损性典型地被用作耐磨损硬涂层。这些涂层通常通过热固化包含环氧烷氧基硅烷的水解产物、二氧化硅、和热固化催化剂的前体组合物来形成。使用热对流烘箱加热并固化涂层,并且固化时间通常超过1小时。

[0003] 为了解决经热固化的涂层组合物的长固化时间和高能量需求,研究人员已经探索了通过紫外(UV)光可固化的组合物。使用紫外光固化硬涂层消除了与热固化相关联的高温并且降低了热基材降解的可能性。

[0004] 不像大多数可热固化的硬涂层组合物,可UV固化的组合物可以在不存在稀释溶剂的情况下制备。当前无溶剂的可UV固化的眼科基材涂层没有提供由常规基于溶剂的经热固化的涂层提供的耐磨损性和耐刮擦性。在工业中存在对可UV固化的硬涂层的需求,所述可UV固化的硬涂层可以相对迅速地固化并且展现出与传统经热固化的涂层可比较的耐磨损性。

发明内容

[0005] 通过组合非水解的环氧(烷氧基)硅烷与无机纳米颗粒在丙烯酸酯单体中的分散体,本发明人已经生产了可以通过紫外(UV)光固化的低粘度涂层组合物。所得涂层展现出与常规溶剂型溶胶-凝胶涂层可比较的耐磨损性。

[0006] 本披露的一些方面涉及一种可光固化的涂层组合物,所述可光固化的涂层组合物包含以下项的混合物:至少一种非水解的环氧(烷氧基)硅烷,无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体,至少一种丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂,以及至少一种自由基光引发剂、阳离子光引发剂、或其组合。在一些实施例中,所述组合物不包含水解的环氧(烷氧基)硅烷。

[0007] 本披露的一些方面涉及一种用于制造耐磨损硬涂层基材的方法。在一些方面,所述方法包括用可光固化的涂层组合物涂覆光学基材,所述可光固化的涂层组合物包含以下项的混合物:至少一种非水解的环氧(烷氧基)硅烷;无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体;至少一种丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂;以及至少一种自由基光引发剂、阳离子光引发剂、或其组合;以及用UV照射固化可光固化的组合物涂层。在一些实施例中,所述方法在固化之前不包括水解步骤。在一些实施例中,在固化之前将所述涂层组合物干燥以除去溶剂的至少一部分。

[0008] 本披露的一些方面涉及一种具有至少一个包含涂层的主表面的光学制品,所述光学制品通过以下方式来获得:沉积包含以下项的混合物的可光固化的涂层组合物:至少一

种非水解的环氧(烷氧基)硅烷;无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体;至少一种丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂;以及至少一种自由基光引发剂、阳离子光引发剂、或其组合;以及固化所述可光固化的组合物涂层。在一些方面,所述方法产生一种具有展现出当根据ASTM F735测试时至少2.5的相对耐磨损性的涂层的光学制品。

[0009] 根据本披露,“眼科镜片”被定义为即被适配为用于安装在眼镜中的镜片,其功能是保护眼睛和/或矫正视力。该镜片可以是无焦点、单焦点、双焦点、三焦点或渐变镜片。所述眼科镜片可以是矫正性或非矫正性的。其中将安装眼科镜片的眼镜可以是包括两个不同眼科镜片(一个用于右眼且一个用于左眼)的传统框架,或者具有同时面向右眼和左眼的一个眼科镜片,例如面罩、遮目镜、头盔瞄准具、或护目镜。眼科镜片可以被生产为具有传统的几何形状(呈圆形)或者可以被生产为适于预期框架。

[0010] 任何所披露的组合物和/或方法的任何实施例可以由任何所描述的要素和/或特征和/或步骤组成或基本上由其组成-而不是包含/包括/含有/具有任何所描述的要素和/或特征和/或步骤。因此,在任何权利要求中,术语“由...组成”或“基本上由...组成”可以代替以上所述的任何开放式连系动词,以便从否则使用开放式连系动词将是的范围改变给定权利要求的范围。

[0011] 术语“基本上”及其变化被定义为在很大程度上但不一定完全是如本领域普通技术人员所理解的指定的内容,并且在一个非限制性实施例中基本上是指在10%以内、在5%以内、在1%以内、或在0.5%以内的范围。术语“约”或“近似”或“基本上不变”定义为接近于本领域普通技术人员所理解的,并且在一个非限制性实施例中,这些术语被定义为在10%以内、优选在5%以内、更优选在1%以内、并且最优选在0.5%以内。

[0012] 当与权利要求和/或说明书中的术语“包含”结合使用时,使用词语“一(a或an)”可以是指“一个”,但也符合“一个或多个”、“至少一个”以及“一个或多个”的含义。

[0013] 如在本说明书和一项或多项权利要求中使用的,词语“包含(comprising)”(以及包含的任何形式,如“包含(comprise)”和“包含(comprises)”、“具有(having)”(以及具有的任何形式,如“具有(have)”和“具有(has)”、“包括(including)”(以及包括的任何形式,如“包括(includes)”和“包括(include)”或“含有(containing)”(以及含有的任何形式,如“含有(contains)”和“含有(contain)”)是包含性的或开放式的并且不排除额外的、未被描述的要素或方法步骤。

[0014] 用于其用途的组合物和方法可以“包含”、“基本上由...组成”或“由...组成”贯穿说明书披露的任何成分或步骤。关于过渡短语“基本上由...组成”,在一个非限制性方面,在此说明书中披露的组合物和方法的基础且新颖的特征包括赋予光学制品耐磨损性的可UV固化的涂层组合物。

[0015] 本发明的其他目的、特征和优点将从下面的详细描述中变得清楚。然而,应当理解,详细描述和实例,虽然指明本发明的具体实施例,但仍仅通过说明的方式给出。本发明的该发明内容没有列出所有必要的特征,并且因此,这些特征子组合还可以构成本发明的方面。

附图说明

[0016] 图1是描绘实例8到12的耐磨损性与纳米颗粒/丙烯酸酯分散体含量之间关系的曲

线图。

[0017] 图2是描绘实例13到19的耐磨损性与纳米颗粒/丙烯酸酯分散体含量之间关系的曲线图。

具体实施方式

[0018] 参考附图中所示并在下面的描述中详述的非限制性实施例,更全面地解释了各个特征和有利的细节。然而,应当理解,详细描述和具体实例,虽然指明实施例,但仍仅通过说明的方式而不是限制的方式给出。根据本披露,各种替代、修改、添加和/或重排对于本领域普通技术人员将是明显的。

[0019] 在下面的描述中,提供了许多具体细节以提供对所披露的实施例的透彻理解。然而,相关领域的普通技术人员将认识到,可以在没有个或多个具体细节的情况下或者用其他方法、组分、材料等实施本发明。在其他情况下,并未示出或详细描述众所周知的结构、材料或操作,以避免模糊本发明的各方面。

[0020] 本披露涉及用于眼科制品的可UV固化的耐磨损涂层组合物。可获得含有最高达按重量计50%的SiO₂的官能化的SiO₂在不同丙烯酸酯单体中的商业分散体。可以将可聚合的丙烯酸酯单体和强度增强二氧化硅颗粒与结合到二氧化硅颗粒和丙烯酸酯单体二者的反应性单体组合。可以使用二氧化硅/丙烯酸酯分散体和反应性单体的组合以提供二氧化硅增强的无溶剂的可UV固化的组合物。所得硬涂层与经热固化的溶剂型溶胶-凝胶涂层的耐磨损性相媲美。

[0021] 本文中披露的耐磨损涂层组合物包含至少一种非水解的环氧(烷氧基)硅烷,无机纳米颗粒的至少一种分散体,至少一种丙烯酸酯或硅烷粘合剂,以及至少一种自由基光引发剂、阳离子光引发剂、或其组合。

[0022] 通过利用处于未水解状态的环氧(烷氧基)硅烷,可以最小化或消除粘度的变化,从而提供具有改进的稳定性和接近恒定的粘度的涂层。当使用未水解的环氧(烷氧基)硅烷时,光引发剂可以同时引发环氧基团的开环并且用光解期间生成的强布朗斯特酸催化烷氧基的水解和缩合。所述缩合在硅烷分子的烷氧基与大量的二氧化硅颗粒之间发生,这提供了增强效果并且改进了耐磨损性。丙烯酸酯内容物可以与环氧硅烷同时固化,提供其耐磨损性是与其经热固化的溶胶-凝胶涂层可比较的最终固化的组合物。本文中披露的涂层展现出低粘度,并且可以通过多种方法如旋涂、喷墨涂覆等施加。

[0023] 非水解的环氧(烷氧基)硅烷具有至少一个直接连接至硅原子的可水解基团和至少一个环氧基团。环氧基团是环醚官能团,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。非水解的环氧(烷氧基)硅烷优选是 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。环氧硅烷优选具有从2至6、更优选2或3个在水解时产生OH基团的直接连接至硅原子的可水解官能团。可水解官能团的实例包括但不限于烷氧基-O-R¹,其中R¹优选表示直链或支链的烷基或烷氧基烷基,优选C₁-C₄烷基;酰氧基O-C(O)R²,其中R²优选表示烷基、优选C₁-C₆烷基、并且更优选甲基或乙基;卤素基团如Cl和Br;任选地被一个或两个官能团如烷基或硅烷基团取代的氨基,例如NHSiMe₃基团;亚烷氧基如异丙烯氧基;以及羟基-OH。此类环氧硅烷的实例包括 γ -缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基

硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷。在那些硅烷之中， γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO) 是优选的。环氧(烷氧基)硅烷优选以非水解状态提供和使用。

[0024] 当丙烯酸酯粘合剂分子与环氧(烷氧基)硅烷组合使用时，涂层组合物可以进一步包含优选相对于所述涂层组合物从0.5至20重量份的至少一种光引发剂。此类光引发剂可以选自例如卤烷基化的芳香酮，如氯甲基二苯甲酮；一些安息香醚，如乙基安息香醚和异丙基安息香醚；二烷氧基苯乙酮，如二乙氧基苯乙酮和 α, α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮；羟基酮如(1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮) (来自汽巴公司 (CIBA) 的 **Irgacure®** 2959)、1-羟基-环己基-苯基-酮 (来自汽巴公司的 **Irgacure®** 184) 以及2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (如由汽巴公司出售的 **Darocur®** 1173)； α 氨基酮，特别是含有苯甲酰基部分的那些，另外称为 α -氨基苯乙酮，例如2-甲基-1-[4-苯基]-2-吗啉代丙-1-酮 (来自汽巴公司的 **Irgacure®** 907)、(2-苯基-2-二甲基氨基-1-5 (4-吗啉代苯基)-丁-1-酮) (来自汽巴公司的 **Irgacure®** 369)；单酰基和双酰基磷氧化物和硫化物，如苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷 (由汽巴公司出售的 **Irgacure®** 819)；三酰基氧化磷；液态光引发剂共混物 (如由美国拉恩公司 (Rahn Usa Corp.) 出售的 GENOCURE LTM)，以及其混合物。类似地，多官能环氧单体可以与至少一种阳离子光引发剂组合使用，所述阳离子光引发剂可以选自三芳基铊盐、二芳基铊盐或其混合物，优选三芳基铊盐。用于本发明中的三芳基铊盐或二芳基铊盐有利地具有低亲核性的抗衡离子并且优选选自三芳基铊六氟铋酸盐、三芳基铊六氟磷酸盐、二芳基碘铊六氟铋酸盐和二芳基碘铊六氟磷酸盐。三芳基铊六氟铋酸盐例如从陶氏化学公司 (Dow Chemical Company) 在商标名 CYRACURE™ UVI-6976 (碳酸丙烯酯中按重量计50%) 下是可获得的。三芳基铊六氟磷酸盐例如从陶氏化学公司在商标名 CYRACURE™ UVI-6992 (碳酸丙烯酯中按重量计50%) 下是可获得的。二芳基碘铊六氟铋酸盐例如从汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals) 在参考号 IRG-250 下或从奥德里奇公司 (Aldrich) 在参考号 548014 下是可获得的。二芳基碘铊六氟铋酸盐例如从沙多玛公司 (Sartomer Company) 在参考号 SarCat CD 1012 下是可获得的。

[0025] 在一些实施例中，涂层组合物包含至少一种表面活性剂。表面活性剂有助于润湿基材，产生最终涂层的令人满意的外观。表面活性剂可以包括例如聚(亚烷基二醇)改性的聚二甲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 **Novec®** 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®** 3034 (氟碳改性的聚硅氧烷)。

[0026] 在一些实施例中，光学基材选自由以下各项组成的组：热塑性光学基材、热固性光学基材、和矿物光学基材。优选的光学基材包括但不限于聚碳酸酯、聚(硫代)氨基甲酸酯、丙烯酸酯类、和二乙二醇双(碳酸烯丙酯)基材。在至少一个主面上涂覆有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。优选种类的基材材料是聚碳酸酯，聚酰胺，聚酰亚胺，聚砜，聚对苯二甲酸乙二醇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(碳酸烯丙酯)的聚合

物和共聚物(例如由PPG工业(PPG Industries)公司以商品名**CR-39®**销售的),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),氨基甲酸酯和硫代氨基甲酸酯聚合物和共聚物,环氧聚合物和共聚物,环硫化物聚合物和共聚物。

[0027] 在沉积涂层之前,可以使基材表面经受物理或化学表面活化和清洁处理,以便改进待沉积层的粘附性,如在通过援引并入的WO 2013/013929,例如第[0066]段到[0072]段和[0090]段所披露的。

[0028] 在一些实施例中,可光固化的涂层组合物包含25至65重量份的非水解的环氧(烷氧基)硅烷。在一些实施例中,无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的至少一种分散体包含组合物的20至60重量份。无机纳米颗粒优选是金属氧化物纳米颗粒,并且更优选是二氧化硅纳米颗粒。

[0029] 在一些实施例中,可光固化的涂层组合物包含5至20重量份的丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂。丙烯酸酯粘合剂或硅烷粘合剂可以选自由以下各项组成的组:1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化甘油三丙烯酸酯、烷氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、乙烯基三甲氧基硅烷、或其组合。在一些方面,光引发剂以范围从0.5至20重量份的量存在。光引发剂可以选自由以下各项组成的组:三芳基铈六氟铈酸盐、三芳基铈六氟磷酸盐、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦、或其组合。在一些实施例中,组合物进一步包含0.05至1重量份的表面活性剂。涂层组合物可以具有或不具有溶剂。在其中涂层组合物是以与溶剂的组合提供的实施例中,在固化之前可以将涂层组合物干燥以除去溶剂的至少一部分。

[0030] 在一些方面,将涂层沉积在光学制品的光学基材上,并且优选与所述基材直接接触。使用本领域已知的方法进行沉积,优选通过旋涂、喷涂、3D印刷、卷到卷涂覆、或喷墨印刷可UV固化的组合物。

[0031] 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。当第一涂层被称为位于第二涂层之下时,应理解,所述第二涂层比所述第一涂层距基材更远。

经固化的涂层耐磨损性的评估

[0032] 根据ASTM F735标准,在每个经涂覆的镜片上进行砂拜耳耐磨损性测试。砂拜耳测试由将在测试试样上产生的磨损与ISO参考镜片(未经涂覆的CR-39镜片)进行比较组成。两个镜片都安装在特定拜耳测试镜片固持器中,所述镜片固持器允许所述镜片的弯曲突出在托盘底部上方。在将试样用砂(磨料介质)覆盖之后,以150个循环/分钟使托盘以来回(往复)运动进行往复运动(距离为4英寸)持续4分钟。

[0033] 磨损循环之后,比较两个镜片的磨损。通过如通过雾度测量仪测量的雾度的变化量来测量磨损度。比较测试镜片的雾度增加与ISO参考镜片的雾度增加的比率提供了对与未经涂覆的镜片相比,测试镜片有多更耐磨损的量度。

模拟老化

[0034] 使一些实例经受Q-sun测试,以模拟对经涂覆的光学制品进行日光暴露的效果。Q-sun测试由在20% (±5%)的相对湿度和23°C (±5°C)的温度下将经涂覆的光学制品放在**Q-sun®** Xe-3氙气室中(其再现全谱日光),并且将它们经涂覆的一侧暴露于所述光持续40或80小时组成。

N×10冲击测试

[0035] 使用N×10冲击测试来评估随后减反射涂层对UV硬涂层的粘附性。所述测试根据ISTM 02-011进行。简要地,将待测试样品放在夹具中,并且用浸有异丙醇的粗绒布覆盖。使位于平移移动的固持器上的清除器与所述布接触。在粗绒布与镜片接触时压下清除器(力=60牛顿)。测试包括测定每个样品的引起在随后减反射涂层中出现缺陷所需的循环次数。

RC02测试

[0036] 使用RC02测试来评估随后减反射涂层对UV涂层的耐腐蚀性。所述测试根据ISTM 02-020进行。简要地,在50°C下将镜片半浸渍在200g/l的盐水溶液中,持续20分钟的周期。目视检查镜片的凸面和凹面,检查镜片的经浸渍部分中的颜色、反射水平的变化和可能侵蚀的存在。侵蚀缺陷的特征在于反射水平高于或等于未经涂覆的基材的那些,侵蚀缺陷来自减反射涂层堆叠体的部分或全部暴露。位于距边缘小于2mm处的侵蚀缺陷在注释中不予考虑,除了在减反射涂覆之后经磨边的镜片之外,对于在减反射涂覆之后经磨边的镜片分析所有表面。具有小于1mm²面积的侵蚀缺陷不予考虑。

实例

实例1-4:

[0037] 制备一系列无溶剂的可UV固化的涂层组合物。典型的没有SiO₂的无溶剂的经UV固化的硬涂层具有范围从小于1.0至约2.0的砂拜耳磨损值。下表1中的实例1和2证明可以使用分散于不同丙烯酸酯单体中的高SiO₂负载量实现大于2.0的砂拜耳值(下表中的组分量以wt.%报告)。在实例3和4中,未水解的环氧(烷氧基)硅烷与二氧化硅丙烯酸酯分散体的比例增加超过实例1和2中的比例。实例3和4示出可以通过增加未水解的环氧(烷氧基)硅烷与二氧化硅丙烯酸酯分散体的比例增强耐磨损性。通过调节该比率实现大于3.0的砂拜耳值。

表1:实例1-4,组合物和特性

	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4
组分				
γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	34.89	35.13	48.29	48.29
乙烯基三甲氧基硅烷	8.72	8.78	9.66	---
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	---	---	---	9.66
分散于三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的 50% SiO ₂	52.33	---	---	---
分散于乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯中的 50% SiO ₂	---	52.70	38.33	38.63
混合的三芳基硫六氟锑酸盐	2.09	1.58	1.81	1.81
混合的三芳基硫六氟磷酸	0.70	0.527	0.604	0.604

盐				
2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (光引发剂)	0.872	0.824	0.657	0.657
苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦 (光引发剂)	0.218	0.220	0.164	0.164
表面活性剂 (氟-表面活性剂的混合物)	0.174	0.176	0.193	0.193
总计	100.0	100.0	100.0	100.0
性能				
砂拜耳	2.3	2.5	3.3	3.4
ASTM 雾度	0.88	0.25	0.19	0.20
透射率 AVL	91.1	91.9	92.3	92.3

实例5-7

[0038] 在只用UV和用UV和红外 (IR) 照射固化涂层之后, 检查耐磨损性、雾度和透射率。实例5包括预水解的环氧(烷氧基)硅烷、UV光引发剂和缩合催化剂乙酰丙酮化铝。实例6和7包括未水解的环氧(烷氧基)硅烷、阳离子光引发剂, 并且不包括金属催化剂。尽管由IR处理提供了附加的热量, 但具有预水解的环氧(烷氧基)硅烷的实例5在耐磨损性方面比仅UV的实例6或实例7显著更差。实例6和7不包括金属催化剂并且依赖于阳离子光引发剂, 以打开环氧(烷氧基)硅烷环氧环并且催化烷氧基的水解和缩合。

表2: 实例5-7, 组合物和特性

	实例 5	实例 6	实例 7
组分			
水解的环氧(烷氧基)硅烷(水解的缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)	47.87	---	---
非水解的环氧(烷氧基)硅烷(γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)	---	48.05	48.05
纳米颗粒/丙烯酸酯分散体 (分散于乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯中的 50% SiO ₂)	38.30	38.44	38.44
硅烷粘合剂(乙烯基三甲氧基硅烷)	9.57	9.61	---
丙烯酸酯粘合剂	---	---	9.61

(1,4-丁二醇二丙烯酸酯)			
催化剂 (乙酰丙酮化铝)	0.48	---	---
光引发剂 (混合的三芳基硫六氟锑酸盐)	2.15	2.15	2.15
光引发剂 (混合的三芳基硫六氟磷酸盐)	0.718	0.718	0.718
光引发剂 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)	0.613	0.654	0.656
光引发剂 (苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷)	0.153	0.163	0.164
表面活性剂 (氟-表面活性剂的混合物)	0.144	0.192	0.192
总计	100.00	100.00	100.00
粘度 (25°C)	8.1 cps	11.0 cps	14.1 cps
比重	1.196	1.194	1.200
表面张力	30.4	27.5	28.9
性能 (3个镜片的平均值)			
砂拜耳 (仅 UV)	2.3	3.4	3.5
ASTM 雾度 (仅 UV)	0.18	0.28	0.23
透射率 AVL (仅 UV)	92.50	92.50	92.50
Q-Sun 粘附性, 0 小时	通过	通过	通过
Q-Sun 粘附性, 40 小时	通过	通过	通过
Q-Sun 粘附性, 80 小时	通过	通过	通过
涂层厚度 (μm)	3.95	3.98	4.38
砂拜耳 (UV + IR)	2.8	3.5	3.6
ASTM 雾度 (UV + IR)	0.20	0.23	0.23
透射率 AVL (UV + IR)	92.50	92.50	92.50

实例8-12

[0039] 在实例8到12中,检查了各种纳米颗粒/丙烯酸酯分散体量。随着分散体量从实例12到实例8增加,耐磨损性增加,直至具有最高纳米颗粒/丙烯酸酯分散体含量的两个实例(实例8和9)达到3.0的最大耐磨损性。耐磨损性与纳米颗粒/丙烯酸酯分散体含量之间的关系在图1中描绘。

表3:实例8-12,组合物和特性

组分	实例 8	实例 9	实例 10	实例 11	实例 12
非水解的环氧(烷氧基)硅烷 (γ -缩水甘油氧基丙基	48.05	48.05	48.05	48.05	48.05

三甲氧基硅烷)					
纳米颗粒/丙烯酸酯分散体 (在乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯中的 50% SiO ₂)	38.44	28.83	19.22	9.61	---
丙烯酸酯粘合剂 (1,4 丁二醇二丙烯酸酯)	9.61	9.61	9.61	9.61	9.61
丙烯酸酯粘合剂 (乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯)	---	9.61	19.22	28.83	38.44
光引发剂 (混合的三芳基硫六氟锑酸盐)	2.16	2.16	2.16	2.16	2.16
光引发剂 (混合的三芳基硫六氟磷酸盐)	0.720	0.720	0.720	0.720	0.720
光引发剂 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)	0.654	0.654	0.654	0.654	0.654
光引发剂 (苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷)	0.163	0.163	0.163	0.163	0.163
表面活性剂 (氟-表面活性剂的混合物)	0.192	0.192	0.192	0.192	0.192
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
性能					
砂拜耳	3.0	3.0	2.9	2.7	2.2
HSW	3	3	5	5	3
雾度	0.21	0.14	0.14	0.15	0.15
透射率	92.2	92.2	92.2	92.1	92.1

实例13-19

[0040] 用增加量的纳米颗粒/丙烯酸酯分散体制备实例13-19。在实例13-19中非水解的环氧(烷氧基)硅烷的比例存在伴随性减少。增加纳米颗粒/丙烯酸酯分散体的比例导致耐磨损性的略微减少(图2)和增加的脆性。实例19包括最高的纳米颗粒/丙烯酸酯分散体量(80%)。在UV固化期间,高纳米颗粒/丙烯酸酯分散体含量引起涂层出现细裂纹。不仅环氧(烷氧基)硅烷还在耐磨损性中起作用并且而且SiO₂丙烯酸酯分散体的最佳浓度取决于所选择的共聚单体。

表4-1:实例13-16,组合物和特性

组分	实例 13	实例 14	实例 15	实例 16
非水解的环氧(烷氧基)硅烷 (γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)	52.70	48.02	43.34	38.61

纳米颗粒/丙烯酸酯分散体 (在乙氧基化季戊四醇四丙 烯酸酯中的 50% SiO ₂)	28.75	38.44	43.34	48.26
丙烯酸酯粘合剂 (1,4 丁二醇二丙烯酸酯)	14.37	9.63	9.63	9.65
光引发剂 (混合的三芳基硫六氟锑酸 盐)	2.372	2.165	1.950	1.738
光引发剂 (混合的三芳基硫六氟磷酸 盐)	0.791	0.722	0.650	0.579
光引发剂 (2-羟基-2-甲基-1- 苯基-1-丙酮)	0.657	0.659	0.715	0.772
光引发剂 (苯基双(2,4,6-三甲 基苯甲酰基)-氧化磷)	0.164	0.165	0.179	0.193
表面活性剂 (氟- 表面活性剂的混合物)	0.192	0.192	0.193	0.193
总计	100.00	100.00	100.00	100.00
性能 (3 个镜片的平均值)				
砂拜耳 (仅 UV)	2.8	2.7	2.6	2.6
ASTM 雾度	0.15	0.24	0.15	0.14
透射率 AVL	92.15	92.10	92.15	92.10

表4-2:实例17-19,组合物和特性

	实例 17	实例 18	实例 19
组分			
非水解的环氧(烷氧基)硅 烷 (γ -缩水甘油氧基丙基 三甲氧基硅烷)	33.88	26.00	16.00
丙烯酸酯粘合剂 (1,4 丁二醇二丙烯酸酯)	4.84	---	---
纳米颗粒/丙烯酸酯分散体 (在乙氧基化季戊四醇四丙 烯酸酯中的 50% SiO ₂)	58.08	70.00	80.00
光引发剂 (混合的三芳基硫六氟锑酸 盐)	1.525	1.200	0.960

光引发剂 (混合的三芳基铈六氟磷酸盐)	0.508	0.400	0.720
光引发剂 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)	0.774	1.760	2.272
光引发剂(苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷)	0.194	0.440	0.568
表面活性剂(氟-表面活性剂的混合物)	0.194	0.200	0.200
总计	100.00	100.00	100.00
性能 (3个镜片的平均值)			
砂拜耳(仅UV)	2.6	2.5	出现细裂纹
ASTM 雾度	0.19	0.24	出现细裂纹
透射率 AVL	92.10	92.00	出现细裂纹

[0041] 基于以上发现,使用以下项获得关于耐磨损性的最佳性能:一系列从总固体的25%至65%的未水解的环氧(烷氧基)硅烷连同范围从总固体的10%至70%的丙烯酸酯化二氧化硅分散体、以及从5%至20%范围的反应性单体连同用于实现环氧(烷氧基)硅烷的最佳完全固化和表面固化的阳离子光引发剂的混合物、以及用于实现丙烯酸酯的最佳完全固化和表面固化的自由基光引发剂的混合物。

表5:提供增强的耐磨损性的组分范围

组分	组分类型	最小值 (wt. %)	最大值 (wt. %)
γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷	非水解的环氧(烷氧基)硅烷	25	65
分散于乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯中的50% SiO ₂	无机纳米颗粒和至少一种丙烯酸酯的分散体	10	70
1,4-丁二醇二丙烯酸酯	硅烷粘合剂	5	20
混合的三芳基铈六氟铈酸盐	光引发剂	0.4	6
混合的三芳基铈六氟磷酸盐	光引发剂	0.4	6
2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮	光引发剂	0.30	3.5
苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷	光引发剂	0.30	3.5
氟-表面活性剂的混合物	表面活性剂	0	1.0

实例20和21

[0042] 使用被确定以提供增强的耐磨损性的组分范围(来自表5)制备下表6中的实例20和21。

表6:实例20和21,组合物和特性

	实例 20	实例 21
组分	%	%
非水解的环氧(烷氧基)硅烷 (γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)	52.71	48.05
丙烯酸酯粘合剂(1,4-丁二醇二丙烯酸酯)	14.37	9.61
纳米颗粒/丙烯酸酯分散体(在乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯中的 50% SiO ₂)	28.75	38.44
光引发剂(混合的三芳基硫六氟铋酸盐)	2.37	2.16
光引发剂(混合的三芳基硫六氟磷酸盐)	0.79	0.72
光引发剂 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)	0.66	0.65
光引发剂 (苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化磷)	0.16	0.16
表面活性剂(氟-表面活性剂的混合物)	0.19	0.19
总计	100.0	100.0

[0043] 下表7示出与经热固化的生产溶胶-凝胶涂层的性能相比的实例20的性能。本文中披露的组合物表示显示出与常规经热固化的溶胶涂层可比较的耐磨损性能的第一可UV固化的涂层。

表7:100%固体UV硬涂层对比溶剂型溶胶-凝胶经热固化的涂层

镜片#	实例 20/UV 硬涂层				生产溶胶-凝胶硬涂层			
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值
砂拜耳	2.8	2.9	2.9	2.9	3.6	3.6	3.7	3.6
ASTM 雾度	0.15	0.16	0.15	0.15	0.09	0.09	0.10	0.09
透射率	92.0	92.0	92.0	92.0	92.7	92.7	92.7	92.7
手动钢棉	3	3	3	3	1	1	1	1
厚度	3.95	3.95	3.86	3.92	3.03	2.95	3.00	2.99
0 小时 Q-Sun 粘附性	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
40 小时 Q-Sun 粘附性	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
80 小时 Q-Sun 粘附性	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
	涂覆在实例 20 上的 Crizal FUV AR				涂覆在溶胶-凝胶硬涂层上的 Crizal FUV AR			
砂拜耳	4.8	5.1	5.3	5.1	5.2	5.5	5.4	5.4
ASTM 雾度	0.13	0.09	0.46*	0.23	0.06	0.06	0.05	0.06
透射率 AVL	97.7	97.8	97.4	97.6	98.2	98.2	98.2	98.2

手动钢棉	3	3	3	3	3	3	3	3
Nx10 冲击	N>12	N>12	N>12	N>12	N>12	N>12	N>12	N>12
RCO2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2

*AR=减反射

[0044] 总之,本披露提供用于塑料(有机玻璃)基材、并且特别是眼科镜片的涂层。如通过表7中的数据示出的,本发明的涂层组合物展现出与常规经热固化的溶胶-凝胶涂层可比较的耐磨损性。可以通过多种手段(包括旋涂和喷墨涂覆)施加所述组合物。

[0045] 权利要求不应被解释为包括装置加功能的或步骤加功能的限定,除非这样的限定在给定权利要求中分别使用短语“用于…的装置”或“用于…的步骤”明确地被叙述。

耐磨损性

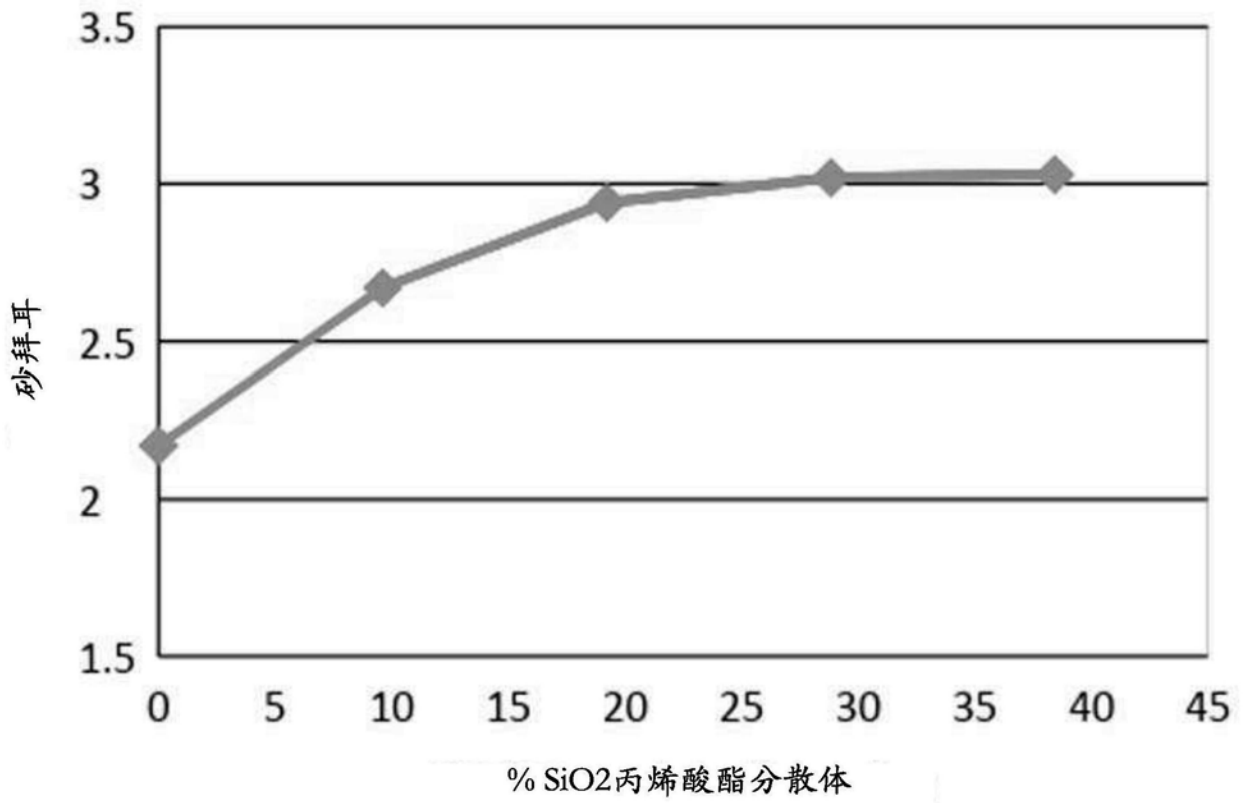


图1

耐磨损性

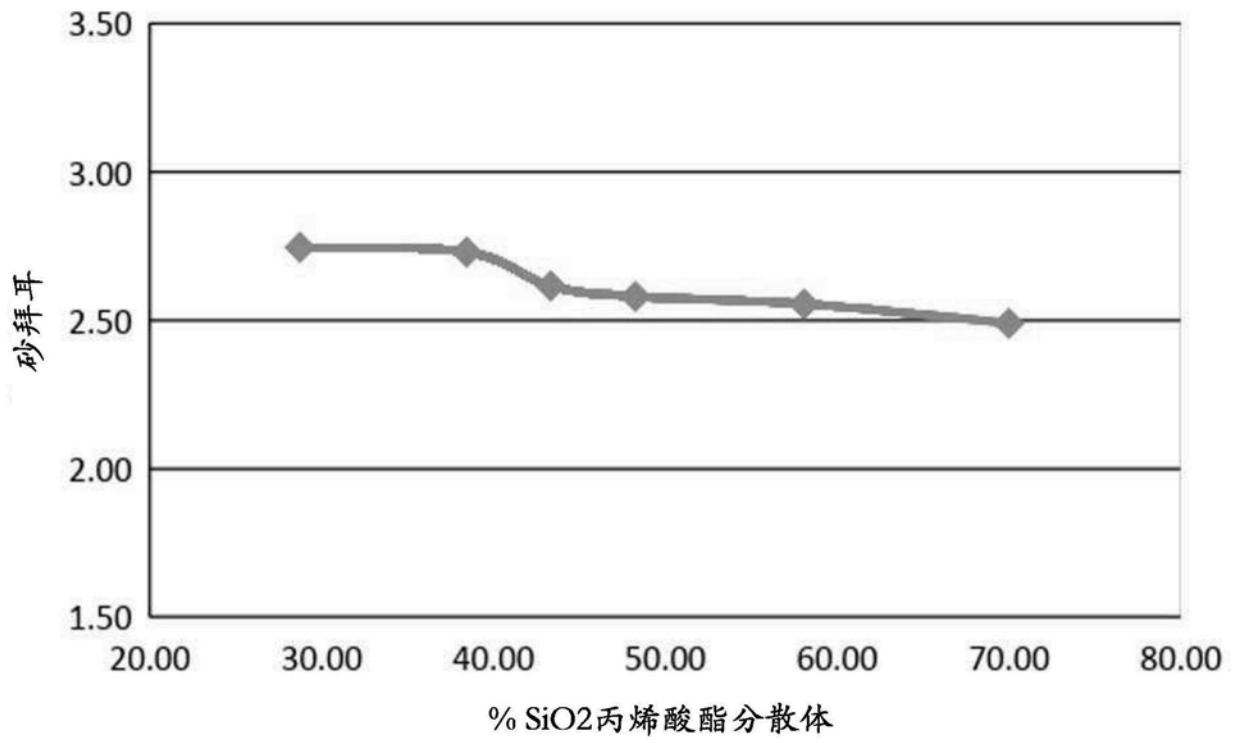


图2