



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0028585
 (43) 공개일자 2011년03월21일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C09D 4/02</i> (2006.01) <i>C09D 4/06</i> (2006.01)
 <i>C09D 133/14</i> (2006.01) <i>G02B 1/04</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7027847</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월09일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년12월10일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2009/057102</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/150154
 국제공개일자 2009년12월17일</p> <p>(30) 우선권주장
 12/138,621 2008년06월13일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 에실러에페르나쇼날(퐁빠니제네랄똘띠끄)
 프랑스, 94220 샤렝통 르 폰트, 튀 드 파리, 147</p> <p>(72) 발명자
 발레리 로버트
 미국, 33709 플로리다, 에스티 피터즈버그, 쉐 드
 라이브 8300, 에실러 오브 아메리카 아이엔씨.</p> <p>(74) 대리인
 특허법인세신</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 다음 코팅에 대한 양호한 부착성을 갖는 광경화성 아크릴 코팅 조성물 및 해당 코팅 기판

(57) 요약

내마모 광경화성 아크릴 코팅 조성물은 그 위에 퇴적되는 다음 코팅들에 대한 양호한 부착성을 제공할 수 있고, 하드 코팅된 물품, 특히 안과용 렌즈 등의 광학 물품은 양호한 다음의 부착성을 제공하는 내마모성 아크릴 코팅 조성물로부터 얻어지는 코팅으로 코팅된 기판을 포함한다. 상기 조성물은 5 내지 7 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 화합물, 3 내지 4 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 화합물, 2 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 화합물, 적어도 하나의 디에폭시 화합물, 에폭시 실란의 적어도 하나의 가수분해물, 및 적어도 하나의 비중합성 에테르 화합물 적정량을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

내마모 광경화성 코팅 조성물로서:

- 5 내지 7 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 모노머 화합물 A 15 내지 30 중량부;
- 3 내지 4 아크릴레이트 기를 갖는 모노머 또는 올리고머로부터 선택된 적어도 하나의 모노머 또는 올리고머 화합물 A' 7 내지 20 중량부;
- 두개의 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 모노머 또는 올리고머 화합물 A" 10 내지 25중량부;
- 적어도 두개의 에폭시 기를 갖고 가수분해성 기 또는 히드록실 기를 지닌 규소 원자를 포함하지 않는 적어도 하나의 화합물 B 2 내지 10중량부;
- 가수분해시 실라놀 기를 발생시키는 2 내지 6개의 기능성 기를 갖는 에폭시실란의 가수분해물인 화합물 C 1 내지 7중량부;
- 적어도 하나의 비중합성 에테르 화합물 D 20 내지 60중량부;
- 양이온성 중합 광개시제 유효량;
- 라디칼성 중합 개시제 유효량을 포함하는 내마모 광경화성 코팅 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물 A, A' 및 A"의 전체 중량은 상기 코팅 조성물에 포함된 중합성 화합물의 전체 중량 중 적어도 80%인 것을 특징으로 하는 내마모 광경화성 코팅 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화합물 A는 5개의 아크릴레이트 기를 갖는 것을 특징으로 하는 내마모 광경화성 코팅 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화합물 A"는 적어도 하나의 폴리옥시알킬렌글리콜 디아크릴레이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모 광경화성 코팅 조성물.

청구항 5

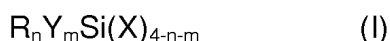
제1항에 있어서, 상기 비중합성 에테르 화합물 D는 알코올 에테르 화합물이고, 바람직하게는 적어도 하나의 글리콜 에테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 내마모 광경화성 코팅 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 비중합성 에테르 화합물 D 35 내지 55 중량부를 포함하는 내마모 광경화성 코팅 조성물.

청구항 7

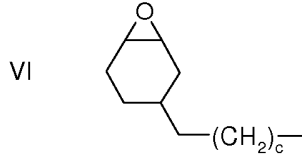
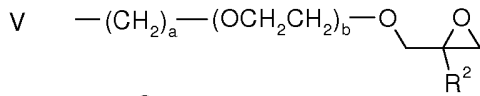
제1항에 있어서, 상기 에폭시실란은 다음의 식을 갖는 것을 특징으로 하는 내마모 광경화성 코팅 조성물:



상기 식에서, R 기들은 동일하거나 다르며, 하나의 탄소 원자에 의해 Si 원자에 연결되고 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 에폭시 기를 포함하는 1가 유기 기들이다; X 기들은 동일하거나 다르며, 가수분해성 기들, 바람직하게는 C1-C5 알콕시 기들, 보다 바람직하게는 -OCH₃이다; Y는 에폭시 기를 함유하지 않고 하나의 탄소 원자에 의해 Si 원자에 연결된 1가의 유기 기이고, n 및 m은 정수이며 예를 들면 n=1 또는 2 그리고 n+m=1 또는 2이다; 바람직하게는 n=1 및 m=0이다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 R기들은 다음의 식 V 및 VI를 갖는 것을 특징으로 하는 내마모 광경화성 코팅 조성물:



상기 식에서, R²는 알킬기 또는 수소 원자이다; a 및 c는 1 내지 6의 정수이고 b는 0, 1 또는 2를 나타낸다.

청구항 9

투명 기관 및 상기 투명 기관 상에 적용되며, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 내마모 광경화성 코팅 조성물의 경화로부터 얻어지는 내마모 코팅 조성물을 포함하는 물품.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 경화된 내마모 코팅 조성물 상에 퇴적되고 부착되는 다음 코팅을 갖는 물품.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 다음 코팅은 솔/겔 공정을 사용하여 얻어지고 반사방지 스택에 포함되는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 다음 코팅을 적용하기 전에 상기 경화된 내마모 코팅 조성물 상에 전처리 단계가 수행되지 않는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 다음 코팅은 에폭시실란 가수분해물 및 콜로이드 충전재를 포함하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 다음 코팅은 10 내지 200nm, 바람직하게는 80 내지 150nm의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 15

제9항에 있어서, 안과용 렌즈로 추가로 정의되는 물품.

명세서

기술분야

본 발명은 내마모 광경화성 아크릴 코팅 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 그위에 퇴적되는 다음 코팅들에 대한 양호한 부착성을 제공할 수 있다. 또한 본 발명은 경성 코팅 물품, 특히 안과용 렌즈 등의 광학 물품에 관한 것으로서, 상기 물품은 다음 코팅에 대한 양호한 부착성을 제공하는 위의 내마모성 아크릴 코팅 조성물로부터 얻어지는 코팅으로 코팅된 기관을 포함한다.

배경기술

안과용 렌즈(ophthalmic lens) 등 렌즈 기관의 적어도 하나의 주 표면(main surface)을, 상기 렌즈 기관에 추가

[0001]

[0002]

적인 또는 향상된 광학적 또는 기계적 특성들을 부여하기 위한 수개의 코팅들로 코팅하는 것은 이 기술 분야에서 흔히 행해진다.

- [0003] 따라서, 전형적으로 유기 물질로 제조된 렌즈 기관의 적어도 하나의 주 표면을, 상기 렌즈 기관의 표면에서부터 시작해서, 연속적으로, 내마모성 및/또는 내스크래치성 코팅(하드 코트), 반사방지성 코팅 그리고 오염방지성 탑 코트로 코팅하는 것은 상례에 해당한다.
- [0004] 내마모성 및/또는 내스크래치성 코팅들 위에 퇴적되는 코팅들은, 코팅들의 퇴적 공정에 상관없이, 양호한 부착성을 가져야 한다.
- [0005] 광경화성 아크릴 코팅들, 특히 내마모성 코팅들로 사용되는 UV 경화성 아크릴 코팅들은 이 기술분야에서 공지되어 있다.
- [0006] 일반적으로 아크릴 코팅들의 이점은 단 시간내에 중합될 수 있다는 것이다.
- [0007] 하지만, 이들 UV 경화성 아크릴 코팅들과 관련된 문제점은 그 위에 퇴적되는 다음 코팅들의 양호한 부착성을 얻는 것이 어렵다는 것이다.
- [0008] 이 문제는 특히, 다음 코팅들이 스핀 또는 딥 공정에 의해 적용되는 솔/겔 반사방지 코팅 조성물일 경우에 심각하다.
- [0009] 현재 통상의 UV 경화성 코팅은 습윤성(wetting properties)에 있어서 상당히 내지는 매우 불량하고, 다음 코팅들을 적용하기 전에 일정 유형의 표면 처리가 사용되지 않으면 그의 표면상에 스핀 코팅되는 코팅들에 대해 불량한 부착성을 나타낸다.
- [0010] 아크릴 코팅들은 잘 알려져 있다. 예를 들면, US 6,100,313에는 양호한 착색성(tintability)와 내마모성을 동시에 갖는 UV 경화성 내마모 코팅 조성물이 기재되어 있다.
- [0011] 이 특허에 기재된 코팅 조성물은 실질적으로 휘발성 물질을 포함하지 않고, 에폭시-기능성기 알콕시실란의 가수분해 생성물 적어도 10중량%의 주성분 고형물(solids basis), 글리시딜 에테르, 알릴 에테르와 비닐 에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 중합성 에테르 및 상기 중합성 에테르 이외에 에틸렌성 불포화 모노머(ethylenically unsaturated monomer)를 포함한다.
- [0012] 또한 US 6,780,232 및 US 7,037,585에는 에폭시-기능성기 알콕시실란의 가수분해 생성물, 비가수분해된 에폭시-기능성기 알콕시실란, 에틸렌성 불포화 모노머를 포함하는 유사한 UV 경화성 코팅 조성물이 기재되어 있다. 에틸렌성 불포화 모노머는 일반적으로 아크릴레이트 모노머이다. 요구되는 아크릴레이트는 2이하의 아크릴레이트 기능성기(acrylate functionality)를 갖는다.
- [0013] 이들 특허들이 다루는 주요 기술적인 문제는 착색성 하드 코팅(tintable hard coating)을 얻는 것이다.
- [0014] 다음에 적용되는 코팅들의 부착성 문제와 연계된 구체적인 특이한 문제에 대한 언급은 없다.
- [0015] 따라서 그러한 문제들을 해결하는 광경화성, 바람직하게는 UV 경화성 내마모 조성물을 제공할 필요성이 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 제1목적은 광경화성, 바람직하게는 UV 경화성 내마모 코팅 조성물을 제공하는 것으로서, 본 조성물은 광범위한 기관에 대하여, 상기 기관의 전처리 여부에 상관없이, 그리고 특히 PC 물질(Lexan[®] 타입 등의 비스페놀 A의 폴리카보네이트)로 제조된 기관에 대하여, 양호한 부착성과 내마모성을 갖는다.
- [0017] 본 발명의 제2목적은 광경화성, 바람직하게는 UV 경화성 내마모 코팅 조성물을 제공하는 것으로서, 본 조성물은, 일단 경화되면, 비누 세척, 부식 처리, 코로나 또는 플라즈마 전처리 등의 추가적인 전처리 단계를 필요로하지 않고, 그 위에 퇴적되는 다음 코팅들, 그리고 특히 솔/겔 반사방지 코팅을 포함하는 솔/겔 코팅에 대한 양호한 부착성을 제공한다.

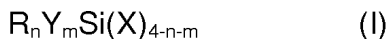
과제의 해결 수단

- [0018] 이전의 목적들 중 적어도 하나를 달성하기 위하여, 본 발명자는 특정 아크릴레이트, 에폭시 화합물, 가수분해된 실라놀(hydrolyzed silanols), 및 비중합성 에테르 화합물을 합하고 이들 각각의 양을 조심스럽게 제어함으로써 특정 조성물을 찾아냈다.
- [0019] 본 코팅 조성물은:
- [0020] - 5 내지 7 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 모노머 화합물 A 15 내지 30 중량부;
- [0021] - 3 내지 4 아크릴레이트 기를 갖는 모노머들 또는 올리고머들로부터 선택된 적어도 하나의 모노머 또는 올리고머 화합물 A' 7 내지 20 중량부;
- [0022] - 두개의 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 모노머 또는 올리고머 화합물 A" 10 내지 25중량부;
- [0023] - 적어도 두개의 에폭시 기를 갖고 가수분해성 기 또는 히드록실 기를 지닌 어떠한 구조 원자도 포함하지 않는 적어도 하나의 화합물 B 2 내지 10중량부;
- [0024] - 가수분해시 실라놀 기를 발생시키는 2 내지 6개의 기능성 기를 갖는 에폭시실란의 가수분해물 C 1 내지 7중량부;
- [0025] - 적어도 하나의 비중합성 에테르 화합물 D 20 내지 60중량부;
- [0026] - 양이온성 중합 광개시제 유효량;
- [0027] - 라디칼성 중합 개시제 유효량을 포함한다.
- [0028] 또한 본 발명은 투명 기관을 포함하는 물품에 관한 것으로서, 이 투명 기관은 그 위에 적용된 경화 내마모성 코팅을 포함하고, 이 경화 내마모성 코팅은 상기 조성물의 적용 및 경화에 의해 얻어졌다.
- [0029] 추가로 본 발명은 본 발명에 따른 경화 내마모성 코팅과 이 코팅 위에 퇴적된 적어도 하나의 다음 코팅을 갖는 물품에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명의 다른 목적들, 특징들 및 장점들은 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 하지만, 본 발명의 사상 및 범위 내의 다양한 변경 및 수정들이 이 상세한 설명으로부터 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이기 때문에, 상세한 설명 및 특정 예들은, 본 발명을 특정 실시예들을 나타내는 것이며, 오직 예시를 위해서 주어진 것임을 이해해야 한다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0031] 용어 "포함하다"(그리고 그의 문법적인 변형예, 예를 들면 "포함한다" 그리고 "포함하는"), "가지다"(그리고 그의 문법적인 변형예, 예를 들면 "가진다" 그리고 "가지는"), "함유하다"(그리고 그의 문법적인 변형예, 예를 들면 "함유한다" 그리고 "함유하는"), 그리고 "포괄하다"(그리고 그의 문법적인 변형예, 예를 들면 "포괄한다" 그리고 "포괄하는")은 확장가능형 연결 동사이다. 이것들은 언급된 특징, 정수, 단계 또는 성분 또는 그룹의 존재를 명시하는데 사용되지만, 하나 이상의 다른 특징, 정수, 단계 또는 그룹의 존재 또는 첨가를 배제하지 않는다. 따라서, 하나 이상의 단계 또는 요소를 "포함하는", "가지는", "함유하는", 또는 "내포하는" 방법 또는 방법의 단계는 그러한 하나 이상의 단계 또는 요소를 포함하지만, 그러한 하나 이상의 단계 또는 요소만을 포함하는 것에 한정되지 않는다.
- [0032] 달리 표시되지 않으면, 본 명세서에서 사용된 성분의 양, 범위, 반응 조건 등을 지칭하는 모든 숫자 또는 표현들은 용어 "약"으로 모든 예들에서 수정되어 이해되어야 한다.
- [0033] 본 명세서에서, 용어 "렌즈"는 다양한 성질의 하나 이상의 코팅들로 코팅될 수 있는 렌즈 기관을 포함하는, 유기 또는 미네랄성 유리 렌즈를 의미한다.
- [0034] 광학 물품이 하나 이상의 표면 코팅들을 포함할 때, 용어 "광학 물품 상에 층을 퇴적하는 것"은 광학 물품의 가장바깥쪽 코팅 상에 층이 퇴적되는 것을 의미한다.
- [0035] 용어 "아크릴레이트"는 메타아크릴레이트 화합물을 포함하지 않는다.
- [0036] 본 발명에 따른 내마모 UV 경화성 코팅 조성물은 이하에서 정의되고 각각 다음의 양들로 사용되는 모노머 A, A', A", B, C 및 D의 혼합물:
- [0037] - 5 내지 7 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 모노머 화합물 A 15 내지 30 중량부;

- [0038] - 3 내지 4 아크릴레이트 기를 갖는 모노머 또는 올리고머로부터 선택된 적어도 하나의 모노머 또는 올리고머 화합물 A' 7 내지 20 중량부;
- [0039] - 두개의 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 모노머 또는 올리고머 화합물 A" 10 내지 25중량부;
- [0040] - 적어도 두개의 에폭시 기를 갖고 가수분해성 기 또는 히드록실 기를 지닌 어떠한 구조 원자도 포함하지 않는 적어도 하나의 화합물 B 2 내지 10중량부;
- [0041] - 가수분해시 실라놀 기를 발생시키는 2 내지 6개의 기능성 기를 갖는 에폭시실란의 가수분해물 화합물 C 1 내지 7중량부;
- [0042] - 적어도 하나의 비중합성 에테르 화합물 D 20 내지 60중량부;
- [0043] - 양이온성 중합 광개시제 유효량;
- [0044] - 라디칼성 중합 개시제 유효량을 포함하고 바람직하게는 이들로 이루어진다.
- [0045] 바람직한 실시예에서, 경화성 조성물 내 화합물 A, A', A"의 전체 중량은 상기 코팅 조성물에 포함된 중합성 화합물의 전체 중량의 적어도 80%, 바람직하게는 적어도 90%를 나타낸다.
- [0046] UV 경화성 내마모 코팅 조성물은 5 내지 7 아크릴레이트 기를 갖는 적어도 하나의 모노머 화합물 A 15 내지 30 중량부를 포함한다.
- [0047] 모노머 화합물 A는 5기능성(pentafunctional) 아크릴레이트, 6기능성(hexafunctional) 아크릴레이트, 7기능성(heptafunctional) 아크릴레이트로부터 선택될 수 있다.
- [0048] 바람직하게는, 화합물 A는 5아크릴레이트 기를 갖는다.
- [0049] 그러한 모노머들의 예는:디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 펜타아크릴레이트 에스테르를 포함한다.
- [0050] UV 경화성 내마모 조성물은 3 내지 4 아크릴레이트 기를 갖는 모노머 또는 올리고머로부터 선택되는 적어도 하나의 모노머 또는 올리고머 화합물 A' 7 내지 20중량부를 포함한다.
- [0051] 3기능성 아크릴레이트의 예는: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 에톡실레이트화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 포함한다.
- [0052] 테트라아크릴레이트의 예는: 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 에톡실레이트화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트를 포함한다.
- [0053] 본 발명자는 특허청구범위의 비율로 화합물 A와 A'를 합하면 제한된(또는 무) 균열성(cracking)과 함께 경화 코팅 조성물의 양호한 내마모성을 얻는 것이 가능해진다는 것을 알아냈다.
- [0054] 코팅 조성물에 너무 많은 화합물 A이 존재하면, 즉 30중량부 보다 많으면, 얻어지는 경화 코팅에 균열이 생길 수 있고, 또한 코팅 조성물내 7중량부 미만의 화합물 A'가 존재하는 경우에도 그러하다. 바람직하게는, 화합물 A'는 3 과 4 기능성 아크릴레이트의 혼합물을 포함한다.
- [0055] 보다 바람직하게는, 화합물 A'는 3 과 4 기능성 아크릴레이트의 혼합물로 이루어진다.
- [0056] 바람직하게는, 3 과 4 기능성 아크릴레이트는 동등한 비율로 사용된다. 전형적으로, 화합물 A'는 펜타에리트리톨 트리 과 테트라 아크릴레이트의 혼합물이다.
- [0057] UV 경화성 내마모 조성물은 2 아크릴레이트 기를 갖는 올리고머 또는 모노머 화합물 A" 10 내지 25 중량부, 바람직하게는 18 내지 22 중량부를 포함한다. 2기능성 아크릴레이트의 전형적인 예는 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡실레이트화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트이다.
- [0058] 바람직하게는, 화합물 A"는 적어도 하나의 폴리옥시알킬렌글리콜 디아크릴레이트를 포함한다.
- [0059] 화합물 A"는 물성을 조절하기 위하여 예를 들면 반응성 희석제(reactive diluents)로서 사용된다.
- [0060] 이들은 낮은 점성을 갖지만, 화합물 A 및 A'와 비교하여, 보다 낮은 가교 능력으로 인해 내마모 특성을 떨어트

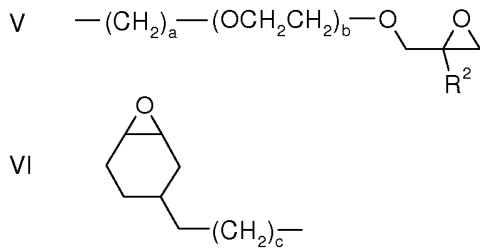
릴 수 있다. 이들을 위에서 요구된 범위에서, 낮은 농도로 사용하는 것이 권장된다.

- [0061] 화합물 A"이, 일정한 정도 까지, 최종 내마모 경화 코팅에 착색성을 부여하는데 기여한다는 것을 알아냈다.
- [0062] 추가의 모노머들, 예를 들면, 모노아크릴레이트 화합물들이 첨가될 수 있지만, 경화성 조성물의 내마모 특성을 감소시키지 않도록, 소량으로 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 코팅 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 모노아크릴레이트 화합물 5중량% 미만, 보다 바람직하게는 2중량% 미만, 그리고 더 좋게는 0% 포함한다.
- [0063] 사용될 수 있는 1기능성 아크릴레이트의 예는: 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 이소보르닐 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노아크릴레이트이다.
- [0064] 본 발명에 따른 조성물에 사용되는 에폭시 화합물 B는 적어도 두개의 에폭시 기를 포함하는 화합물이다.
- [0065] 바람직하게는, 이들은 4이하, 더 바람직하게는 3이하 에폭시 기, 그리고 심지어 더 바람직하게는 2이하 에폭시 기, 즉 오직 2개의 에폭시 기를 함유한다.
- [0066] 화합물 B는 가수분해성 기 또는 히드록시 기를 지닌 어떠한 규소 원자도 포함하지 않는다.
- [0067] 에폭시 기를 갖는 화합물의 특정 예는 비스페놀-A 디글리시딜에테르, 노볼락-타입 에폭시 수지, 1,4-부탄디올 디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올 디글리시딜에테르, 프로필렌 글리콜 디글리시딜에테르, 트리스페놀 메탄 트리글리시딜에테르, 글리세린 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르를 포함한다.
- [0068] 지환식 에폭시 기를 갖는 화합물의 특정 예는 2,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 2-(3,4-에폭시시클로헥실-5,5-스피로-3,4-에폭시)시클로헥산노네메타-디옥산, 비스(2,3-에폭시시클로펜틸)에테르, 및 EHPE-3150(지환식 에폭시 수지, DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD 제조), 비스페놀 F 에폭시(PY306, GY281 출처 Ciba-Geigy), 에폭시 페놀 노볼락(PY 307 출처 Ciba-Geigy), 지환식 디에폭시 카르복실레이트(CY-179 출처 Ciba-Geigy), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산 카르복실레이트(Union Carbide UVR-6105 및 UVR 6110), 비스-(3,4-에폭시시클로헥실)아디페이트(Union Carbide UVR-6128)를 포함한다
- [0069] 에폭시 화합물 B의 양은 내마모 코팅 조성물 내 2 내지 10 중량부, 바람직하게는 2 내지 5 중량부이다.
- [0070] 바람직하게는, 화합물 B는, 조성물 내 존재하는 다른 중합성 기와 반응할 수 있고 코팅의 폴리머 매트릭스에 연결되는, 에폭시 기 이외에 다른 반응성 기를 함유하지 않는다. 즉 바람직한 에폭시 화합물 B는 "순수한" 에폭시 화합물이다.
- [0071] 바람직하게는, 화합물 A, A', A" 및 B는 조성물 내에 존재하는 다른 중합성 기와 반응할 수 있는, 그들 각각 기술된 중합성 기 이외에 추가의 작용 기를 지니지 않는다.
- [0072] 내마모 경화 조성물은 이하에 기술되는 특정 에폭시실란의 가수분해물인 화합물 C 1 내지 7중량부를 포함한다.
- [0073] 에폭시실란이 가수분해된 형태임에도 불구하고, 에폭시실란의 양은 전통적으로 그의 가수분해전 초기 전구체(전형적으로 에폭시알콕시실란)의 중량으로 정의된다.
- [0074] 본 발명의 코팅 조성물에 사용되는 에폭시실란(들)은 가수분해시 실라놀 기를 발생시키는 2 내지 6기능성 기를 갖는다.
- [0075] 바람직하게는, 상기 에폭시실란은 다음의 식을 갖는다:



- [0076]
- [0077] 상기 식에서, R 기들은 동일하거나 다르며, 탄소 원자에 의해 Si 원자에 연결되고 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 에폭시 기를 포함하는 일가 유기 기들이다; X 기들은 동일하거나 다르며, 가수분해성 기들이다; Y는 에폭시 기를 함유하지 않고 탄소 원자에 의해 Si 원자에 연결된 1가의 유기 기이고, n 및 m은 정수이며 예를 들면 n=1 또는 2 그리고 n+m=1 또는 2이다.

[0078] 바람직한 R기들은 다음의 식 V 및 VI를 갖는다:



[0079]

[0080] 상기 식에서, R²는 알킬기, 바람직하게는 메틸기 또는 수소 원자, 보다 바람직하게는 수소 원자이다; a 및 c는 1 내지 6의 정수이고 b는 0, 1 또는 2를 나타낸다.

[0081] 가장 바람직한 에폭시실란은, 식 I에서, n=1, m=0 및 X는 C1-C5 알콕시 기, 바람직하게는 OCH₃인 에폭시실란이다.

[0082] 많은 에폭시-기능성 알콕시실란이 가수분해 전구체로서 적합하며, 에폭시디알콕시실란 예를 들면 γ-글리시드옥시프로필메틸디메톡시실란, γ-글리시드옥시프로필메틸디에톡시실란, γ-글리시드옥시프로필-메틸-디이소프로페녹시실란 및 γ-글리시드옥시에톡시프로필메틸디메톡시실란; 에폭시트리알콕시실란 예를 들면, 글리시드옥시메틸-트리메톡시실란, 글리시드옥시메틸트리에톡시실란, 글리시드옥시메틸-트리프로프옥시실란, 글리시드옥시메틸-트리부톡시실란, 베타-글리시드옥시에틸트리메톡시실란, 베타-글리시드옥시에틸트리에톡시실란, 베타-글리시드옥시에틸-트리프로프옥시실란, 베타-글리시드옥시에틸-트리부톡시실란, 베타-글리시드옥시에틸트리메톡시실란, 알파-글리시드옥시에틸-트리에톡시실란, 알파-글리시드옥시에틸-트리프로프옥시실란, 알파-글리시드옥시에틸트리부톡시실란, 감마-글리시드옥시프로필-트리메톡시실란, 감마-글리시드옥시프로필-트리에톡시실란, 감마-글리시드옥시프로필 트리프로프옥시실란, 감마-글리시드옥시프로필트리부톡시실란, 베타-글리시드옥시프로필-트리메톡시실란, 베타-글리시드옥시프로필-트리프로프옥시실란, 베타-글리시드옥시프로필트리부톡시실란, 알파-글리시드옥시프로필-트리메톡시실란, 알파-글리시드옥시프로필-트리에톡시실란, 알파-글리시드옥시프로필-트리부톡시실란, 감마-글리시드옥시부틸-트리메톡시실란, 델타-글리시드옥시부틸-트리에톡시실란, 델타-글리시드옥시부틸-트리프로프옥시실란, 델타-글리시드옥시부틸-트리부톡시실란, 델타-글리시드옥시부틸-트리메톡시실란, 감마-글리시드옥시부틸-트리에톡시실란, 감마-글리시드옥시부틸-트리프로프옥시실란, 델타-글리시드옥시부틸-트리부톡시실란, 델타-글리시드옥시부틸-트리에톡시실란, 델타-글리시드옥시부틸-트리프로프옥시실란, 알파-글리시드옥시부틸-트리메톡시실란, 알파-글리시드옥시부틸-트리에톡시실란, 알파-글리시드옥시부틸-트리프로프옥시실란, 알파-글리시드옥시부틸-트리부톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)-메틸-트리메톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)메틸-트리에톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)-메틸-트리부톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)에틸-트리에톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)에틸-트리에톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)에틸-트리프로프옥시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)-에틸-트리부톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)프로필-트리메톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)프로필-트리에톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)프로필-트리프로프옥시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)프로필-트리부톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)부틸-트리메톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)부틸-트리에톡시실란, (3,4-에폭시시클로헥실)-부틸-트리프로프옥시실란 및 (3,4-에폭시시클로헥실)부틸-트리부톡시실란을 포함한다.

[0083] 바람직하게는, 에폭시실란은 γ-글리시드옥시프로필 트리에톡시실란, γ-글리시드옥시프로필 트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실) 에틸 트리메톡시실란 및 2-(3,4-에폭시시클로헥실) 에틸트리에톡시실란 또는 이들중 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군내에서 선택된다.

[0084] 바람직하게는 에폭시실란은 γ-글리시드옥시프로필트리메톡시실란(GLYMO)를 사용한다.

[0085] 본 발명의 일 측면에 따르면, 가수분해시 실라놀 기를 발생시키는 2 내지 6의 기능성 기를 갖는 에폭시실란이 조성물의 다른 성분들과 혼합되기 전에 가수분해된다.

[0086] 가수분해는 물의 존재하에서 산성 촉매(염산, 아세트 산)를 사용하여, 이 기술분야에서 공지된 대로 수행될 수 있다.

[0087] 알콕시 기의 가수분해는 관련 알코올을 유리시켜 실라놀 기를 형성하고, 이 실라놀 기는 자발적으로 응축된다.

바람직하게는 알콕시실란은 화학양론적 양의 물과 반응하여 가수분해성 기, 전형적으로 알콕시 기를 가수분해한다.

- [0088] 내마모 경화성 조성물은 비중합성 에테르 화합물 D 20 내지 60중량부를 포함한다.
- [0089] 바람직하게는, 비중합성 에테르 화합물은 알코올 에테르 화합물이다.
- [0090] 알코올 에테르 화합물은 적어도 하나의 글리콜 에테르를 포함한다.
- [0091] 바람직하게는, 적어도 하나의 글리콜 에테르는 1-메톡시-2-프로판올 및 2-메톡시-1-프로판올의 혼합물을 포함한다. 그러한 화합물은 Dow Chemical 사에 의해 명칭 Dowanol PM[®]으로 시판되고 있다. 글리콜 에테르는 일반적으로 낮은 표면 장력을 나타낸다.
- [0092] 화합물 D가 기관과 나중에 적용되는 다음 코팅들에 대한 부착성을 향상시키는데 기여한다는 것을 알아냈다.
- [0093] 본 발명에 따른 광경화성 내마모 코팅 조성물은 적어도 하나의 양이온성 중합 광개시제를 포함한다. "양이온성 중합 광개시제"는 적절한 복사가 조사될 때 양이온성 중합을 유도할 수 있는 광개시제를 의미한다.
- [0094] 양이온성 광개시제의 예는 오늄 염(onium salts), 예를 들면 디아조늄 염(diazonium salts), 술포늄 염(sulfonium salts) 및 이오도늄 염(iodonium salts)을 포함한다. 방향족 오늄 염이 특히 바람직하다. 아이런-아렌 착물(iron-arene complexes) 예를 들면 페로센 유도체(ferrocene derivatives) 및 아릴실라놀-알루미늄 착물(arylsilanol-aluminium complexes) 등이 또한 바람직하다.
- [0095] 시판되고 있는 양이온성 광개시제의 예는 CYRACURE UVI-6970, CYRACURE[™] UVI-6974 및 CYRACURE[™] UVI-6990 (각기 Dow Chemical, USA에 의해 제조됨), IRGACURE[™] 264(Ciba Specialty Chemicals Inc에 의해 제조됨), 그리고 CIT-1682(Nippon Soda에 의해 제조됨)이다.
- [0096] UV 경화성 내마모 코팅 조성물 내 양이온성 광개시제의 양(고형 성분으로서)은 보통 약 0.01 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5중량%이다(조성물내 에폭시 기를 포함하는 모노머의 중량 기준).
- [0097] 양이온성 광개시제에 더하여, 하드 코팅 조성물은 또한 하나 이상의 라디칼 개시제, 바람직하게는 하나 이상의 라디칼 광개시제를 포함한다.
- [0098] 그러한 라디칼 광개시제의 예는 DAROCURE 1173, IRGACURE 184, IRGACURE 500, IRGACURE 651, IRGACURE 819 및 IRGACURE 907(각기 Ciba Specialty Chemicals Inc에 의해 제조됨)를 포함한다. 하드 코팅 제 조성물내 광 개시제의 양은(고형 성분으로서) 에틸렌성 불포화 모노머, 특히 아크릴레이트 모노머의 중량에 대해 예를 들면 약 0.5 내지 약 5중량%이다.
- [0099] 내마모성 코팅 조성물은 추가의 첨가제, 예를 들면 염료, 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0100] 하나의 바람직한 계면활성제는 모노카르비놀 말단 폴리디메틸 실록산으로서 1차 히드록실 기를 함유하고 이는 UV 경화성 내마모 코팅 조성물과 다음에 적용되는 코팅 양쪽 모두의 에폭시와 실라놀과 반응하여 탁월한 코팅-간 부착성을 제공한다.
- [0101] 계면활성제의 예는 상표 명 Silwet[™]으로 시판되는 것들이다.
- [0102] 부분 중합 단계를 이루는데 사용되는 양이온성 중합 개시제는 바람직하게는 UV 조사하에서 광활성된다.
- [0103] 전형적으로, 중합을 이루기 위해 하드 코팅에 가해지는 에너지는 2.65 내지 3.05J/cm²(UV-B)이다.
- [0104] 조사는 전형적으로 5초 내지 30초 동안, 바람직하게는 15초 내지 18초 시간 동안 적용된다.
- [0105] 경화된 코팅의 두께는 요구되는 특정 용도에 맞추어질 수 있고 바람직하게는 2 내지 20미크론, 보다 바람직하게는 5 μ m 내지 15 μ m, 더욱 더 바람직하게는 8 내지 10미크론, 전형적으로는 8.5 내지 9.5 μ m이다.
- [0106] 본 발명에 따른 UV 경화성 내마모 코팅 조성물이 적용되는 기관은 미네랄 유리 또는 유기 유리, 바람직하게는 유기 유리로 제조될 수 있다. 유기 유리 기관은 유기 안과용 렌즈로 통용되는 임의의 물질로 만들어질 수 있다. 이 임의의 물질은, 예를 들면 열가소성 폴리카보네이트 및 폴리우레탄 등의 열가소성 물질, 또는 열경화성(가교) 물질을 포함하며, 열경화성(가교) 물질은 예를 들면: 에틸렌 글리콜 비스(알릴 카보네이트), 디에틸렌 글리콜 비스(2-메틸 카보네이트), 디에틸렌 글리콜 비스(알릴 카보네이트), 에틸렌 글리콜 비스(2-클로

로알릴 카보네이트), 트리에틸렌 글리콜 비스(알릴 카보네이트), 1,3-프로판디올 비스(알릴 카보네이트), 프로필렌 글리콜 비스(2-에틸알릴 카보네이트), 1,3-부텐디올 비스(알릴 카보네이트), 1,4-부텐디올 비스(2-브로모알릴 카보네이트), 디프로필렌 글리콜 비스(알릴 카보네이트), 트리메틸렌 글리콜 비스(2-에틸알릴 카보네이트), 펜타메틸렌 글리콜 비스(알릴 카보네이트), 이소프로필렌 비스페놀 A 비스(알릴 카보네이트), 폴리(메타)아크릴레이트 등의 선형 또는 분지형 지방족 또는 방향족 폴리올의 알릴 카보네이트 등의 알릴 유도체의 중합에 의해 얻어지는 열경화성(가교)물질 및 코폴리머계 기관, 예를 들면 알킬 메타아크릴레이트, 특히 메틸(메타)아크릴레이트 및 에틸(메타)아크릴레이트 등의 C₁-C₄ 알킬 메타아크릴레이트의 중합에 의해 얻어지는 기관, 비스페놀-A, 폴리에톡실레이트화 방향족(메타)아크릴레이트, 예를 들면 폴리에톡실레이트화 비스페놀레이트 디(메타)아크릴레이트, 폴리티오(메타)아크릴레이트, 열경화성 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리에폭시드, 폴리에피실과이드로부터 유도된 코폴리머와 (메타)아크릴 폴리머를 포함하는 기관, 및 이들의 코폴리머와 혼합물들로 제조될 수 있다. (메타)아크릴레이트는 메타아크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다.

- [0107] 특히 권장되는 기관은 PC(폴리카보네이트)로 제조된 기관(AIRWEAR[®] Essilor 렌즈의 기관)이다.
- [0108] 다른 권장되는 기관들 중에는 프랑스 특허 출원 FR2734827에 개시된 것들과 같은 티오(메타)아크릴 모노머의 중합에 의해 얻어지는 기관 및 폴리티오우레탄 물질로 제조된 기관이 있다.
- [0109] 기관이 위의 모노머들의 혼합물을 중합시켜 얻어질 수 있다는 것은 분명하다.
- [0110] 바람직하게는, 기관은 안과용 렌즈이다.
- [0111] 본 발명의 하드 코팅은, 전처리 되거나 그렇지 않은 기관의 맨 표면 상에 또는 내충격 및 또는 부착성 향상 프라이머 코팅 등의 기능성 코팅에 의해 미리 코팅된 표면 상에 직접 퇴적될 수 있으며, 기능성 코팅의 두께는 일반적으로 0.5 내지 3미크론, 바람직하게는 0.8 내지 1.2미크론이다.
- [0112] 그러한 내충격 프라이머 코팅은 이 기술분야에서 공지되어 있고 예를 들면 WO 0050928, EP 1651986, EP 404111, EP 0680492에 개시되어 있으며 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0113] 내마모 경화성 코팅 조성물은 그위에 퇴적되는 다음 코팅들에 대해, 다음 코팅들의 성질에 상관없이, 우수한 부착성을 부여하는 특징을 가지며 그리고 바람직하게는 액체 조성물로부터 얻어진 다음 코팅에 대해서 양호한 부착 특성을 부여하는 특징을 갖는다.
- [0114] 다음 코팅들은 솔-겔 반사방지 코팅들, 에폭시 또는 실라놀을 함유하는 기타의 UV 경화성 코팅들, 전통적인 열경화 폴리실록산 하드 코팅들 또는 자유 히드록실 기를 함유하는 임의의 코팅들을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0115] 솔/겔 공정에 의해 얻어지고 바람직하게는 반사방지 스택에 포함되는 다음 코팅들에 대해 특히 양호한 부착 특성이 발견되었다.
- [0116] 이 기술분야에서 공지된 바처럼, 그러한 코팅들은, 부분적으로 응축되어 솔을 이루는, 알콕시실란 또는 금속 알콕사이드 등의 가수분해성 기를 함유하는 전구체의 가수분해에 의해 얻어진다.
- [0117] 전형적으로, 전구체는 하나 이상의 에폭시알콕시실란일 수 있다.
- [0118] 전구체는 본 발명의 내마모 경화성 조성물의 화합물 B에 대해 이전에 기술된 것과 같은 에폭시실란들 사이에서 선택될 수 있다.
- [0119] 바람직하게는, 에폭시실란 가수분해물은 콜로이드 충전체를 함유한다.
- [0120] 본 발명의 내마모 코팅 조성물에 대한 최상의 부착 특성을 제공하는 반사방지 스택은 US 특허출원 제 20060275627호에 기재되어 있으며 그의 내용은 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0121] 바람직하게는, 본 발명의 내마모성 코팅에 인접한 솔/겔 AR의 제1 층은 고굴절률 또는 중간 굴절률 층으로 제조되며, 각기 1.70 내지 2와 1.50 내지 1.80의 굴절률 N_D²⁵를 갖고 제1 경화성(hardenable) 조성물의 경화(hardening)로부터 얻어지고 또한 (i) 에폭시 또는 (메타)아크릴옥시 기를 함유하고 실라놀 기로 가수분해가능한 적어도 두개의 기를 가지는 적어도 하나의 전구체 화합물의 가수분해 및 응축으로부터 얻어지는 유기-무기 혼성 매트릭스 및 (ii) 직경 1 내지 100nm, 바람직하게는 2 내지 50nm의 입자 형태를 갖는 적어도 하나의 콜로이드 금속 산화물 또는 적어도 하나의 콜로이드 칼코젠화합물(chalcogenide) 또는 이들 화합물의 혼합물을 포함한다.

- [0122] 특히 유리한 방식으로, 고 또는 중간 굴절률 층의 매트릭스에 분산된 미네랄 입자들은: TiO₂, ZnO, ZnS, ZnTe, CdS, CdSe, IrO₂, WO₃, Fe₂O₃, FeTiO₃, BaTi₄O₉, SrTiO₃, ZrTiO₄, MoO₃, Co₃O₄, SnO₂, 비스무스-계 3원 산화물, MoS₂, RuO₂, Sb₂O₄, BaTi₄O₉, MgO, CaTiO₃, V₂O₅, Mn₂O₃, CeO₂, Nb₂O₅, RuS₂ 및 이들 화합물의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 산화물 또는 콜로이드 칼코겐화합물(chalcogenide)을 함유한다. 고 굴절률 층은 또한 실리카 SiO₂를 함유할 수 있다.
- [0123] 바람직하게는 고굴절률 층에 분산된 금속 산화물은 루틸 형태의 복합 티타늄 산화물이다.
- [0124] 또 다른 바람직한 특징에 따르면, 고 또는 중간 굴절률 층의 유기-무기 매트릭스에 분산된 미네랄 입자들은 TiO₂, SnO₂, ZrO₂ 및 SiO₂ 계 복합 구조를 갖는다. 그러한 입자들은 일본 특허 출원 JP-11310755에 기재되어 있다.
- [0125] 일본 특허 출원 JP-2000-204301에 기재된 바와 같은 ZrO₂ 및 SiO₂의 혼합물을 포함하는 셸과 루틸 형태의 TiO₂, SnO₂의 코어의 코어/셸 구조를 갖는 복합재 형태의 금속 산화물 입자들이 본 발명의 명세서에서 특히 권장된다.
- [0126] 바람직하게는, AR 코팅의 제1층은 10 내지 200nm, 바람직하게는 80 내지 150nm의 두께를 갖는다.
- [0127] 다음 단계에서, AR 코팅의 다른 층들이 적용될 수 있다. 예를 들면 AR 코팅이 2-층 구조의 코팅일 경우, 바람직하게는 40 내지 150nm의 두께를 갖는 저굴절률 층(1.38 내지 1.44의 굴절률)이 적용될 수 있거나, 또는 AR 코팅이 3-층 구조의 스택(stack)일 경우, 고 굴절률 층에 이어서 저굴절률 층이 적용될 수 있다.
- [0128] 본 발명은 아래에 기재된 예들에 의해 추가로 예시된다. 이들 예들은 본 발명을 예시하기 위한 것이고 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다.
- [0129] 예
- [0130] 실험:
- [0131] 다음의 조성물이 제조된다:
- [0132] 각기 성분의 양은 중량부로 표현된다.
- [0133] GLYMO는 따로 가수분해되고 다른 성분들의 혼합물에 첨가된다.

표 1

성분	성분 1	성분 2	성분 3
SR399(디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트)	28.283	21.801	21.801
PETIA(펜타에리트리톨 트리 및 테트라아크릴레이트(1:1))	14.884	11.473	11.473
SR230(디에틸렌글리콜 디아크릴레이트)	22.332	17.214	17.214
SR238(1,6 헥산디올디아크릴레이트)	2.987	2.302	2.302
GE-21(1,4 부탄디올 디글리시딜에테르)	3.722	2.869	2.869
IRG-500(자유 라디칼 광개시제)	1.86	1.434	1.434
SLF-18(계면활성제-알콕실레이트화 선형 알코올)	0.186	0.143	0.143
UVI-6992(양이온성 광개시제)	0.186	0.143	0.143
GLYMO(γ-글리시드옥시 프로필트리메톡시실란)	2.520	1.936	3.260
0.1N HCl	0.578	0.445	0.740
DOWANOL PM(1-메톡시-2-프로판올)	11.067	40.000	38.379

프로필렌 글리콜 프로필 에테르	11.067	---	---
Silwet L7608(계면활성제)	0.314	0.242	0.242
전체	100.0	100.0	100.0

표 2

성분	성분 T (비교예)	성분 U (비교예)	성분 V (비교예)
SR399(디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트)	38.00	36.48	28.283
PETIA(펜타에리트리톨 트리 및 테트라아크릴레이트(1:1))	20.00	19.20	14.884
SR230(디에틸렌글리콜 디아크릴레이트)	30.00	28.80	22.332
SR238(1,6 헥산디올디아크릴레이트)	4.00	3.84	2.987
GE-21(1,4 부탄디올 디글리시딜에테르)	5.00	4.80	3.722
IRG-500(자유 라디칼 광개시제)	2.50	2.40	1.86
SLF-18(계면활성제-알콕실레이트화 선형 알코올)	0.25	0.24	0.186
UVI-6992(양이온성 광개시제)	0.25	0.24	0.186
GLYMO(γ -글리시드옥시 프로필트림톡시실란)	---	3.26	---
0.1N HCl	---	0.74	---
DOWANOL PM(1-메톡시-2프로판올)	---	---	11.067
프로필렌 글리콜 프로필 에테르	---	---	11.067
Silwet L7608(계면활성제)	---	---	0.314
전체	100.0	100.0	96.9

[0135]

[0136] 퇴적을 위한 일반 절차:

[0137] 1) 내마모성 코팅의 코팅 및 경화

[0138] 내마모 코팅 조성물이 다음의 조건으로 폴리카보네이트(PC) 렌즈 상에 적용된다: 불록한 측면상에 증착된 반사 방지 코팅을 갖는 스톡(stock) 하드 코트 반제품의 폴리카보네이트 렌즈들을 표면처리한 후, 내마모 코팅을 오목한 측면 상에 스핀 코팅하고 아래에 기술된 것 처럼 UV 경화한다:

[0139] 적용: 내마모 코팅을 1200rpm의 회전 속도에서 4초의 기간 동안 회전하는 렌즈의 오목한 측면에 적용한다. 적용 후에 렌즈를 1초 미만의 시간안에 1300rpm으로 가속하고 4초 동안 1300rpm으로 회전한다.

[0140] UV 경화 조건: 내마모 코팅들을, 약 15초의 노출 시간을 갖는 Fusion 시스템 H+ Bulb에 의해, Lesco "EZ-CURE UV" 경화 모듈을 사용하여 경화하여, 액체 코팅에 대해 100% 불포화 대비 평균 14.2% 불포화 모노머를 남긴다. 얻어진 두께는 조성물 1 내지 3과 조성물 T, U 및 V에 대해 8 내지 10미크론이다.

[0141] 그 다음, 렌즈들을 스핀 AR 코팅의 적용 전에 냉각한다.

[0142] 2) AR 코팅의 퇴적 및 경화 절차:

[0143] 스핀 AR 솔/젤 코팅들을 A10 스핀 코팅 머신을 사용하여 적용하고 A10 머신에서 IR 히터를 사용하여 점성이 없

는 상태로 경화한다.

- [0144] 코팅된 렌즈들을 DIMA 컨베이어 오븐에서 20분 동안 130℃의 최종 경화 처리한다.
- [0145] 자세한 퇴적 공정은 이하에서 설명된다:
- [0146] 2.1-AR 용액의 제조 공정
- [0147] 2.1.1-고굴절률(HI)슬/겔 코팅 용액(용액 1)
- [0148] 90.45g의 글리시드옥시프로필트리메톡시실란(Siventor)의 무게를 비이커로 달고 교반한다. 20.66g의 0.1N 산을 적상으로 용액에 첨가한다. 모든 산이 첨가되었을 때, 가수분해물을 추가로 15분 동안 교반한다. CCIC로부터 (건조 물질 20중량%을 갖는) TiO₂ 콜로이드 Optolake® 1120Z(11RU-7.A8)의 콜로이드 640g의 무게를 달고, 콜로이드 용액에 160g의 메탄올을 첨가하고 15분 동안 주위 온도에서 교반한다.
- [0149] 800g의 콜로이드-메탄올 용액을 가수분해된 글리시드프로필트리메톡시실란에 첨가한다.
- [0150] 용액을 주위 온도에서 24시간 동안 교반한다. 99% 알루미늄 아세틸아세톤에이트([CH₃COCH-C(O-)CH₃]₃Al, Sigma Aldrich) 9.14g의 무게를 달고 용액에 첨가한다. 79.75g의 메탄올을 혼합물에 첨가한다. 용액의 교반이 주위 온도에서 추가로 1 시간동안 계속되고, 그 다음 건조 추출물을 측정한다.
- [0151] 값은 20%이다.
- [0152] 회석제는 이소프로판올(Carlo-Erba)이다. 무게를 달고 용액에 첨가할 용매의 양은 건조 추출물의 6%의 회석물에 해당되어야 한다. 이 새로운 6% 용액을 5시간 동안 교반하고, 기공 3 μ m의 카트리지를 통해 여과하고, 그 다음 -18℃의 냉장고에 저장한다.
- [0153] 퇴적을 위해, 이 용액 1ml를 스핀 코팅에 의해 렌즈상에 퇴적한다.
- [0154] 2.1.2-저굴절률(LI) 슬/겔 용액(용액 2)
- [0155] 8.1g의 플루오로실란(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸-1-트리에톡시실란: C₁₄H₁₉F₁₃O₃Si, Roth-Sochiel)을 65.6g의 테트라에톡시실란(Si(OC₂H₅)₄, Keyser Mackay)과 혼합한다. 혼합물을 15분 동안 교반한다. 그 다음 26.3g의 0.1N 염산(0.1N HCl, Panreac)을 첨가한다. 가수분해물을 주위 온도에서 24시간 동안 교반한다. 737.7g의 2-메틸-2-부탄올(C₂H₅C(CH₃)₂OH, Sigma Aldrich), 316.2g의 2-부탄논(C₂H₅COCH₃, Carlo Erba) 및 0.28g의 촉매(Polycat-SA-1/10, Air products)를 첨가한다. 용액을 2시간 동안 교반하고, 기공 0.1 μ m의 카트리지를 통해 여과하고, 그 다음 -18℃의 냉장고에 저장한다.
- [0156] 퇴적을 위해, 이 용액 1ml를 스핀 코팅에 의해 렌즈상에 퇴적한다.
- [0157] 2.2-2AR 층들의 퇴적 공정
- [0158] 1)로부터 얻어진 내마모 코팅을 갖는 렌즈 기관을 조정가능한 속도의 회전 지지체에 고정한다.
- [0159] (HI) 용액의 부피 0.5 내지 5ml를 0.3s안에 기관의 중심에 퇴적한다.
- [0160] 그 다음 지지체의 회전 속도를 1750-2300 rev/min으로 조정하여, 회전에 의해 고 굴절률 물질의 막에 의한 기관의 코팅을 얻고(회전 시간:15s), 이렇게 코팅된 기관은 그 다음 16s 동안 적외선 가열 전-처리를 하여 코팅된 기관 표면의 온도가 80 내지 90℃가 되게 한다.
- [0161] 그 다음 코팅된 기관을 주위 온도 이하 온도의 기류로 10 내지 50s 동안 냉각하고, 그 다음 (LI) 용액의 부피 0.5 내지 5ml가 코팅 기관 상에 0.3s 안에 퇴적하고, 그 다음 지지체 회전 속도를 1900-2000rev/min으로 고정하여, 회전에 의해 저굴절률의 물질의 막에 의한 코팅을 얻는다(회전 시간: 15s).
- [0162] 본 발명에 따른 내마모 코팅 및 반사-방지 스택으로 코팅된 기관이 이렇게 얻어지고, 이 기관은 연속적으로 내마모 코팅, 고굴절률 물질의 막 및 저굴절률 물질의 막을 포함하며, 그 다음 이 기관을 8초 동안 적외선 가열 전처리를 한다. 수행되는 프리-베이킹(pre-baking)은 각기 단계에서 동일하다: 이는 렌즈의 표면을 적외선(IR) 장치로 가열하는 것으로 구성된다. 450W 전력을 갖는 적외선 세라믹 물질을 렌즈 표면 근처로 가져간다. 렌즈

표면의 온도는 프리-베이킹 단계 종료시 25℃에서 70-80℃가 된다.

[0163] 냉각은 렌즈의 표면 상에 주위 온도의 기류를 향하게 하는 것으로 이루어진다.

[0164] 최종 열 처리:

[0165] 본 발명에 따른 내마모 코팅과 반사방지 스택으로 코팅된 광학 유리를 그 다음 DIMA Conveyor 오븐에서 20분 동안 130℃의 최종 열처리를 한다.

[0166] 조건은 이하의 표 3에 요약되어 있다.

표 3

예.	용액	퇴적 속도 Rpm	전경화 시간(초)	냉각시간 (초)	용액 2	퇴적 속도 Rpm	전경화 시간(초)	냉각시간 (초)	최종 열 처리(분)
	HI	1750	16"	50"	LI	1700	8"	50"	13mn-Dima

[0168] 3-테스트:

[0169] 경화된 코팅 상에(건조 상태) 그리고 코팅된 렌즈들을 30분 동안 끓는 물에 노출한 후에(습한 상태) 망상선 부착 테스트(crosshatch adhesion test)를 수행한다. 렌즈들은 0부터 5까지 등급이 매겨지며, 0은 완벽한 부착을 나타낸다.

[0170] 전사된 코팅들의 건조 부착성을 망상선 부착 테스트를 사용하여 ASTM D3359-93에 따라, 코팅을 통해 첫번째 일련의 5개의 선들을 칼(razor)로 1mm 이격되게 절단 형성하고, 이어서 두번째 일련의 5개의 선들을 1mm 이격되게 첫번째 연속에 직각으로 절단 형성하여 25개의 정사각형을 포함하는 망상선 패턴을 형성한다. 기류로 망상선 패턴을 붙어서 선을 긋는 동안 형성된 티끌을 제거 한후, 깨끗한 셀로판 테이프(3M SCOTCH® n° 600)을 그 다음 망상선 패턴 위에 적용하고 아래로 세게 눌러지고, 그 다음 코팅 표면에 수직인 방향으로 코팅으로부터 신속히 당겨서 떨어지게 한다. 그 다음 새 테이프의 적용과 제거를 두번 더 반복한다. 부착성은 다음과 같이 등급이 매겨진다(0은 가장 좋은 부착성을 나타내고, 1-4는 중간, 그리고 5는 가장 나쁜 부착성을 나타낸다):

표 4

부착성 점수	제거된 사각형	그대로 남은 면적%
0	0	100
1	< 1	>96
2	1 내지 4	96-84
3	> 4 내지 9	83-64
4	> 9 내지 16	63-36
5	> 16	<36

[0172] 내구성 테스트(스크래치 및 박리 테스트)

[0173] 예들의 렌즈들을 이하에 명시된 조건하에서 내구성을 테스트(QUV S&P(스크래치 및 박리 테스트로 불림))를 한다:

[0174] 테스트는 장치 Q PANEL™, 모델 QUV 상에서 수행된다.

[0175] 렌즈는 45℃의 체임버와 물로 포화된 분위기(렌즈의 표면상의 물의 응축)에서 2시간 동안 놓여진다. 그 다음 물의 응축을 멈추고 렌즈를 45℃에서 2시간 동안 UV 조사(0.75W/m² /mm)한다. 그 다음 렌즈는 물의 응축을 다시 시작하게 45℃에서 조사 없이 3시간 동안 놓아둔다. 그 다음, 마지막으로 렌즈를, 응축 없이, 45℃에서 3시간 동안 UV 조사(0.75W/m² /mm)한다.

[0176] 위의 테스트는 여러번 반복된다. 기계적인 응력이 10시간 마다 이 렌즈상에 가해진다. 기계적인 응력이 반사방지 스택킹의 감지할 수 있을 정도의 열화가 유도될 때 테스트를 멈춘다.

- [0177] 수행된 기계적인 테스트는 다음과 같다:
- [0178] 광학 기계상으로부터 얻어질 수 있는 합성 미세섬유 천(synthetic microfibre cloth)이 광학 렌즈를 닦는데 사용된다. 폴리아미드와 Nylon® 필라멘트로 구성된, 상기 천은 다음의 최소 치수: 30mm×30mm, 0.35mm 내지 0.45mm 두께 그리고 최소 섬유 밀도 10000/cm²를 가져야 한다. 그러한 천의 예는 상표 명 Savina MinimaxTM으로 KANEBO사에 의해 제조되는 것이다.
- [0179] 그 다음 천을 탈이온수에 적어도 2분 동안, 물로 포화될 때까지 액침한다. 그 다음 천을 회수하고 3개 포개진 층으로 접고 렌즈의 중심에 놓는다. 그 다음 직경 6.5 내지 7mm의 지우개(eraser)를 천의 중심에 적용한다. 5±1N의 힘이 이 지우개에 가해지고 전방-및-후방으로의 이동이 30mm의 거리에 대해(이동의 중간지점은 렌즈의 가운데에 중심을 둠), 초당 한 사이클(하나의 앞과 뒤로의 이동)을 수행하여 이루어진다. 전체 25회 사이클이 수행되고, 그 다음 렌즈는 그의 축을 중심으로 90° 회전된다. 추가적으로 25회 사이클이 수행된다.
- [0180] 그 다음 렌즈를 육안으로 시각적으로 조사한다.
- [0181] 검은 배경에 대비되게 놓고, 렌즈의 반사를 조사한다.
- [0182] 반사된 빛의 광원은 200lux 광원이다.
- [0183] 반사방지 스택이 얇은 층으로 갈라진 구역들은 밝게 보인다.
- [0184] 직경이 20mm 중심 구역에서 5% 보다 큰 렌즈 표면이 기계적 응력을 받아 얇은 층으로 갈라지면 렌즈는 감지할 수 있을 정도의 반사방지 열화를 갖는 것으로 간주한다.
- [0185] 그러면 렌즈는 테스트에 실패한다. 실패 횟수가 결과 표에 표기 및 보고되어 있다.
- [0186] 예:
- [0187] 예 1 및 비교예 1-4:
- [0188] 4개의 통상 UV 내마모 코팅들, 및 내마모 UV 경화성 코팅 조성물 n° 3(본 발명)을 폴리카보네이트 렌즈에 적용하고 이어서 다층 솔젤 반사방지 코팅을 위에 기술된 코팅 절차에 따라 적용한다.
- [0189]

	<u>명칭</u>	<u>제조사(코팅 타입)</u>	
--	-----------	-------------------	--
- [0190] ● HT-450TM Gerber Coburn/LTI (솔벤트 보유 UV 경화성 코팅)
- [0191] ● HT-850TM Gerber Coburn/LTI 솔벤트 보유 UV
- [0192] ● UV-33TM Ultra Optics/LTI 솔벤트 보유 UV
- [0193] ● SHC-NT2TM Gerber Coburn/LTI 솔벤트 보유 UV
- [0194] 그 다음 얻어진 렌즈들의 부착성을 평가한다.

표 5

예	내마모 코팅	AR 코팅 부착성 건조 상태	AR 코팅 부착성 습한 상태	AR 젖음 (표면)	AR 부착성
비교예 1	HT-450 TM	실패	실패	양호	5/5/5/5/5
비교예 2	HT-850 TM	실패	실패	양호	5/5/5/5/5
비교예 3	UV-33 TM	N/A	N/A	불량	N/A
비교예 4	SHC-NT2 TM	실패	실패	양호	5/5/5/5/5
예 1 (본 발명)	조성물 3	통과	통과	우수	0/0/0/0/0

[0196] 비교예 3에 대해, 불량한 젖음에 기인해 부착성을 측정하는 것이 불가능했다.

[0197] 예 2 내지 3 및 비교예 5 내지 7:

표 6

예	내마모 코팅	글리콜 에테르 %	에폭시실란의 가수분해물 %	고형물 %	실패까지의 스크래치&박리 시간
비교예 5	조성물 T	0%	0%	100%	30시간
비교예 6	조성물 U	0%	4%	100%	40시간
비교예 7	조성물 V	22%	0%	78%	60시간
예 2	조성물 1	22%	4%	78%	80시간
예 3	조성물 3	40%	4%	60%	> 100시간

[0199] 이들 예들은 현저한 향상(S&P 테스트에 대해 80시간)을 얻기 위해서는 특허청구범위 비율의 성분 C(가수분해성기를 갖는 에폭시실란의 가수분해물)과 비 중합성 에테르 글리콜 에테르(성분 D)의 존재가 필요하다는 것을 보여준다.

[0200] 예 4 및 비교예 8 내지 11:

[0201] 예 1 내지 4와 동일한 내마모 통상 코팅들을 다음의 본 발명(코팅 조성물 3)과 비교한다: 각각의 이들 코팅들로 폴리카보네이트 렌즈들을 먼저 코팅하고, 이어서 EP614957의 예 3에 기재된 열 경화성 폴리실록산 코팅 조성물을 적용하고, 3.5 내지 4.0 μ m의 두께로 딥코팅하고 75 $^{\circ}$ C에서 15분 동안 경화하고, 이어서 대류 오븐을 이용하여 3시간 동안 100 $^{\circ}$ C의 최종 경화에 의해 얻어진다.

[0202] 그 다음 각각의 렌즈 군은 표면상(cosmetics) 비교되고 건조 상태 및 끓는 물에 30분 동안 노출된 후 양쪽 모두에 대해 UV 경화성 코팅에 대한 오가노실란 코팅의 부착성을 테스트한다.

표 7

예	내마모 코팅	표면(젖음)	건조 상태 부착	습한 상태 부착
비교예 8	HT-450 TM	양호	실패	실패
비교예 9	HT-850 TM	양호	실패	실패
비교예 10	UV-33 TM	불량	N/A	N/A
비교예 11	SHC-NT2 TM	양호	실패	실패
예 4 (본 발명)	조성물 3	양호	통과	통과