



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102056993 A

(43) 申请公布日 2011.05.11

(21) 申请号 200980121821.8 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2009.06.09 C09D 4/06 (2006.01)
(30) 优先权数据 C09D 133/08 (2006.01)
12/138,621 2008.06.13 US C08K 5/06 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2010.12.10
(86) PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/057102 2009.06.09
(87) PCT申请的公布数据
W02009/150154 EN 2009.12.17
(71) 申请人 埃西勒国际通用光学公司
地址 法国沙朗通勒蓬
(72) 发明人 R·瓦勒里
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 林柏楠 张蓉琚

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

与随后涂层和相应涂覆基材具有良好附着性的可光固化丙烯酸系涂料组合物

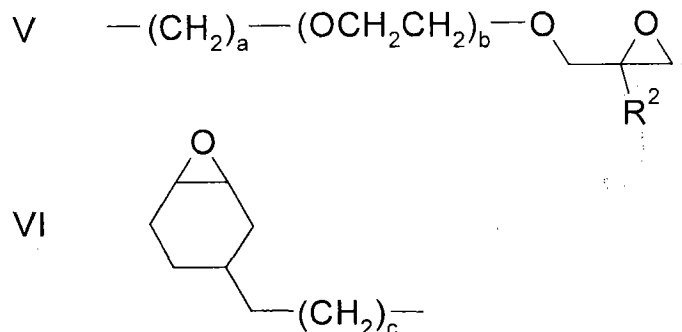
(57) 摘要

耐磨可光固化丙烯酸系涂料组合物,其可提供与沉积在其上的随后涂层的良好附着性,和硬涂覆制品,尤其是光学制品如眼科透镜,其包含涂覆有由提供良好随后附着性的耐磨丙烯酸系涂料组合物获得的涂层的基材。所述组合物包含足够量的至少一种具有 5-7 个丙烯酸酯基团的化合物、至少一种具有 3-4 个丙烯酸酯基团的化合物、至少一种具有 2 个丙烯酸酯基团的化合物、至少一种双环氧化合物、至少一种环氧基硅烷水解产物和至少一种非可聚合醚化合物。

1. 耐磨可光固化涂料组合物,其包含:
 - 15-30 重量份至少一种具有 5-7 个丙烯酸酯基团的单体化合物 A;
 - 7-20 重量份至少一种选自具有 3-4 个丙烯酸酯基团的单体或低聚物的单体化合物或低聚化合物 A' ;
 - 10-25 重量份至少一种具有两个丙烯酸酯基团的单体化合物或低聚化合物 A'' ;
 - 2-10 重量份至少一种具有至少两个环氧基团并且不包含任何带有可水解基团或羟基的硅原子的化合物 B ;
 - 1-7 重量份化合物 C,其为具有 2-6 个在水解下产生硅烷醇基团的官能团的环氧基硅烷的水解产物 ;
 - 20-60 重量份至少一种非可聚合醚化合物 D ;
 - 有效量的阳离子聚合光敏引发剂 ;
 - 有效量的自由基聚合引发剂。
2. 根据权利要求 1 的可固化涂料组合物,其中化合物 A、A' 和 A'' 的总重量占所述涂料组合物中包含的可聚合化合物总重量的至少 80%。
3. 根据权利要求 1 的可固化涂料组合物,其中化合物 A 具有 5 个丙烯酸酯基团。
4. 根据权利要求 1 的可固化组合物,其中化合物 A'' 包括至少一种聚氧亚烷基二醇二丙烯酸酯。
5. 根据权利要求 1 的可固化组合物,其中非可聚合醚化合物 D 为醇醚化合物,其优选包括至少一种二醇醚。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的可固化组合物,其包含 35-55 重量份的非可聚合醚化合物 D。
7. 根据权利要求 1 的可固化组合物,其中所述环氧基硅烷具有下式: $R_n Y_m Si(X)_{4-n-m}$ (I)

其中基团 R 相同或不同,为通过碳原子连接至 Si 原子的单价有机基团并包含至少一个,优选一个环氧官能;基团 X 相同或不同,为可水解基团,优选为 C_1-C_5 烷氧基,更优选为 $-OCH_3$; Y 为不含有环氧基且通过碳原子连接至 Si 原子的单价有机基团, n 和 m 为整数如 $n = 1$ 或 $2, n+m = 1$ 或 2 ; 优选 $n = 1$ 且 $m = 0$ 。

8. 根据权利要求 7 的可固化组合物,其中基团 R 具有式 V 和 VI:



其中为 R^2 为烷基或氢原子; a 和 c 为 1-6 的整数, b 为 0、1 或 2。

9. 包含透明基材和施加在其上的由权利要求 1-8 中任一项的耐磨可光固化涂料组合物的固化产生的耐磨涂料组合物的制品。
10. 根据权利要求 9 的制品,其具有沉积在固化的耐磨涂料组合物上并附着在其上的

随后涂层。

11. 根据权利要求 10 的制品,其中所述随后涂层使用溶胶 / 凝胶法获得并包含在抗反射叠层中。

12. 根据权利要求 10 或 11 的制品,其中在施加所述随后涂层之前没有对固化的耐磨涂层组合物进行预处理步骤。

13. 根据权利要求 10 的制品,其中所述随后涂层包含环氧基硅烷水解产物和胶态填料。

14. 根据权利要求 10 的制品,其中所述随后涂层的厚度为 10-200nm,优选为 80-150nm。

15. 根据权利要求 9 的制品,其进一步定义为眼科透镜。

与随后涂层和相应涂覆基材具有良好附着性的可光固化丙烯酸系涂料组合物

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 本发明涉及可向沉积在其上的随后涂层具有提供附着性的耐磨可光固化丙烯酸系涂料组合物,和包含涂覆有由上述提供良好随后附着性的耐磨丙烯酸系涂料组合物得到的涂层的基材的硬涂覆制品,尤其是光学制品如眼科透镜。

[0003] 相关技术背景

[0004] 在透镜基材如眼科透镜的至少一个主表面上涂覆若干涂层以赋予该透镜基材额外的或改进的光学或力学性能是本领域普遍的做法。这些涂层通常指定为功能涂层。

[0005] 因此,通常的做法是在通常由有机材料制成的透镜基材的至少一个主表面上从透镜基材表面开始涂覆连续的耐磨涂层和 / 或耐划涂层(硬涂层)、抗反射涂层和防污面涂层。

[0006] 沉积在耐磨和 / 或耐划涂层上方的涂层必须具有良好的附着性,无论是什么沉积工艺。

[0007] 将可光固化丙烯酸系涂料,尤其是可 UV 固化丙烯酸系涂料用作耐磨涂料是本领域已知的。

[0008] 通常对丙烯酸系涂料感兴趣的是它们可以在短时间内聚合。

[0009] 然而,这些可 UV 固化丙烯酸系涂料的问题是难以得到与沉积在其上的随后涂层的良好附着性。

[0010] 当随后的涂层为通过旋涂或浸渍工艺施加的溶胶 / 凝胶抗反射涂料组合物时,该问题尤其关键。

[0011] 目前的市售可 UV 固化涂料在润湿性方面从中等到非常差并显示出与旋涂在它们表面上的涂层的差的附着性,除非在施加随后涂层之前使用一些类型的表面处理。

[0012] 丙烯酸系涂料是熟知的。例如,US 6,100,313 描述了可 UV 固化耐磨涂料组合物同时具有良好的可着色性和耐磨性。

[0013] 该专利中描述的涂料组合物基本上没有挥发物并包含至少 10 重量%的固体,该固体基于环氧官能烷氧基硅烷的水解产物,选自缩水甘油醚、烯丙醚和乙烯基醚的可聚合醚,及不同于所述可聚合醚的烯键式不饱和单体。

[0014] US 6,780,232 和 US 7,037,585 还描述了相似的可 UV 固化涂料组合物,其包含环氧官能烷氧基硅烷的水解产物、未水解的环氧官能烷氧基硅烷、烯键式不饱和单体。烯键式不饱和单体通常为丙烯酸酯单体。所需丙烯酸酯具有的丙烯酸酯官能度不大于 2。

[0015] 这些专利解决的主要问题是得到可着色的硬涂层。

[0016] 没有提出与施加的随后涂层的附着性问题相关的特别具体的问题。

[0017] 因此仍需要提供解决这种问题的可光固化,优选可 UV 固化耐磨组合物。

[0018] 发明概述

[0019] 本发明的第一个目的是提供可光固化, 优选可 UV 固化耐磨涂料组合物, 其具有良好的耐磨性和与宽范围基材的良好附着性, 无论该基材预处理过或未预处理, 尤其是由 PC 材料制备的基材 (双酚 A 的聚碳酸酯如 Lexan[®]型)。

[0020] 本发明的第二个目的是提供可光固化, 优选可 UV 固化的耐磨涂料组合物, 其一旦固化便提供与沉积在其上的随后涂层的良好附着性, 尤其是溶胶 / 凝胶涂层, 包括溶胶 / 凝胶抗反射涂层, 而不需要额外的预处理步骤, 如皂洗、碱处理、电晕或等离子预处理。

[0021] 为实现至少一种前述目的, 本发明人发现通过组合特定丙烯酸酯、环氧化合物、水解硅烷醇和非可聚合醚化合物并仔细控制它们各自的量得到的特定组合物。

[0022] 该涂料组合物包含:

[0023] -15-30 重量份至少一种具有 5-7 个丙烯酸酯基团的单体化合物 A;

[0024] -7-20 重量份至少一种选自具有 3-4 个丙烯酸酯基团的单体或低聚物的单体化合物或低聚化合物 A' ;

[0025] -10-25 重量份至少一种具有两个丙烯酸酯基团的单体化合物或低聚化合物 A'' ;

[0026] -2-10 重量份至少一种具有至少两个环氧基团并且不包含任何带有可水解基团或羟基的硅原子的化合物 B ;

[0027] -1-7 重量份具有 2-6 个在水解下产生硅烷醇基团的官能团的环氧基硅烷的水解产物 C ;

[0028] -20-60 重量份至少一种非可聚合醚化合物 D ;

[0029] -有效量的阳离子聚合光敏引发剂 ;

[0030] -有效量的自由基聚合引发剂。

[0031] 本发明还涉及包含透明基材、包含通过施加和固化上述组合物得到的施加在所述基材上的固化耐磨涂料的制品。

[0032] 本发明另外涉及具有本发明固化耐磨涂料和至少一层沉积在其上的随后涂层的制品。

[0033] 从以下详细描述, 本发明其它目的、特征和优点将变得明显。然而, 应理解该详细描述和具体实施例在指示本发明具体实施方案的同时只是阐述本发明, 因为在本发明思想和范围内的各种改变和修正对于本领域技术人员来说从该详述是显而易见的。

[0034] 发明详述和优选实施方案

[0035] 术语“包含”(和任何其语法变形)、“具有”(和任何其语法变形)、“含有”(和任何其语法变形)、“包括”(和任何其语法变形)均为开放式连接动词。它们用于表示存在所述特征、整数、步骤或组分或其组合, 但是并不排除存在或添加一种或多种其它特征、整数、步骤或组分或其组合。结果, “包含”、“具有”、“含有”、“包括”一个或多个步骤或元素的方法或方法中的步骤拥有那些一个或多个步骤或元素, 但是不限于仅拥有那些一个或多个步骤或元素。

[0036] 除非另有说明, 本文所使用的表示成分的量、反应条件等的所有数字或表达在所情况下理解为用术语“约”修正。

[0037] 在本文中, 术语“透镜”指的是有机或无机玻璃透镜, 包括可能涂覆有具有各种性质的一层或多层涂层的透镜基材。

[0038] 当光学制品包含一层或多层表面涂层时, 术语“在光学制品上沉积层”指的是该层

沉积在光学制品的最外涂层上。

[0039] 术语“丙烯酸酯”不包括甲基丙烯酸酯化合物。

[0040] 本发明耐磨可 UV 固化涂料组合物包含如下文定义的单体 A、A'、A''、B、C 和 D 的混合物，并优选由如下文定义的单体 A、A'、A''、B、C 和 D 的混合物组成，并分别以下述量使用：

[0041] -15-30 重量份至少一种具有 5-7 个丙烯酸酯基团的单体化合物 A；

[0042] -7-20 重量份至少一种选自具有 3-4 个丙烯酸酯基团的单体或低聚物的单体化合物或低聚化合物 A'；

[0043] -10-25 重量份至少一种具有两个丙烯酸酯基团的单体化合物或低聚化合物 A''；

[0044] -2-10 重量份至少一种具有至少两个环氧基团并且不包含任何带有可水解基团或羟基的硅原子的化合物 B；

[0045] -1-7 重量份为具有 2-6 个在水解下产生硅烷醇基团的官能团的环氧基硅烷的水解产物的化合物 C；

[0046] -20-60 重量份至少一种非可聚合醚化合物 D；

[0047] -有效量的聚合阳离子光敏引发剂；

[0048] -有效量的自由基聚合引发剂。

[0049] 在优选实施方案中，可固化组合物中化合物 A、A' 和 A'' 的总重占包含在所述涂料组合物中的可聚合化合物总重的至少 80%，优选至少 90%。

[0050] 可 UV 固化耐磨涂料组合物包含 15-30 重量份的至少一种具有 5-7 个丙烯酸酯基团的单体化合物 A。

[0051] 单体化合物 A 可以选自五官能丙烯酸酯、六官能丙烯酸酯、七官能丙烯酸酯。

[0052] 优选化合物 A 具有 5 个丙烯酸酯基团。

[0053] 这种单体的实例为：季戊四醇五丙烯酸酯、五丙烯酸酯。

[0054] 可 UV 固化耐磨组合物包含 7-20 重量份至少一种选自具有 3-4 个丙烯酸酯基团的单体或低聚物的单体化合物或低聚化合物 A'。

[0055] 三官能丙烯酸酯的实例为：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0056] 四丙烯酸酯的实例为：季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯。

[0057] 本发明人发现化合物 A 和 A' 以所述比例联合存在使得所述固化涂料组合物具有良好的耐磨性，同时破裂的趋势有限或没有破裂的趋势。

[0058] 如果涂料组合物中的化合物 A 太多，即大于 30 重量份，则所得固化涂层可能会破裂，如果涂料组合物中的化合物 A' 少于 7 重量份也是这种情况。优选化合物 A' 包括三-和四官能丙烯酸酯的混合物。

[0059] 更优选，化合物 A' 由三-和四官能丙烯酸酯的混合物组成。

[0060] 优选，三-和四官能丙烯酸酯以相等的比例使用。通常化合物 A' 为季戊四醇三-和四丙烯酸酯的混合物。

[0061] 可 UV 固化耐磨组合物包含 10-25 重量份，优选 18-22 重量份的具有 2 个丙烯酸酯基团的低聚或单体化合物 A''。二官能丙烯酸酯的典型实例为 1,4- 丁二醇二丙烯酸酯、1,6- 己二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯

酸酯、乙二醇二丙烯酸酯。

[0062] 优选,化合物 A”包括至少一种聚氧亚烷基二醇二丙烯酸酯。

[0063] 化合物 A”用作反应性 i. a. 稀释剂以调整性能。

[0064] 它们具有低粘度,但是会降低耐磨性,这是由于与化合物 A 和 A’ 相比更低的交联能力。在上述所需范围内推荐以低浓度使用它们。

[0065] 发现化合物 A”在一定程度上赋予最终耐磨固化涂层可着色性。

[0066] 可以加入其它单体如单丙烯酸酯化合物(但是少量)以降低可固化组合物的耐磨性。优选,涂料组合物相对该组合物总重量包含小于 5 重量%的单丙烯酸酯化合物,更优选小于 2 重量%,甚至更优选为 0%。

[0067] 可以使用的单官能丙烯酸酯的实例为:丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、聚丙二醇单丙烯酸酯。

[0068] 本发明组合物中使用的环氧化合物 B 为包含至少两个环氧基团的化合物。

[0069] 优选它们含有不超过 4 个,更优选不超过 3 个环氧基团,甚至更优选不超过两个环氧基团,即只有两个环氧基团。化合物 B 不包含任何带有可水解基团或羟基的硅原子。

[0070] 具有环氧基团的化合物的具体实例包括双酚 A 二环氧甘油醚、酚醛清漆型环氧树脂、1,4-丁二醇二环氧甘油醚、1,6-己二醇二环氧甘油醚、丙二醇二环氧甘油醚、三苯酚甲烷三缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚。

[0071] 具有脂环族环氧基团的化合物的具体实例包括 2,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧基环己基甲基)己二酸酯、2-(3,4-环氧基环己基)-5,5-螺--3,4-环氧基)环己酮-间二噁烷、双(2,3-环氧基环戊基)醚和 EHPE-3150(脂环族环氧树脂,DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES,LTD 制造)、双酚 F 环氧(Ciba-Geigy 的 PY306、GY281)、环氧酚线型酚醛清漆(Ciba-Geigy 的 PY307)、脂环族二环氧基羧酸酯(Ciba-Geigy 的 CY-179)、3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷羧酸酯(Union Carbide UVR-6105 和 UVR 6110)、双-(3,4-环氧基环己基)己二酸(Union Carbide UVR-6128)。

[0072] 环氧化合物 B 在耐磨涂料组合物中的量为 2-10 重量份,优选为 2-5 重量份。

[0073] 优选,化合物 B 不含有除环氧基团之外的反应性官能,其能够与存在于该组合物中的其他可聚合官能反应并可以与该涂料的聚合物基体连接。换句话说,优选的环氧化合物 B 为“纯”环氧化合物。

[0074] 优选,化合物 A、A’、A”和 B 不带有除他们各自所述可聚合官能之外的其它反应性官能,其能够与存在于该组合物中的其他可聚合官能反应。

[0075] 耐磨可固化组合物包含 1-7 重量份化合物 C,其为下文所述特定环氧基硅烷的水解产物。

[0076] 尽管环氧基硅烷为水解形式,但是环氧基硅烷的量将按惯例定义为它水解之前初始前体(通常为环氧基烷氧基硅烷)的重量。

[0077] 本发明涂料组合物中所用环氧基硅烷具有 2-6 个在水解下产生硅烷醇基团的官能团。

[0078] 优选,所述环氧基硅烷具有下式:

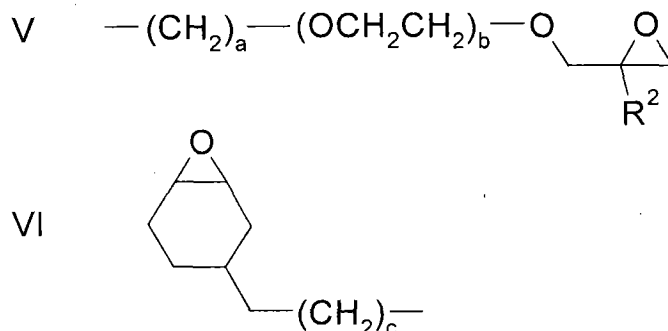
[0079] $R_n Y_m Si(X)_{4-n-m}$ (I)

[0080] 其中基团 R 相同或不同,为通过碳原子与 Si 原子连接的单价有机基团且包含至少

一个, 优选一个环氧官能团; 基团 X 相同或不同, 为可水解基团; Y 为单价有机基团, 其不含有环氧基且通过碳原子与 Si 原子连接, n 和 m 为整数如 $n = 1$ 或 2 且 $n+m = 1$ 或 2 。

[0081] 优选基团 R 具有下式 V 和 VI:

[0082]



[0083] 其中 R^2 为烷基, 优选甲基或氢原子, 更优选氢原子; a 和 c 为 1-6 的整数, b 为 0、1 或 2。

[0084] 最优选环氧基硅烷为其中在式 I 中 $n = 1$, $m = 0$ 且 X 为 C_1-C_5 烷氧基, 优选 OCH_3 的那些。

[0085] 许多环氧官能的烷氧基硅烷适合作为水解前体, 包括环氧基二烷氧基硅烷如 γ -环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-甲基-二异丙氧基硅烷和 γ -环氧丙氧乙氧丙基甲基二甲氧基硅烷; 环氧基三烷氧基硅烷如环氧丙氧甲基-三甲氧基硅烷、环氧丙氧甲基三乙氧基硅烷、环氧丙氧甲基-三丙氧基硅烷、环氧丙氧甲基-三丁氧基硅烷、 β -环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、 β -环氧丙氧乙基三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧乙基-三丙氧基硅烷、 β -环氧丙氧乙基-三丁氧基硅烷、 β -环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧乙基-三乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧乙基-三丙氧基硅烷、 α -环氧丙氧乙基-三丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基-三丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三丁氧基硅烷、 β -环氧丙氧丙基-三甲氧基硅烷、 β -环氧丙氧丙基-三乙氧基硅烷、 β -环氧丙氧丙基-三丙氧基硅烷、 β -环氧丙氧丙基三丁氧基硅烷、 α -环氧丙氧丙基-三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧丙基-三乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧丙基-三丙氧基硅烷、 α -环氧丙氧丙基三丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丁基-三甲氧基硅烷、 δ -环氧丙氧丁基-三乙氧基硅烷、 δ -环氧丙氧丁基-三丙氧基硅烷、 δ -环氧丙氧丁基-三丁氧基硅烷、 δ -环氧丙氧丁基-三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丁基-三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丁基-三丙氧基硅烷、 γ -丙氧基丁基-三丁氧基硅烷、 δ -环氧丙氧丁基-三甲氧基硅烷、 δ -环氧丙氧丁基-三乙氧基硅烷、 δ -环氧丙氧丁基-三丙氧基硅烷、 α -环氧丙氧丁基-三甲氧基硅烷、 α -环氧丙氧丁基-三乙氧基硅烷、 α -环氧丙氧丁基-三丙氧基硅烷、 α -环氧丙氧丁基-三丁氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)-甲基-三甲氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)甲基-三乙氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)甲基-三丙氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)-甲基-三丁氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)乙基-三乙氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)乙基-三丙氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)乙基-三丁氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)丙基-三甲氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)丙基-三乙氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)丙基-三丙氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)丙基-三丁氧基硅烷

烷、(3,4-环氧基环己基)丁基-三甲氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)丁基-三乙氧基硅烷、(3,4-环氧基环己基)-丁基-三丙氧基硅烷和(3,4-环氧基环己基)丁基-三丁氧基硅烷。

[0086] 优选环氧基硅烷选自 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷和 2-(3,4-环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷或其两种或更多种的混合物。

[0087] 优选使用 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO)。

[0088] 根据本发明一个方面,具有 2-6 个在水解下产生硅烷醇基团的官能团的环氧基硅烷在与所述组合物其它组分混合之前水解。

[0089] 水解可以本领域已知的方式通过在水的存在下使用酸性催化剂(盐酸、乙酸)进行。

[0090] 烷氧基水解释放伴生的醇以形成硅烷醇基团,其将自发地缩合。优选,烷氧基硅烷与化学计量的水反应以水解可水解基团,通常为烷氧基。

[0091] 耐磨可固化组合物包含 20-60 重量份的非可聚合醚化合物 D。

[0092] 优选该非可聚合醚化合物为醇醚化合物。

[0093] 醇醚化合物包括至少一种二醇醚。

[0094] 优选,该至少一种二醇醚包括 1-甲氧基-2-丙醇和 2-甲氧基-1-丙醇的混合物。这种化合物由 Dow Chemical 以名称 Dowanol PM[®] 出售。二醇醚通常显示低表面张力。

[0095] 发现化合物 D 改进了与基材的附着性和与施加在其上的随后涂层的附着性。

[0096] 本发明可光固化耐磨涂料组合物包含至少一种阳离子聚合光敏引发剂。“阳离子聚合光敏引发剂”指的是当用适当辐射辐照时能够引发阳离子聚合的光敏引发剂。

[0097] 阳离子光敏引发剂的实例包括**鎗**盐如重氮盐、铈盐和**碘鎗**盐。特别优选芳族**鎗**盐。还优选铁-芳烃配合物如二茂铁衍生物和芳基硅烷醇-铝配合物等。

[0098] 市售阳离子光敏引发剂的实例为 CYRACURE UVI-6970、CYRACURE[™]UVI-6974 和 CYRACURE[™] UVI-6990(均由 Dow Chemical, USA 制备)、IRGACURE[™] 264(由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备)和 CIT-1682(由 Nippon Soda 制备)。

[0099] 可 UV 固化耐磨涂料组合物中阳离子光敏引发剂的量(以固体组分)通常为约 0.01-约 15 重量%,优选为 0.1-5 重量%(相对组合物中包含环氧基的单体的重量)。

[0100] 除了阳离子光敏引发剂,硬涂料组合物还包含一种或多种自由基引发剂,优选一种或多种自由基光敏引发剂。

[0101] 这种自由基光敏引发剂的实例包括 DAROCURE 1173、IRGACURE184、IRGACURE 500、IRGACURE 651、IRGACURE 819 和 IRGACURE907(均由 Ciba Specialty Chemicals Inc. 制备)。硬涂覆剂组合物中自由基光敏引发剂的量(以固体组分)例如为烯键式不饱和单体(尤其是丙烯酸酯单体)的约 0.5-约 5 重量%。

[0102] 耐磨涂料组合物可以包含其它添加剂如染料、表面活性剂。

[0103] 一种优选的表面活性剂为单甲醇封端的聚二甲基硅氧烷,其含有伯羟基,其与可 UV 固化耐磨涂料组合物和任何施加以产生优异涂层间附着性的随后涂层中的环氧和硅烷醇反应。

[0104] 表面活性剂的实例为以商品名 Silwet[™] 出售的那些。

- [0105] 用于获得部分聚合步骤的阳离子聚合引发剂为光活化的,优选在 UV 辐照下。
- [0106] 通常,施加至硬涂料以实现聚合的能量为 $2.65\text{--}3.05\text{J}/\text{cm}^2$ (UV-B)。
- [0107] 辐照通常施加 5-30 秒,优选 15-18 秒。
- [0108] 固化涂层的厚度可适应具体所需应用,优选为 2-20 微米,更优选为 5-15 微米,甚至更优选为 8-10 微米,通常为 8.5-9.5 微米。
- [0109] 本发明可 UV 固化耐磨涂料组合物施加在其上的基材可以由无机玻璃或有机玻璃制成,优选有机玻璃。有机玻璃基材可以由任何目前用于有机眼科透镜的材料制成,例如热塑性材料如热塑性聚碳酸酯和聚氨酯,或者热固性(交联的)材料如通过烯丙基衍生物如线性或支化脂族或芳族多元醇的烯丙基碳酸酯聚合得到的那些,例如乙二醇双(烯丙基碳酸酯)、二甘醇双(2-甲基碳酸酯)、二甘醇双(烯丙基碳酸酯)、乙二醇双(2-氯丙烯基碳酸酯)、三甘醇双(烯丙基碳酸酯)、1,3-丙二醇双(烯丙基碳酸酯)、丙二醇双(2-乙基烯丙基碳酸酯)、1,3-丁二醇双(烯丙基碳酸酯)、1,4-丁二醇双(2-溴烯丙基碳酸酯)、二丙二醇双(烯丙基碳酸酯)、三亚甲基二醇双(2-乙基烯丙基碳酸酯)、五亚甲基二醇双(烯丙基碳酸酯)、亚异丙基双酚 A 双(烯丙基碳酸酯),基于聚(甲基)丙烯酸酯和共聚物的基材如通过聚合甲基丙烯酸烷基酯(特别是甲基丙烯酸 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_4$ 烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯)得到的基材、包含(甲基)丙烯酸系聚合物和衍生自如下的共聚物的基材:双酚 A、聚乙氧基化芳族(甲基)丙烯酸酯如聚乙氧基化双酚二(甲基)丙烯酸酯、聚硫代(甲基)丙烯酸酯、热固性聚氨酯、聚硫代氨基甲酸酯、聚环氧化物、聚环硫化物以及其共聚物和共混物。(甲基)丙烯酸酯指的是甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯。
- [0110] 特别推荐的基材为由 PC(聚碳酸酯)制得的基材(AIRWEAR®Essilor 透镜的基材)。
- [0111] 其它推荐基材为通过聚合硫代(甲基)丙烯酸系单体如在法国专利申请 FR 2734827 中公开的那些得到的基材和由聚硫代氨基甲酸酯材料制得的基材。
- [0112] 显然基材可通过聚合上述单体的混合物获得。
- [0113] 优选基材为眼科透镜。
- [0114] 本发明硬涂料可直接施加在基材的裸表面上,预处理过或未预处理过或在预先涂覆有官能涂层如抗冲击或促粘涂底剂涂层的表面上,其厚度通常为 0.5-3 微米,优选为 0.8-1.2 微米。
- [0115] 这种抗冲击涂底剂涂料是本领域已知的并公开于例如 W00050928、EP1651986、EP404111、EP0680492 中,并入本文作为参考。
- [0116] 耐磨可固化涂料组合物具有的特征是赋予沉积在其上的随后涂层良好的附着性,不管随后涂层的性质是什么,优选由液体组合物获得的随后涂层。
- [0117] 随后涂层包括但不限于溶胶-凝胶抗反射涂层、含有环氧化物或硅烷醇的其它可 UV 固化涂层、传统热固化聚硅氧烷硬涂层或任何含有自由羟基的涂层。
- [0118] 发现通过溶胶/凝胶法获得的随后涂层具有特别好的附着性,其优选包含在抗反射叠层中。
- [0119] 如在现有技术中已知的,这种涂层通过水解含有可水解基团的前体获得,如烷氧基硅烷或金属烷氧化物,其被部分凝缩以制备溶胶。
- [0120] 通常,该前体可以为一种或多种环氧烷氧基硅烷。

[0121] 可在与前述本发明耐磨可固化组合物化合物 B 相同的环氧基硅烷之间选择前体。

[0122] 优选, 环氧基硅烷水解产物含有胶态填料。

[0123] 在美国专利申请 No. 20060275627 中描述了与本发明耐磨涂料组合物具有最好附着性的抗反射叠层, 其内容并入本文作为参考。

[0124] 优选, 与本发明耐磨涂层相邻的第一层溶胶 / 凝胶 AR 由折射率 n_D^{25} 分别为 1.70-2 和 1.50-1.80 且由第一可硬化组合物的硬化产生并包含以下成分的高折射率或中等折射率层制成: (i) 由含有环氧或(甲基)丙烯酰氧基和至少两个可水解为硅烷醇基团的官能团的至少一种前体化合物的水解和缩合产生的有机-无机杂混基体, 和 (ii) 直径为 1-100nm, 优选 2-50nm 的颗粒形式的至少一种胶态金属氧化物或至少一种胶态硫属元素化合物或这些化合物的混合物。

[0125] 在特别有利的方式中, 矿物颗粒在含至少一种选自以下的氧化物或胶态硫属元素化合物的高或中等折射率层的基体中分散: TiO_2 、 ZnO 、 ZnS 、 $ZnTe$ 、 CdS 、 $CdSe$ 、 IrO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 $FeTiO_3$ 、 $BaTi_4O_9$ 、 $SrTiO_3$ 、 $ZrTiO_4$ 、 MoO_3 、 Co_3O_4 、 SnO_2 、基于铋的三元氧化物、 MoS_2 、 RuO_2 、 Sb_2O_4 、 $BaTi_4O_9$ 、 MgO 、 $CaTiO_3$ 、 V_2O_5 、 Mn_2O_3 、 CeO_2 、 Nb_2O_5 、 RuS_2 和这些化合物的混合物。高折射率层也可以含二氧化硅 SiO_2 。

[0126] 在高折射率层中分散的金属氧化物优选为金红石形式的复合钛氧化物。

[0127] 根据另一优选特征, 分散在具有高或中等折射率的有机-无机基体中的矿物颗粒具有基于 TiO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 和 SiO_2 的复合结构。这种颗粒描述于日本专利申请 JP-11310755 中。

[0128] 本发明特别推荐具有核 / 壳结构的复合物 (其中核为金红石形式的 TiO_2 、 SnO_2 , 壳包含 ZrO_2 和 SiO_2 的混合物) 形式的金属氧化物颗粒, 例如在日本专利申请 JP-2000-204301 中描述的。

[0129] 优选, AR 涂层第一层厚度为 10-200nm, 优选 80-150nm。

[0130] 在随后的步骤中, 如果 AR 涂层为双层涂层, 可以施加 AR 涂层的其它层如优选厚度为 40-150nm 的低折射率层 (折射率为 1.38-1.44), 或者如果 AR 涂层为 3 层叠层, 可以在低折射率层之前施加高折射率层。

[0131] 本发明另外通过下述实施例阐述。这些实施例用于阐述本发明但并不限制本发明范围。

实施例

[0132] 实验:

[0133] 制备以下组合物:

[0134] 各组分的量以重量份表示。

[0135] GLYMO 单独水解并加入其它组分的混合物中。

[0136] 表 1

[0137]

组分	组合物 1	组合物 2	组合物 3
SR399 (二季戊四醇五丙烯酸酯)	28.283	21.801	21.801
PETIA (季戊四醇三和四丙烯酸酯 (1:1))	14.884	11.473	11.473
SR230 (二甘醇二丙烯酸酯)	22.332	17.214	17.214
SR238 (1,6-己二醇二丙烯酸酯)	2.987	2.302	2.302
GE-21 (1,4-丁二醇二环氧甘油醚)	3.722	2.869	2.869
IRG-500 (自由基光敏引发剂)	1.86	1.434	1.434
SLF-18 (表面活性剂-烷氧基化线性 醇)	0.186	0.143	0.143
UVI-6992 (阳离子型光敏引发剂)	0.186	0.143	0.143
GLYMO (γ -环氧丙氧丙基三甲氧基 硅烷)	2.520	1.936	3.260
0.1N HCl	0.578	0.445	0.740
DOWANOL PM (1-甲氧基-2-丙醇)	11.067	40.000	38.379
丙二醇丙基醚	11.067	---	---
Silwet L7608 (表面活性剂)	0.314	0.242	0.242
总	100.0	100.0	100.0

[0138] 表 2

[0139]

组分	组合物 T (对比)	组合物 U (对比)	组合物 V (对比)
SR399 (二季戊四醇五丙烯酸酯)	38.00	36.48	28.283
PETIA(季戊四醇三和四丙烯酸酯 (1:1))	20.00	19.20	14.884
SR230 (二甘醇二丙烯酸酯)	30.00	28.80	22.332
SR238 (1,6-己二醇二丙烯酸酯)	4.00	3.84	2.987
GE-21 (1,4-丁二醇二环氧甘油醚)	5.00	4.80	3.722
IRG-500 (自由基光敏引发剂)	2.50	2.40	1.86
SLF-18(表面活性剂-烷氧基化线性醇)	0.25	0.24	0.186
UVI-6992(阳离子型光敏引发剂)	0.25	0.24	0.186
GLYMO(γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷)	---	3.26	---
0.1N HCl	---	0.74	---
DOWANOL PM (1-甲氧基-2-丙醇)	---	---	11.067
丙二醇丙基醚	---	---	11.067
Silwet L7608 (表面活性剂)	---	---	0.314
总	100	100	96.9

[0140] 沉积的一般程序：

[0141] 1) 耐磨涂料的涂覆和固化

[0142] 在以下条件下将耐磨涂料组合物施加在聚碳酸酯 (PC) 透镜上：在表面原料硬涂覆半加工聚碳酸酯透镜（在凸侧上真空沉积生产有抗反射涂层）之后将耐磨涂料旋涂在凹面上并如下文所述 UV 固化：

[0143] 施加：将耐磨涂料以 1200rpm 的自旋速率经 4 秒施加在自旋透镜的凹面。施加后透镜在少于一 (1) 秒内加速至 1300rpm 并在 1300rpm 自旋四 (4) 秒。

[0144] UV 固化条件：使用 Lesco “EZ-CURE UV” 固化模块，曝光时间为约 15 秒的 Fusion system H+Bulb 将耐磨涂料固化，对于液体涂料，留下平均 14.2% 的不饱和单体对 100% 不饱和度。对于组合物 1-3 和组合物 T、U 和 V，所得厚度为 8-10 微米。

[0145] 然后使该透镜在施加自旋 AR 涂层之前冷却。

[0146] 2) 沉积 AR 涂层和固化程序：

[0147] 将自旋 AR 溶胶 / 凝胶涂料使用 AIO 旋涂机施加并在 AIO 机中使用 IR 加热器固化

至无粘性状态。

[0148] 在 DIMA 输送式烘箱中将该涂覆透镜在 130°C 下最终固化 20 分钟。

[0149] 下文给出了详细的沉积方法：

[0150] 2. 1-AR 溶液的制备方法

[0151] 2. 1. 1- 高折射率 (HI) 溶胶 / 凝胶涂料溶液 (溶液 1)

[0152] 将 90.45g 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷 (Sivento) 称量加入烧杯中并搅拌。将 20.66g 0.1N 酸逐滴加入该溶液中。当加入所有酸时,再搅拌水解产物 15 分钟。称 640g 来自 CCIC 的 TiO₂ 胶体 Optolake® 1120Z (11RU-7. A8) 胶体 (20 重量%干物质),将 160g 甲醇加入该胶体溶液中并在环境温度下搅拌 15 分钟。

[0153] 将 800g 胶体 - 甲醇溶液加入水解的环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷中。在环境温度下搅拌该溶液 24 小时。将 9.14g 99% 乙酰丙酮化铝 ([CH₃COCH-C(O-)-CH₃]₃Al, Sigma Aldrich) 称量加入该溶液中。将 79.75g 甲醇加入该混合物中。在环境温度下继续搅拌该溶液另外 1 小时,然后测量干提取物。

[0154] 值等于 20%。

[0155] 稀释剂为异丙醇 (Carlo-Erba)。称量并加入该溶液中的溶剂的量必须对应于稀释 6% 干提取物。搅拌该新 6% 溶液 5 小时,通过具有 3 μm 孔隙率的过滤筒过滤,然后存储在 -18°C 的制冷器中。为沉积,将 1ml 该溶液通过旋涂沉积在透镜上。

[0156] 2. 1. 2- 低折射率 (LI) 溶胶 / 凝胶溶液 (溶液 2)

[0157] 将 8.1g 氟硅烷 (十三氟 -1,1,2,2- 四氢辛基 -1- 三乙氧基硅烷 :C₁₄H₁₉F₁₃O₃Si, Roth-Sochiel) 与 65.6g 四乙氧基硅烷 (Si(OC₂H₅)₄, Keyser Mackay) 混合。搅拌该混合物 15 分钟。然后加入 26.3g 0.1N 盐酸 (0.1N HCl, Panreac)。在环境温度下搅拌该水解产物 24 小时。加入 737.7g 2- 甲基 -2- 丁醇 (C₂H₅C(CH₃)₂OH, Sigma Aldrich)、316.2g 2- 丁酮 (C₂H₅COCH₃, Carlo Erba) 和 0.28g 催化剂 (Polycat-SA-1/10, Air products)。搅拌该溶液 2 小时,通过具有 0.1 μm 孔隙率的过滤筒过滤,然后存储在 -18°C 的制冷器中。为沉积,将 1ml 该溶液通过旋涂沉积在透镜上。

[0158] 2. 2-2AR 层的沉积方法

[0159] 将具有由 1) 得到的耐磨涂层的透镜基材固定在可调节速度的旋转载体上。

[0160] 将体积为 0.5-5ml 的 (HI) 溶液在 0.3s 内沉积在该基材中心。

[0161] 然后调节该载体的旋转速度至 1750-2300 转 / 分,以通过自旋得到具有高折射率材料膜的基材涂层 (自旋时间 :15s),然后将如此涂覆的基材进行红外热预处理 16s 使得涂覆基材表面的温度为 80-90°C。

[0162] 然后再在等于或低于环境温度的温度下用空气流冷却该涂覆基材 10-50s,然后将体积为 0.5-5ml 的 (LI) 溶液在 0.3s 内沉积在该涂覆基材上,然后固定载体的旋转速度为 1900-2000 转 / 分,以通过自旋得到具有低折射率材料膜的涂层 (自旋时间 :15s)。

[0163] 由此得到涂覆有本发明耐磨涂料和抗反射叠层的基材,相继包含耐磨涂层、高折射率材料膜和低折射率材料膜,然后将其进行红外热预处理 8s。每步进行的预烘焙相同:由用红外 (IR) 设备加热透镜表面组成。使 450W 功率的红外陶瓷材料靠近透镜表面。在预烘焙步骤结束时,透镜表面温度从 25°C 到 70-80°C。

[0164] 冷却在于将空气流在环境温度下导至透镜表面上。

[0165] 最终热处理：

[0166] 然后将涂覆有本发明耐磨涂料和抗反射叠层的光学玻璃在 DIMA 输送式烘箱中在 130℃ 下进行最终热处理 20 分钟。

[0167] 后面的表 3 中总结了各条件。

[0168] 表 3

[0169]

Ex.	溶 液 1	沉积速 率 Rpm	预固化 时间 (秒)	冷却 时间 (s)	溶 液 2	沉积速 率 Rpm	预固化 时间 (秒)	冷却 时间 (s)	最终热处理 (分钟)
	HI	1750	16''	50''	LI	1700	8''	50''	13 mn-Dima

[0170] 3- 试验：

[0171] 对于固化涂层（干）和在该涂覆透镜暴露于沸水中 30 分钟之后（湿）进行划格法附着力试验。透镜分为 0-5 等级，其中 0 为完美附着。

[0172] 根据 ASTM D3359-93 使用划格法附着力试验测量所转移涂层的干附着力，用剃刀将涂层切成一系列 5 条线，彼此间隔 1mm，之后又第二系列与第一系列成直角的 5 条线，彼此间隔 1mm，形成包含 25 个正方形的方格图。用空气流吹该方格图以除去在划线过程中形成的任何灰尘，然后将透明玻璃纸带（3M SCOTCH[®]n° 600）施加在方格图上，向下压紧，然后以与涂层表面垂直的方向快速从涂层拉开。然后重复施加和除去新带另外两次。将附着性分为如下等级（0 为最好附着性，1-4 为中等，5 为最差附着性）：

[0173] 表 4

[0174]

附着性分数	除去的正方形	面积%保留完整
0	0	100
1	< 1	> 96
2	1-4	96-84
3	> 4-9	83-64
4	> 9-16	63-36
5	> 16	< 36

[0175] 耐久性试验（划痕和剥离试验）

[0176] 将实施例的透镜在下文指定的条件下进行耐久性试验（称为 QUV S&P（划痕和剥离试验））：

[0177] 该试验在 Q PANEL[™]，型号 QUV 设备上进行。

[0178] 将透镜置于 45℃ 的室中和饱和了水的气氛中 2 小时（水在透镜表面上凝结）。然

后水的凝结停止并将该透镜在 45°C 下进行 UV 辐照 (0.75W/m²/mm) 2 小时。然后将该透镜在更新的水的凝结下在 45°C 下在不辐照的情况下保持 3 小时。然后,最后将该透镜在 45°C 下在不凝结的情况下进行 UV 辐照 (0.75W/m²/mm) 3 小时。

[0179] 重复以上试验数次。每 10 小时在该透镜上施加机械应力。当机械应力导致抗反射堆叠明显下降时停止试验。

[0180] 如下进行机械试验:

[0181] 使用合成眼镜布(可从光学仪器制造商获得)清洁镜片。该由聚酰胺和 Nylon® 丝组成的布必须具有以下最小尺寸:30mm x 30mm,厚度 0.35-0.45mm,最小纤维密度 10000/cm²。这种布的实例为 KANEBO 公司制造的商品名为 Savina Minimax™ 的布。

[0182] 将该布浸入去离子水中至少两分钟,直到被水浸渍。然后拿出该布,叠成三层并置于透镜中心面积上。然后将直径为 6.5-7mm 的擦除器放在布的中心。向该擦除器施加 5+-1N 的力然后在 30mm 的距离上前后运动(运动的中点集中于透镜中心),每秒进行一个循环(一次前后运动)。一共进行 25 个循环,然后将该透镜绕着其轴转 90°。再进行 25 个循环。

[0183] 然后通过肉眼检查该透镜。

[0184] 相对黑色背景放置,检查该透镜的反射。

[0185] 反射束源为 200 勒克斯源。

[0186] 抗反射堆叠的面积为分层出现的发光。

[0187] 如果直径为 20mm 的中心面积的透镜表面大于 5% 由于受到机械应力而分层,则认为该透镜具有明显的抗反射下降。

[0188] 然后该透镜试验失败。在结果表中记录失败的时间。

[0189] 实施例:

[0190] 实施例 1 和对比例 1-4:

[0191] 将 4 种市售 UV 耐磨涂料和耐磨可 UV 固化涂料组合物 n° 3(本发明)施加在聚碳酸酯透镜上,之后如先前在涂覆程序中描述地施加多层溶胶-凝胶抗反射涂层。

[0192] 名称 制造商(涂覆类型)

[0193]

[0194] ● HT-450™ Gerber Coburn/LTI (溶剂型可 UV 固化涂料)

[0195] ● HT-850™ Gerber Coburn/LTI 溶剂型 UV

[0196] ● UV-33™ Ultra Optics/LTI 溶剂型 UV

[0197] ● SHC-NT2™ Gerber Coburn/LTI 溶剂型 UV

[0198] 然后评价所得透镜的附着性。

[0199] 表 5

[0200]

实施例	耐磨涂料	AR 涂层 附着性 干	AR 涂层 附着性 湿	AR 润湿性 (外观)	AR 附着性
对比例 1	HT-450™	失败	失败	中等	5/5/5/5/5
对比例 2	HT-850™	失败	失败	中等	5/5/5/5/5
对比例 3	UV-33™	N/A	N/A	差	N/A
对比例 4	SHC-NT2™	失败	失败	中等	5/5/5/5/5
实施例 1 (本发明)	组合物 3	合格	合格	优异	0/0/0/0/0

[0201] 对于对比例 3, 由于差的润湿性, 不能测量附着性。

[0202] 实施例 2-3 和对比例 5-7 :

[0203] 表 6

[0204]

实施例	耐磨涂料	% 二醇醚	% 环氧基硅烷 的水解产物	% 固体	划痕和剥离 至失效时间
对比例 5	组合物 T	0%	0%	100%	30 小时
对比例 6	组合物 U	0%	4%	100%	40 小时
对比例 7	组合物 V	22%	0%	78%	60 小时
实施例 2	组合物 1	22%	4%	78%	80 小时
实施例 3	组合物 3	40%	4%	60%	>100 小时

[0205] 这些实施例证明了为得到显著改善 (对于划痕和剥离试验为 80 小时), 以所主张的比例存在组分 C (具有可水解基团的环氧基硅烷的水解产物) 和非可聚合醚二醇醚 (组分 D) 的必要性。

[0206] 实施例 4 和对比例 8-11 :

[0207] 将与实施例 1-4 相同的耐磨商业涂料与本发明 (涂料组合物 3) 对比, 首先用各涂料涂覆聚碳酸酯透镜, 之后如 EP614957 的实施例 3 所述施加可固化的聚硅氧烷涂料组合物, 通过浸涂 3.5-4.0 的厚度并在 75°C 下固化 15 分钟, 之后在 100°C 下最后固化 3 小时, 使用对流式烘箱。

[0208] 然后比较每组透镜的外观并在干燥和暴露于沸水中 30 分钟之后测试有机硅烷涂层在可 UV 固化涂层上的附着性。

[0209] 表 7

[0210]

实施例	耐磨涂料	外观 (润湿)	干 附着性	湿 附着性
对比例 8	HT-450™	好	失败	失败
对比例 9	HT-850™	好	失败	失败
对比例 10	UV-33™	差	N/A	N/A
对比例 11	SHC-NT2™	好	失败	失败
实施例 4 (本发明)	组合物 3	好	合格	合格