



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월12일
(11) 등록번호 10-1784326
(24) 등록일자 2017년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/10 (2015.01) B05D 3/10 (2006.01)
B05D 5/10 (2006.01) C09D 133/08 (2006.01)
G02B 1/111 (2014.01)
(21) 출원번호 10-2011-7029749
(22) 출원일자(국제) 2010년06월11일
심사청구일자 2015년06월03일
(85) 번역문제출일자 2011년12월12일
(65) 공개번호 10-2012-0050410
(43) 공개일자 2012년05월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/058268
(87) 국제공개번호 WO 2010/142798
국제공개일자 2010년12월16일
(30) 우선권주장
61/186,122 2009년06월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009108201 A*
US07351837 B1*
JP2003167334 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에실러에페르나쇼날(퐁빠니제네랄돔띠끄)
프랑스, 94220 샤렝통 르 폰트, 뤼 드 파리, 147
(72) 발명자
비테아우 존
미국, 33709 플로리다, 에스티. 피터스버그, 신
드라이브 8300, 에실러 오브 아메리카, 인크.
모세 허버트
미국, 33709 플로리다, 에스티. 피터스버그, 신
드라이브 8300, 에실러 오브 아메리카, 인크.
(74) 대리인
특허법인세진

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 정형수

(54) 발명의 명칭 적층 코팅 스택에서의 접착을 개선 시키기 위한 분해성 계면활성제로 개질된 경화성 코팅 조성물

(57) 요약

본 발명은 경화성 조성물 중에 분해성 계면활성제의 혼합 및 이의 추후 분해를 통해 경화성 조성물로부터 얻어진 제 1 코팅과 제 2 코팅 사이의 접착 성질을 개선하기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 적어도 하나의 분해성 계면활성제를 포함하는 제 1 경화성 조성물의 제 1 층을 광학 기판에 침착시키는 단계, 상기 제 1 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시키며, 이에 의해 제 1 코팅을 형성시키는 단계, 제 2 코팅을 상기 제 1 코팅에 형성시키는 단계를 포함하고, 여기에서, 상기 제 1 경화성 조성물이 기판에 침착된 후, 및 제 2 코팅의 침착 전에, 상기 광학 제품은 분해성 계면활성제의 적어도 일부분의 분해를 가져오는 처리 단계를 거친다. 분해성 계면활성제를 함유하는 경화성 조성물 및 상기 방법에 의해 형성된 코팅의 스택들을 그 위에 침착시킨 광학 제품이 또한 기술된다.

명세서

청구범위

청구항 1

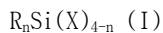
- (a) 노출된 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 제품을 준비하는 단계,
 - (b) 기판의 상기 노출된 표면에 적어도 하나의 분해성 계면 활성제를 포함하는 제 1 경화성 조성물의 제 1 층을 침착시키는 단계,
 - (c) 상기 제 1 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화하여, 제 1 코팅을 형성하는 단계,
 - (d) 상기 제 1 코팅 위에 제 2 코팅을 형성하는 단계, 그리고
 - (e) 상기 제 1 코팅 및 상기 제 2 코팅으로 연속적으로 코팅되고, 상기 제 1 코팅은 상기 제 2 코팅에 접촉하는 기판을 포함하는 광학 제품을 얻는 단계를 포함하고,
- 상기에서, 단계 (b) 후 그리고 단계 (d) 전 임의의 시점에, 상기 광학 제품은 분해성 계면활성제의 적어도 일부분의 분해를 일으키는 처리단계를 거치는 것을 특징으로 하는, 광학 제품을 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 코팅은 졸-겔 코팅 또는 (메트)아크릴레이트계 코팅으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

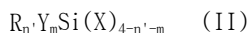
제 1 항에 있어서, 상기 제 1 경화성 조성물은 하기 식 I의 적어도 하나의 화합물 또는 그의 가수분해물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.



(여기에서, R 그룹은 동일하거나 상이하며 탄소 원자를 통해서 실리콘 원자에 결합된 1가 유기 그룹을 나타내고, X 그룹은 동일하거나 상이하며 가수분해가능한 그룹을 나타내고, n은 1 또는 2의 정수이다.)

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 경화성 조성물은 하기 식 II의 적어도 하나의 화합물 또는 그의 가수분해물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.



(여기에서, R 그룹은 동일하거나 상이하고, 탄소 원자를 통해 실리콘 원자에 결합된 1가 유기 그룹을 나타내며, Y 그룹은 동일하거나 상이하며, 탄소 원자를 통해 실리콘 원자에 결합되고 적어도 하나의 에폭시 기능을 함유하는 1가 유기 그룹을 나타내며, X 그룹은 동일하거나 상이하며, 가수분해가능한 그룹을 나타내고, m 및 n'는 m이 1 또는 2이고, n'+m은 1 또는 2가 되도록 하는 정수이다.)

청구항 5

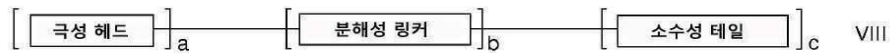
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 경화성 조성물은 어떤 비-분해성 계면활성제도 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 코팅의 두께는 1 내지 15 μ m인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 분해성 계면활성제는 하기 식 VIII의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.



(여기에서,

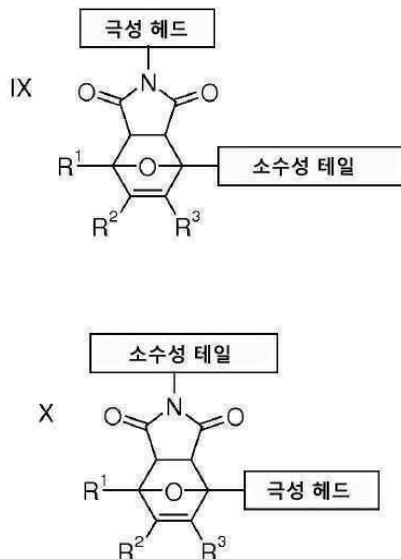
극성 헤드(head)는 극성 잔기이고, 소수성 테일(tail)은 소수성 잔기이며, a는 1 내지 4 범위의 정수이고, c는 1 내지 4 범위의 정수이며, b는 1 내지 10 범위의 정수이며, 극성 헤드는 동일하거나 상이하며, 분해성 링커는 동일하거나 상이하며, 소수성 테일은 동일하거나 상이하다.)

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 분해성 계면활성제는 열 분해성, 광 분해성, 또는 열 및 광 분해성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 분해성 계면활성제가 식 IX 및 X의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.



(여기에서, 극성 헤드는 극성 그룹이고, 소수성 테일은 소수성 그룹이며, R^1 , R^2 및 R^3 는 독립적으로 수소, 아릴, 알킬, 할로젠, 소수성 테일 또는 극성 헤드 또는 디엘스-알더(Diels-Alder) 환첨가(cycloaddition) 반응의 조건들과 상존할 수 있는 임의의 그룹을 나타낸다.)

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 분해성 계면활성제는 가수분해에 의한 분해성인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 활성 종(energetic species)으로의 어떤 표면 처리도 단계 (d) 전에는 상기 제 1 코팅에 수행되지 않는, 방법.

청구항 12

적어도 부분적으로 경화된 코팅으로 코팅된 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 제품으로서, 상기 코팅은
- 기판의 표면에 적어도 하나의 분해성 계면활성제를 포함하는 제 1 경화성 조성물을 침착시키고, 그리고

- 상기 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시켜 얻어지고,

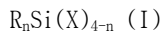
여기에서, 상기 광학 제품은 상기 경화성 조성물이 기관의 표면에 침착된 후 분해성 계면활성제의 적어도 일부분을 분해시키는 처리 단계를 거친 것을 특징으로 하는 광학 제품.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 코팅은 졸-겔 코팅 또는 (메트)아크릴레이트계 코팅으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광학 제품.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 상기 제 1 경화성 조성물은 하기 식 I의 적어도 하나의 화합물 또는 그의 가수분해물을 추가로 포함하는, 광학 제품.



(여기에서, R 그룹은 동일하거나 상이하며 탄소 원자를 통해서 실리콘 원자에 결합된 1가 유기 그룹을 나타내고, X 그룹은 동일하거나 상이하며 가수분해가능한 그룹을 나타내고, n은 1 또는 2의 정수이다.)

청구항 15

- 1) 분해성 계면활성제를 제 1 경화성 코팅 조성물에 사용하는 단계;
- 2) 상기 제 1 경화성 코팅 조성물을 적어도 부분적으로 경화하여 제 1 코팅을 형성하는 단계;
- 3) 상기 제 1 코팅 위에 제 2 코팅을 형성하는 단계를 포함하고,

상기에서, 상기 분해성 계면활성제의 적어도 일부는 단계 1) 후 그리고 단계 3) 전의 임의의 시점에 분해되는 것인, 경화된 제 1 코팅의 제 2 코팅에 대한 접착을 개선하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 조성물로부터 얻어진 제 1 코팅과 제 2 코팅 사이의 접착 성질을 상기 경화성 조성물 중에 분해성 계면활성제를 혼합하고 이어서 그를 분해하여 개선 시키는 방법에 관한 것이다. 분해성 계면활성제를 포함하는 경화성 조성물 및 상기 방법에 의해 형성된 코팅의 적층이 위에 침착된 광학 제품이 또한 기술된다.

배경 기술

[0002] 안과 렌즈 또는 렌즈 블랭크 같은 렌즈 기관의 적어도 하나의 주 표면을 마무리된(finished) 렌즈에 추가의 또는 개선된 광학 또는 기계적 물성을 부여하기 위한 수개의 코팅으로 코팅하는 것이 본 분야의 일반적인 실시이다. 이들 코팅은 일반적으로 기능성 코팅으로서 지칭된다.

[0003] 따라서, 전형적으로 유기 유리 재료로 만들어진 적어도 하나의 주 표면을 연속적으로 렌즈 기관의 주 표면으로부터 출발하여 내-충격 코팅(충격 내성 프라이머), 내마모- 및/또는 내스크래치 코팅(하드(hard) 코트), 반사방지 코팅 및 임의로 항-얼룩 탑(top) 코트로 코팅하는 것이 보통의 실시이다. 편광(polarized) 코팅, 광변색성 코팅 또는 염색 코팅과 같은 다른 코팅이 렌즈 기관의 하나 또는 두 개의 표면에 또한 적용될 수 있다.

[0004] 습식 경로에 의해 침착되려는 코팅 조성물의 전형적인 체제는 코팅되려는 표면의 습윤성을 향상시키고, 균일화제(leveling agent)로 작용하는 계면활성제를 포함한다. 실제로, 코팅 조성물은 표면을 불균일하게 습윤할 수 있고 표류할 수 있으며(sag), 이는 기관상의 두께 다양성을 가져올 것이다. 이는 특히, 수성 줄-겔 조성물 경우 사실이다. 조성물 내에 계면활성제를 포함하는 것은 보다 균일하게 침착된 코팅을 제공한다.

[0005] 그러나, 이러한 계면활성제-함유 조성물이 퍼져(spread) 경화되었을 때, 계면활성제는 코팅의 표면에 남아있거나 이동하여, 저 표면 에너지를 제공하는 제 1 코팅을 가져온다. 제 2 코팅이 상기 제 1 코팅 상에 적용되었을 때, 적용된 코팅 조성물은 정확히 퍼지지 않고/않거나, 경화후, 두 코팅 사이에 접착에 이르지 않는다.

[0006] 이 문제는 제 2 코팅의 침착 전에 제 1 코팅의 표면을 제조를 수행하여 전통적으로 해결된다. 표면 제조는 표면 물리적 공격 및/또는 화학적 개질에 의해 표면 에너지의 증가를 가져오는 처리이다. 이는 알칼리(alkaline) 용액으로부터의 강한 염기 또는 이온 또는 라디칼과 같은 활성(energetic) 종과 같은 고 반응성 종에 의한 화학적 또는 화학적-물리적 공격으로 구성된다.

[0007] 이러한 처리는 보통 수개의 최외곽 분자 층들의 화학성을 변경하여 광학 제품의 최외곽 층의 표면을 활성화시킨다. 두 코팅 사이의 양호한 접착은 일반적으로 화학적 상존성 및/또는 화학적 결합을 통해 강한 계면 힘을 요구한다.

[0008] 표면 제조는 아민, 카보닐, 하이드록실 및 카복실 그룹과 같은 코팅의 표면에 있는 화학적으로 활성인 작용기(극성 그룹)를 제조하는데에 도움을 주어 계면 접착을 개선시킨다. 예를 들어, 산소 가스 플라즈마를 사용하여 하이드록실 작용성을 만들어, 따라서, 코팅하려는 계면의 습윤성을 증가시킬 수 있다.

[0009] 표면 예비-처리 단계로서, 고-주파수 방전 플라즈마 방법, 백열(glow) 방출 플라즈마 방법, 코로나 처리, 전자빔 방법, 이온 빔 방법, 농축 용액 사용한 산 또는 염기 처리 및/또는 이러한 용액에서의 침지(immersion)를 가 이용될 수 있다.

[0010] 그러나, 화학적 또는 물리적-화학적 공격은 계면 활성제 층에서의 조절 및 제한이 어렵다. 이는 처리된 코팅의 표면보다 더 많이 공격할 위험성을 제공한다. 예를 들어, 폴리실록산 코팅 경우, 알칼리 공격이 종종 이용되고, 이러한 처리의 화학적 결과가 서브표면(subsurface) 가교를 감소시킨다는 것이라는 것이 잘 알려져 있다. 또한, 표면 제조 처리는 안전성 문제(가열된 알칼리 용액, 코로나...)를 일으키고, 수개 층의 스택(stack)이 필요한 경우 방법의 비용(표면 제조, 작동 및 장치의 비용) 및 그의 복잡성을 증가시킨다.

[0011] 저 표면 에너지 코팅을 얻는 것을 피하는 또다른 해결책은 계면활성제가 없는 제 1 코팅 조성물을 이용하는 것이다. 이어서 습윤성 및 양호한 퍼짐을 가능하게 하는 용매의 주의 깊은 선택이 필요하다. 그 이유는 표면의 습윤성이 표면 재료의 화학적 성질에 좌우되고, 용매 선택은 강하게 기관 및 코팅 표면 에너지에 좌우된다. 또한, 이 대안적인 용액은 물-기초 코팅 조성물이 거의 사용될 수 없기 때문에 너무 제한적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기 문제의 관점에서 만들어진 것이고, 본 발명의 목적은 코팅 표면을 활성화 없이 또는 단지 온화한 처리가 미리 수행되었을 지라도 최외곽 코팅 조성물에 계면활성제의 존재에 기인하여 접착 트러블을 만납 없이 광학 제품의 최외곽 코팅에 제 2 코팅을 침착시키는 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 모두 계면활성제 함유 코팅과 또 다른 코팅 사이의 계면에서 양호한 접착을 가능하게 하는, 계면활성제 코팅 제제 및 계면활성제 함유 코팅으로 코팅된 광학 제품을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명자들은 놀랍게도 경화성 코팅 조성물에서 사용되는 전통적인 계면활성제를 특정 타입의 계면활성제로 대체하는 것이 특정 처리 후 결과적인 코팅이 층들 사이에 양호한 접착으로 다른 층들로 코팅되는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 및 실시되고 본 명세서에 넓게 기술된 대로 본 발명에 따라, 본 발명은
- [0016] (a) 노출된 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 제품을 준비하는 단계,
- [0017] (b) 기판의 상기 노출된 표면에 적어도 하나의 분해성 계면 활성제를 포함하는 제 1 경화성 조성물의 제 1 층을 침착시키는 단계,
- [0018] (c) 상기 제 1 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화하여, 제 1 코팅을 형성하는 단계,
- [0019] (d) 상기 제 1 코팅에 제 2 코팅을 형성하는 단계, 그리고
- [0020] (e) 상기 제 1 코팅 및 상기 제 2 코팅으로 연속적으로 코팅되고, 상기 제 1 코팅은 상기 제 2 코팅에 접착하는 기판을 포함하는 광학 제품을 얻는 단계를 포함하고,
- [0021] 여기서, 상기 제 1 경화성 조성물이 기판의 상기 노출된 표면에 침착된 후 및 단계 (d)전에, 상기 광학 제품을 분해성 계면활성제의 적어도 일부분의 분해를 가져오는 처리단계로 처리하는 광학 제품을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0022] 코팅 제제에 사용되는 분해성(cleavable) 계면활성제는 퍼짐(spreading) 및 습윤(wetting) 물성을 위한 표준으로서 사용될 수 있다. 제 1 코팅을 퍼지게하고 적어도 부분적으로 경화시킨 후, 계면활성제를 단순한 작업에 의해 분해하며, 이는 상기 제 1 코팅과 제 2 코팅 사이에 접착 물성("바운들러빌리티(boundalibilty)")를 개선하는 것을 가능하게 한다.
- [0023] 본 방법을 수행하는 것은 경화 가능한 코팅 조성물을 침착시키기 위한 전통적인 방법의 본래의 조정의 어떤 개질, 침착 장치의 어떤 개질, 및 일반적으로 어떤 다양한 추가의 장치도 요구하지 않는다.
- [0024] 본 발명은 또한 적어도 부분적으로 경화된 코팅으로 코팅된 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 제품에 관한 것으로,
- [0025] 여기에서, 상기 코팅은
- [0026] - 기판의 표면에 적어도 하나의 분해성 계면활성제를 포함하는 제 1 경화성 조성물을 기판의 표면에 침착시키고, 그리고
- [0027] - 상기 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시켜 얻어지고,
- [0028] 여기에서, 상기 광학 제품은 상기 경화성 조성물이 기판의 표면에 침착된 후 분해성 계면활성제의 적어도 일부분의 분해를 가져오는 처리 단계를 거친다.
- [0029] 본 발명은 추가로, 상기 방법에서 이용될 수 있는, 적어도 하나의 분해성 계면활성제, 및 하기 식의 적어도 하나의 화합물 또는 그의 가수분해물을 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다:
- [0030] $R_nSi(X)_{4-n}$ (I)

- [0031] 여기에서, R 그룹은 동일하거나 상이하며 탄소 원자를 통해서 실리콘 원자에 결합된 1가 유기 그룹을 나타내고, X 그룹은 동일하거나 상이하며 가수분해가능한 그룹을 나타내고, n은 1 또는 2의 정수이다.
- [0032] 마지막으로, 본 발명은 상기 경화성 조성물의 경화로부터 생기는 코팅의 또 다른 코팅에의 접착을 개선하기 위한 경화성 조성물에서의 분해성 계면활성제의 용도에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 다른 목적, 특징 및 이 점은 하기 기술로부터 명백해질 것이다. 그러나, 본 발명의 특정한 실시형태를 나타내면서 상세한 설명 및 특정 실시예는 본 발명의 취지 및 범주에서 다양한 변화 및 변형이 본 분야에 숙련된 자에게는 상세한 기술로부터 명백하기 때문에 오직 예시적인 목적으로 주어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 용어 "포함(comprise)"(및 "comprises" 및 "comprising"과 같은 comprise의 어떤 형태), "가짐(have)"(및 "has" 및 "having"과 같은 have의 어떤 형태), 함유(contain)'("contains" 및 "containing"의 어떤 형태, 및 "포함(include)"("includes" 및 including"과 같은 include의 어떤 형태)는 개방 말단 연결 동사이다. 결과로서, 하나 이상의 단계 또는 요소를 "포함(comprises)", "가짐(has)", "함유(contains)" 또는 "포함(include)s)"하는 방법, 또는 방법에서의 단계는 이들 하나 이상의 단계 또는 요소를 포함하나, 오직 이들 하나 이상의 단계 또는 요소를 포함하는 것으로 제한되지 않는다.
- [0035] 달리 나타나지 않으면, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건 등의 양을 언급하는 모든 수 또는 표현은 모든 경우에 용어 "약"으로 변형되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 광학 제품이 하나 이상의 표면 코팅을 포함할 때, 용어"광학 제품에 한 층을 침착시키는 것(deposit)"은 층이 광학 제품의 최외곽 코팅에 침착되는 것을 의미한다.
- [0037] 본 발명의 방법에 따라 제조된 광학 제품은 투명한 광학 제품, 바람직하게는 렌즈, 보다 바람직하게는 안과 렌즈 또는 렌즈 블랭크이다. 본 발명의 방법은 볼록 주 쪽(앞쪽), 오목 주 쪽(후 쪽), 또는 양쪽에 코팅된 광학 제품을 제조하는데에 사용될 수 있다.
- [0038] 본 명세서에서, 용어"렌즈"는 다양한 성질의 하나 이상의 코팅으로 코팅될 수 있는 렌즈 기관을 포함하는, 유기 또는 무기 유리 렌즈를 의미한다.
- [0039] 기관은 미네랄 유리 또는 유기 유리, 바람직하게는 유기 유리로 만들어질 수 있다. 유기 유리는 열가소성 재료, 예를 들어 폴리카보네이트 및 열가소성 폴리우레탄 또는 열경화성(가교된) 재료, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 비스(알릴카보네이트) 중합체 및 공중합체(특히, PPG 산업으로부터의 CR 39®), 열가소성 폴리우레탄, 폴리티오우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리에피설파이드, 폴리(메트)아크릴레이트 및 공중합체계 기관, 예를 들어 (메트)아크릴 중합체, 및 비스페놀-A, 폴리티오(메트)아크릴레이트로부터 유도된 공중합체, 그의 공중합체 및 그의 블렌드를 포함하는 기관일 수 있다. 렌즈 기관용의 바람직한 재료는 폴리카보네이트 및 디에틸렌 글리콜 비스(알릴카보네이트) 공중합체이고, 특히 폴리카보네이트로 만들어진 기관이다.
- [0040] 본 명세서에서 사용된 기관을 포함하는 광학 제품은 또한 제 1 코팅 및 제 2 코팅이 저장된 담체일 수 있다. 이들은 나중에 담체로부터 예를 들어 광학 제품의 기관으로 전달될 수 있다. 본 방법에 따라 코팅될 수 있는 담체는 임의로 적어도 하나의 기능성 코팅을 가질 수 있다. 명백하게, 렌즈 기관상의 코팅 스택의 원하는 순서와 관련하여 역순으로 담체의 표면상에 적용된다.
- [0041] 본 발명의 제 1 코팅이 침착될 제품의 표면은 접착을 개선하기 위하여 의도된 예비 단계, 예를 들어 고주파 방출 플라즈마 처리, 백열 방출 플라즈마 처리, 코로나 처리, 전자 빔처리, 이온 빔 처리, 산 또는 염기 처리를 거칠 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 제 1 코팅은 노출된(naked) 기관에 또는 기관이 표면 코팅으로 코팅된 경우 기관의 최외곽 코팅 층에 침착될 수 있다.
- [0043] 본 발명에 따르면, 광학 제품은 제한 없이 내충격 코팅(충격 저항성 프라이머), 내마모- 및/또는 내스크래치 코팅(하드 코팅), 극성화된 코팅, 광변색성 코팅, 염색 코팅, 또는 이들 코팅의 수개로부터 선택된 다양한 코팅 층으로 코팅된 기관을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 명세서에서 사용된바, "제 1 코팅"은 분해성(cleavable) 계면활성제를 포함하는 경화성 조성물로부터 형성된

코팅으로, 추후 코팅이 제 1 코팅에 침착되기 전에 적어도 부분적으로 경화되고, 분해성 계면활성제는 상기 추후 코팅의 침착 전에 적어도 부분적으로 분해되어야 하는 코팅을 의미한다. 경화성 조성물은 어느 재료로도 만들어질 수 있으며, 가교 결합성 조성물일 수 있다.

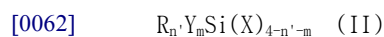
- [0045] 제 1 코팅은 전형적으로 UV-경화성인 (메트)아크릴레이트계 코팅될 수 있다. 용어 (메트)아크릴레이트는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다. 제 1 코팅은 특히 아크릴레이트와 에폭시 단량체의 혼합물로부터 얻어질 수 있다. 사용가능한 폴리에폭시 단량체는 참고로 본 명세서에 포함되는 예를 들어 US2007/0275171 및 US 6,984,262에 개시되어 있다.
- [0046] (메트)아크릴레이트계 경화성 코팅 조성물의 주 성분은 일작용기(monofunctional) (메트)아크릴레이트 및 다중작용기 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 이작용기 (메트)아크릴레이트; 삼작용기 (메트)아크릴레이트; 사작용기 (메트)아크릴레이트, 오작용기(메트)아크릴레이트, 육작용기 (메트)아크릴레이트로부터 선택될 수 있다.
- [0047] (메트)아크릴레이트계 코팅 조성물의 주 성분으로서 사용될 수 있는 단량체의 예는
- [0048] - 일작용기 (메트)아크릴레이트: 알릴 메타크릴레이트, 2-에톡시에틸 아크릴레이트, 2-에톡시에틸 메타크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 모노메타크릴레이트,
- [0049] - 이 작용기 (메트)아크릴레이트: 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 에톡실화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트,
- [0050] - 삼 작용기 (메트)아크릴레이트: 트리메틸프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 에톡실화 트리메틸프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트,
- [0051] - 사 내지 육(메트)아크릴레이트: 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 에톡실화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타아크릴레이트 에스테르이다.
- [0052] 본 발명의 한 실시 형태에서, 제 1 코팅은 졸-겔 코팅이다. 용어 "졸-겔"은 가수분해 및 축합을 포함하는 일련의 반응을 겪고 졸로부터 겔로의 전이를 거치는 재료를 의미한다. 전형적으로, 금속 화합물, 예를 들어 메탈 알콕사이드 또는 금속 염은 가수분해하여 금속 하이드록사이드를 형성한다. 이어서 금속 하이드록사이드는 용액에서 축합하여 하이브리드 유기/무기 중합체를 형성한다. 특정 조건하에서, 이들 중합체는 축합하여 그물 겔을 형성한다.
- [0053] 바람직한 졸-겔 제 1 코팅은 실리콘계 코팅이고, 이는 실란 또는 그의 가수분해물을 함유하는 전구체 조성물을 경화하여 얻어질 수 있다. 본 발명의 졸-겔 실리콘계 코팅 조성물은 용매, 실란 및/또는 유기실란(organosilane), 분해성 계면활성제 및 임의로 촉매의 균질한 혼합물이고, 이는 가공되어 광학 적용에 적절한 코팅을 형성한다. 본 명세서에서 사용된바 용어 "균질"은 전체적으로 동일하거나 유사한 구조를 갖는 형태를 언급하고 본 분야에 숙련된 자에게 알려진 통상의 의미가 주어진다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 제 1 경화성 조성물은 적어도 하나의 분해성 계면활성제 및 적어도 하나의 하기 식의 화합물 또는 그의 가수분해물을 포함한다:
- [0055] $R_nSi(X)_{4-n}$ (I)
- [0056] 여기에서, R 그룹은 동일하거나 상이하며, 탄소 원자를 통해 실리콘 원자에 결합된 1가 유기 그룹을 나타내고, X 그룹은 동일하거나 상이하며 가수분해가능한 그룹을 나타내고, n은 1 또는 2의 정수이다.
- [0057] 화학식 (I)의 유기실란은 각각 가수분해시 OH 그룹에 이르는, 실리콘 원자에 직접적으로 결합되는 2개 또는 3개의 X 그룹 및 실리콘 원자에 결합된 하나 또는 두 개의 1가 유기 R 그룹을 포함한다. SiOH 결합들이 본 경우 가수분해물로서 여겨지는 화학식(I)의 화합물에 초기에는 존재할 수 있다는 것을 주목할 만하다. 가수분해물은 또한 실록산 염을 포함한다.

[0058] X 그룹은 독립적으로 및 제한없이 없이 알콕시 그룹 $-O-R^1$ (여기에서, R^1 은 바람직하게는 선형 또는 측쇄의 알킬 또는 알콕시알킬 그룹, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 그룹, 아실옥시 그룹 $-O-C(O)R^3$ (여기에서, R^3 는 바람직하게는 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1-C_6 알킬 그룹, 보다 바람직하게는 메틸 또는 에틸 그룹이다)이다), 할로젠 그룹, 예를 들어 Cl 및 Br, 하나 또는 두 개의 작용기, 예를 들어 알킬 또는 실란 그룹으로 임의로 치환된 아미노 그룹, 예를 들어 $NHSiMe_3$ 그룹, 알킬렌옥시 그룹, 예를 들어 이소프로페녹시 그룹을 나타낼 수 있다.

[0059] X 그룹은 바람직하게는 알콕시 그룹, 특히 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시, 보다 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시이다. 이 경우에, 식 (I)의 화합물은 알콕시실란이다.

[0060] 본 발명의 한 실시형태에서, 식(I)의 실란은 적어도 하나의 중합가능한 작용을 함유하는 적어도 하나의 R 그룹을 함유한다. 이러한 실란은 제한되는 것은 아니지만 에폭시실란, 불포화 유기 실란, 예를 들어 알릴실란, 비닐실란, 아크릴 실란, 메타크릴 실란을 포함하고, 바람직하게는 말단 에틸렌 이중 결합을 포함한다.

[0061] 화학식(I)의 화합물 중에서, 바람직한 부류의 화합물은 다음 식의 화합물 또는 그의 가수분해물을 포함한다:



[0063] 여기에서, R 그룹은 동일하거나 상이하고, 탄소 원자를 통해 실리콘 원자에 결합된 1가 유기 그룹을 나타내며, Y 그룹은 동일하거나 상이하며, 탄소 원자를 통해 실리콘 원자에 연결되고 적어도 하나의 에폭시 기능을 함유하는 1가 유기 그룹을 나타내며, X 그룹은 동일하거나 상이하며, 가수분해가능한 그룹을 나타내고, m 및 n'는 m이 1 또는 2이고, n'+ m은 1 또는 2가 되도록 하는 정수이다.

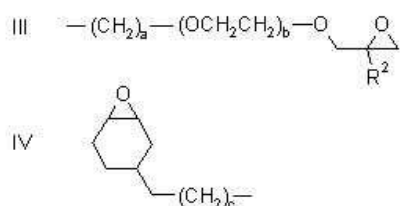
[0064] 정수 n 및 m은 화합물 (II)의 세 개의 그룹을 정의한다: 식 $RYSi(X)_2$ 의 화합물, 식 $Y_2Si(X)_2$ 의 화합물, 및 식 $YSi(X)_3$ 의 화합물. 이들 화합물 중에서, 식 $YSi(X)_3$ 를 갖는 에폭시실란이 바람직하다.

[0065] Si-C 결합을 통해 실리콘 원자에 결합된 1가 R그룹은 유기 그룹이다. 이들 그룹은 제한 없이 포화 또는 불포화 탄화수소 그룹, 바람직하게는 C_1-C_{10} 알킬 그룹 및 보다 양호하게는 C_1-C_4 그룹, 예를 들어 알킬 그룹, 바람직하게는 C_1-C_4 알킬 그룹, 예를 들어 메틸 또는 에틸, 아미노알킬 그룹, 알케닐 그룹, 예를 들어 비닐 그룹, C_6-C_{10} 아릴 그룹, 예를 들어 임의로 치환된 페닐 그룹, 특히 하나 이상의 C_1-C_4 알킬 그룹으로 치환된 페닐 그룹, 벤질 그룹, (메트)아크릴옥시알킬 그룹, 또는 상기 언급된 탄화수소 그룹에 상응하는 플루오르화 또는 퍼플루오르화 그룹, 예를 들어 플루오로알킬 또는 퍼플루오로알킬 그룹, 또는 (폴리)플루오로 또는 퍼플루오로 알콕시[(폴리)알킬옥시]알킬 그룹일 수 있다.

[0066] 바람직하게는, R 그룹은 제 1 경화성 조성물에 존재하는 가수분해된 실란, 특히 SiOH 및/또는 존재할 수 있는 이들 실란의 에폭시 그룹과 반응하기 쉬운 기능을 함유하지 않는다. 가장 바람직한 R 그룹은 알킬 그룹, 특히 C_1-C_4 알킬 그룹, 이상적으로는 메틸 그룹이다.

[0067] Si-C 결합을 통해 실리콘 원자에 결합된 1가 Y 그룹은 그들이 적어도 하나의 에폭시 기능, 바람직하게는 하나의 에폭시 기능을 함유하기 때문에 유기 그룹이다. 에폭시 기능이란, 산소 원자가 탄소 함유 쇠 또는 사이클릭 탄소 함유 시스템에 포함된 두 개의 인접한 탄소 원자 또는 인접하지 않은 탄소 원자들에 직접적으로 연결된 원자의 그룹을 의미한다. 에폭시 기능 중에서 옥시란 기능이 바람직하다. 즉, 포화된 3-원 사이클릭 에테르 그룹이 바람직하다.

[0068] 바람직한 Y 그룹은 식 (III) 및 (IV)의 그룹이다:



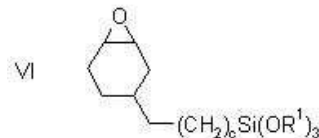
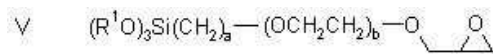
[0069]

[0070] 여기에서,

[0071] R^2 는 알킬 그룹, 바람직하게는 메틸 그룹, 또는 수소 원자이고, 이상적으로는 수소 원자이며, a 및 c는 1 내지 6의 범위의 정수이고, b는 0, 1 또는 2이다.

[0072] 식(III)의 바람직한 그룹은 γ -글리시독시프로필 그룹($R^2 = H$, $a = 3$, $b = 0$)이고, 식(IV)의 바람직한 (3,4-에폭시사이클로헥실)알킬 그룹은 β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸 그룹($c=1$)이다. γ -글리시독시에톡시프로필 그룹이 또한 이용될 수 있다($R^2=H$, $a=3$, $b=1$).

[0073] 식(II)의 바람직한 에폭시실란은 에폭시알콕시실란이고, 가장 바람직한 것은 하나의 Y 그룹 및 세 개의 알콕시 X 그룹을 갖는 것이다. 특히 바람직한 에폭시트리알콕시실란은 식(V) 및 (VI)의 것이다:



[0074]

[0075] 여기에서, R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 알킬 그룹, 바람직하게는 메틸 또는 에틸 그룹이고, a, b 및 c는 상기 정의된 바와 같다.

[0076] 이러한 에폭시실란의 예에는 제한되는 것은 아니지만 글리시독시 메틸 트리메톡시실란, 글리시독시 메틸 트리에톡시실란, 글리시독시 메틸 트리프로톡시실란, α -글리시독시 에틸 트리메톡시실란, α -글리시독시 에틸 트리에톡시실란, β -글리시독시 에틸 트리메톡시실란, β -글리시독시 에틸 트리에톡시실란, β -글리시독시 에틸 트리프로톡시실란, α -글리시독시 프로필 트리메톡시실란, α -글리시독시 프로필 트리에톡시실란, α -글리시독시 프로필 트리프로톡시실란, β -글리시독시 프로필 트리메톡시실란, β -글리시독시 프로필 트리에톡시실란, β -글리시독시 프로필 트리프로톡시실란, γ -글리시독시 프로필 트리메톡시실란, γ -글리시독시 프로필 트리에톡시실란, γ -글리시독시 프로필 트리프로톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란이 있다. 다른 유용한 에폭시트리알콕시실란이 본 명세서에 참고로 포함되는 특허 US 4,294,950, US 4,211,823, US 5,015,523, EP 0614957 및 WO 94/10230에 기술되어 있다. 이들 실란 중에서 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란(GLYMO)가 바람직하다.

[0077] 하나의 Y 그룹 및 두 개의 X 그룹을 갖는 식 (II)의 바람직한 에폭시실란은 제한되는 것은 아니지만 에폭시디알콕시실란, 예를 들어 γ -글리시독시프로필-메틸-디메톡시실란, γ -글리시독시프로필 비스(트리메틸실록시) 메틸 실란, γ -글리시독시프로필-메틸-디에톡시실란, γ -글리시독시프로필-메틸-디이소프로페녹시실란 및 γ -글리시독시에톡시프로필-메틸-디메톡시실란이다. 에폭시 디알콕시실란이 사용될 때, 이들은 바람직하게는 상기 기술된 바와 같은 에폭시트리알콕시실란과 조합하며, 바람직하게는 상기 에폭시트리알콕시실란보다 낮은 양으로 이용된다.

[0078] 하나의 R 그룹과 세 개의 X 그룹을 갖는 식 (I)의 다른 바람직한 화합물에는 제한되는 것은 아니지만 메틸 트리에톡시실란(MTEOS), 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 알릴트리스 (트리메틸실록시)실란, 3-머캅토프로필 트리메톡시실란, 3-머캅토프로필 트리에톡시실란, n-페닐아미노프로필 트리메톡시실란, 비닐트리스이소부톡시실란, 비닐트리스 (2-메톡시에톡시) 실란, 비닐트리스이소프로톡시실란, 비닐트리-터트-부톡시실란, 비닐트리페녹시실란, 비닐디메톡시에톡시실란, 비닐-트리아세톡시실란, 비닐비스 (트리메틸실록시) 실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리스 (트리메틸실록시) 실란, 3-아크릴옥시프로필-트리메톡시실란, N-(3-아크릴옥시-2-하이드록시프로필)-3-아미노프로필-트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리스 (비닐디메톡실록시) 실란, 3-메타크릴옥시프로필트리스 (트리메틸실록시) 실란, 3-메타크릴옥시프로필트리스 (메톡시에톡시) 실란, 3-메타크릴옥시프로필-트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로페닐-트리메톡시실란, 우레이도메틸 트리메톡시실란, 우레이도에틸 트리메톡시실란, 우레이도프로필 트리메톡시실란, 우레이도메틸 트리에톡시실란, 우레이도에틸 트리에톡시실란, 우레이도프로필 트리에톡시실란, 3-아미노 프로필 트리에톡시 실란, 3-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시 실란, 3-(2-아미노 에틸)-3-아미노 프로필 트리에톡시 실란, p-아미노페닐실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 아미노 에틸 트리에톡시실란이 있다.

[0079] 두 개의 R 그룹과 두 개의 X 그룹을 갖는 식(I)의 다른 바람직한 화합물에는 제한되는 것은 아니지만 디메틸디에톡시실란(DMDES), 비닐메틸디에톡시실란, 비닐메틸 디아세톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸-디메톡시실란,

3-아크릴옥시프로필-메틸비스 (트리메틸실록시) 실란, 3-메타크릴옥시프로필-메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸-디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필비스 (트리메틸실록시) 메틸실란, 메타크릴옥시메틸 비스(트리메틸실록시) 메틸실란, 3-아미노 프로필 메틸 디메톡시 실란, 3-(2-아미노 에틸) 아미노 프로필 메틸 디메톡시 실란, 3-아미노 프로필 메틸 디에톡시실란이 있다.

[0080] 또 다른 실시형태에서, 제 1 경화성 조성물은 적어도 하나의 분해성 계면활성제 및 식 (VII)의 적어도 하나의 화합물 또는 그의 가수분해물을 포함한다:

[0081] $M(Z)_x$ (VII)

[0082] 여기에서, M은 금속 또는 메탈로이드이고, Z 그룹은 동일하거나 상이하며 가수분해가능한 그룹 또는 수소 원자를 나타내고, 단 Z 그룹은 모두 수소 원자를 나타내지 않고, x는 금속 또는 메탈로이드 M의 원자가(valance)이다.

[0083] Z 그룹은 X 그룹을 기술할 때 앞서 언급된 가수분해가능한 그룹들로부터 독립적으로 선택된 가수분해가능한 그룹을 나타낼 수 있다. M-OH 결합이 이 경우 가수분해물로서 여겨지는 식 (VII)의 화합물에 초기에 존재할 수 있다는 것이 주목할 가치가 있다. 가수분해물은 또한 금속 또는 메탈로이드염을 포함한다.

[0084] 식(VII)의 바람직한 화합물은 금속 또는 메탈로이드 알콕사이드 및 클로라이드이고, 이상적으로는 알콕사이드 $M(OR)_x$ (여기에서, R 그룹은 독립적으로 보통 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 그룹, 예를 들어 에틸, 프로필, 이소프로필, 2급-부틸 또는 부틸이고, x는 상기 정의된 바와 같다)이다.

[0085] M은 원자가 x가 바람직하게는 2 내지 6 범위의 금속 또는 메탈로이드를 나타낸다. 바람직하게는, 식 (VII)의 화합물은 4가 종(x=4)이다. M 원자는 제한되는 것은 아니지만 Sn, Al, B와 같은 금속, Zr, Hf, Sc, Nb, V, Y, Ba, Cr, Ta, W 또는 Ti과 같은 전이금속 또는 실리콘 또는 게르마늄과 같은 메탈로이드이다. M은 보다 바람직하게는 실리콘, 지르코늄, 알루미늄 또는 티타늄, 이상적으로는 실리콘이다.

[0086] 식 $Si(Z)_4$ 를 갖는 식 (VII)의 가장 바람직한 화합물은 Z 그룹이 동일하거나 상이한 가수분해가능한 그룹인 화합물이다. 이러한 화합물의 예에는 테트라알콕시실란, 예를 들어 테트라에톡시실란 $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS), 테트라메톡시실란 $Si(OCH_3)_4$ (TMOS), 테트라(n-프로폭시)실란, 테트라(i-프로폭시)실란, 테트라(n-부톡시)실란, 테트라(2급-부톡시)실란 또는 테트라(t-부톡시)실란, 바람직하게는 TEOS이다.

[0087] 사용될 수 있는 식 (VII)의 다른 화합물의 예에는 지르코늄 화합물, 바람직하게는 지르코늄 알콕사이드, 예를 들어 지르코늄 n-프로폭사이드, 알루미늄 화합물, 바람직하게는 알루미늄 알콕사이드, 예를 들어 알루미늄-2급-부톡사이드 및 알루미늄 이소프로폭사이드, 티타늄 화합물, 바람직하게는 테트라-알킬 티타네이트, 예를 들어 티타늄 테트라-알콕사이드, 티타늄 테트라-이소프로폭사이드, 탄탈륨 알콕사이드, 트리메틸보레이트, 바륨 아세테이트 및 그의 혼합물이다.

[0088] 제 1 경화성 조성물은 어떤 수의 상기 언급된 실란의 혼합물, 또는 이들 실란과 식 (VII)의 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물은 상기 기술된 바와 같은 실리콘 원자가 없는 (메트)아크릴레이트 화합물과 (메트)아크릴 실란, 예를 들어 (메트)아크릴옥시실란의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0089] 제 1 경화성 조성물에 존재하는 실란은 부분적으로 또는 완전히, 바람직하게는 완전히 가수분해될 수 있다. 가수분해물은 예를 들어 FR 2702486 및 US 4,211,823에 개시된 바와 같은 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 염산 또는 아세트산과 같은 가수분해 촉매가 촉합 반응에 비해 가수분해 반응을 촉진하기 위하여 사용될 수 있다.

[0090] 일부 실시형태에서, 제 1 경화성 조성물은 경화된 코팅의 경도 및/또는 굴절률을 증가시키기 위하여 충전제, 일반적으로 나노입자를 포함한다. 나노입자는 유기 또는 무기일 수 있다. 양쪽의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 바람직하게는, 무기 나노 입자, 특히 금속 또는 메탈로이드 옥사이드, 니트ريد 또는 플루오라이드 나노입자 또는 이들의 혼합물이 사용된다.

[0091] 적절한 무기 나노입자는 예를 들어 산화 알루미늄 Al_2O_3 , 산화 실리콘 SiO_2 , 산화 지르코늄 ZrO_2 , 산화 티타늄 TiO_2 , 산화 안티몬 Sb_2O_5 , 산화 탄탈륨 Ta_2O_5 , 산화 아연, 산화 주석, 산화 인듐, 산화 세륨, Si_3N_4 , MgF_2 또는 그들의 혼합물의 나노입자이다. 혼합된 산화물의 입자를 사용하는 것이 또한 가능하다. 상이한 타입의 나노입자를 사용하는 것은 헤테로-구조의 나노입자 층을 만드는 것을 가능하게 한다. 바람직하게는, 나노입자는 산화 알루미늄, 산화 지르코늄 또는 산화 실리콘 SiO_2 의 입자이고, 보다 바람직하게는 SiO_2 나노입자이다.

바람직하게는, 미네랄 충전제가 물, 알코올, 케톤, 에스테르 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 알코올과 같은 분산 매체 중에 분산되어, 콜로이드성 형태, 즉 직경(또는 가장 긴 치수)이 1 μ m 보다 낮은, 바람직하게는 150 nm 보다 낮은, 및 더욱 바람직하게는 100 nm 보다 낮은 얇은 입자 형태로 사용된다.

- [0092] 제 1 경화성 조성물은 임의로 경화 단계를 가속화하기 위하여 적어도 하나의 경화 촉매의 촉매량을 포함한다. 경화 촉매의 예에는 자외선 또는 열에 노출될 때 유리 라디칼을 발생하는 광개시제(photo-initiators), 예를 들어 유기 퍼옥사이드, 아조 화합물, 퀴논, 니트로소 화합물, 아실 할라이드, 히드라존, 머캅토 화합물, 피릴륨 화합물, 이미다졸, 클로로트리아진, 벤조인, 벤조인 알킬 에테르, 디케톤, 페논 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0093] 실리콘-함유 조성물이 이용될 때, 예를 들어 에폭시실란, 경화 촉매, 예를 들어 알루미늄 아세틸아세토네이트, 그의 가수분해물 또는 금속, 예를 들어 아연, 티타늄, 지르코늄, 주석 또는 마그네슘의 카복실레이트가 사용될 수 있다. 촉합 촉매, 예를 들어 포화 또는 불포화 폴리작용기 산 또는 산 무수물, 특히 말레산, 이타콘산, 트리멜리트산 또는 트리멜리트산 무수물(trimellitic anhydride)이 또한 사용될 수 있다. 경화 및/또는 촉합 촉매의 많은 예가 문헌["Chemistry and Technology of the Epoxy resins", B. Ellis(Ed.) Chapman Hall, new York, 1993] 및 문헌["Epoxy resins Chemistry and Technology" 2^{eme} edition, C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1998]에 주어진다.
- [0094] 일반적으로, 상기 기술된 촉매는 본 발명에 따라 제 1 경화성 조성물의 총 중량을 기초로 0.01 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량% 범위의 양으로 사용된다.
- [0095] 본 발명에 따른 제 1 경화성 조성물은 또한 중합가능한 조성물중에서 통상적으로 사용되는 다양한 첨가제를 통상적인 비율로 함유할 수 있다. 이들 첨가제에는 안정화제, 예를 들어 항산화제, UV 광 흡수제, 광 안정화제, 항-황색화제, 접착 촉진제, 염료, 광변색제, 색소, 레오로지(rheology) 개질제, 윤활제, 가교제, 광-개시제 방향, 및 탈취제가 있다.
- [0096] 제 1 경화성 조성물의 나머지는 본질적으로 용매로 구성된다. 졸-겔 조성물의 경우에, 용매는 물 또는 물-혼화성 알코올, 본질적으로 에탄올, 또는 물과 물-혼화성 알코올의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0097] 일단 본 발명에 따른 제 1 경화성 조성물이 제조되면, 예를 들어 분무 코팅, 스핀 코팅, 유동 코팅, 브러시 코팅, 침지 코팅 또는 롤-코팅과 같은 코팅 기술에서 사용되는 어느 방법에 의해 광학 제품의 기관의 주 면의 적어도 일부분에, 바람직하게는 상기 전 주(main) 면에 조성물을 침착시킨다. 스핀 코팅이 바람직한 방법이다. 조성물은 원하는 두께를 얻기 위하여 기관에 일련의 연속적인 층들 또는 얇은 코트로 적용될 수 있다.
- [0098] 이어서, 제 1 경화성 조성물은 제 2 코팅을 침착하기 전에 본 발명의 방법의 단계 (c)동안 적어도 부분적으로 경화된다.
- [0099] 제 1 경화성 조성물의 성질에 따라, 열 경화, 자외선 또는 가시광선에 의한 광-경화, 또는 열 경화와 광-경화의 조합이 사용될 수 있다. 열 경화는 예를 들어 건조에 의해 주위 조건에서 수행될 수 있다. 제조 공정을 빠르게 하기 위하여, 경화성 조성물이 상승된 온도에서 경화될 수 있다. 열 경화는 열 총, 오븐, 열 램프 또는 원하는 제 1 코팅을 달성하기에 적절한 다른 방법을 사용하여 달성될 수 있다. 경화 시간은 코팅 두께에 좌우된다.
- [0100] 본 발명의 제 1 코팅이 본 발명의 방법의 단계 (c)를 따라 완전히 경화되지 않은 경우, 상기 코팅의 완전한 경화는 기관에 추후 침착되려는 또 다른 코팅, 예를 들어 "제 2 코팅"의 경화 단계 동안 또는 추가의 경화 단계 동안 달성될 수 있다. 이는 본 발명에 따라 공정의 단계 (c) 후 어느 때든지 수행될 수 있다.
- [0101] 제 1 경화 코팅 제제의 특이적 선택은 원하는 적용에 기초하여 결정될 수 있다. 상기 제 1 코팅은 바람직하게는 내마모 및/또는 내스크래치 코팅 또는 항반사 코팅의 층이다.
- [0102] 본 발명의 제 1 바람직한 실시형태에서, 제 1 코팅은 내마모 및/또는 내스크래치 코팅이다. 정의로, 내 마모 및/또는 내스크래치 코팅은 내마모 및/또는 내스크래치 코팅이 없는 같은 광학 제품에 비교해서 마무리된 광학 제품의 내마모 및/또는 내스크래치를 개선하는 코팅이다. 문헌에서 기술된 내마모 및/또는 내스크래치 코팅 조성물용의 전형적인 제제는 계면활성제를 포함한다. 본 발명에 따르면, 어느 공지된 광학 내마모 및/또는 내스크래치 코팅 조성물도 전통적인 계면활성제를 분해가능한 계면활성제로 대체하여 유리하게 개질된다.
- [0103] 바람직한 내마모 및/또는 내스크래치(scratch-resistant) 제 1 코팅은 실리콘-함유 코팅 및 (메트)아크릴레이트 계 코팅이다. 이러한 코팅은 상기에 기술되어 있다.
- [0104] 내마모 및/또는 내스크래치 코팅용의 특히 바람직한 제 1 경화성 조성물은 분해성 계면활성제, 에폭시트리알콕

시실란 및 디알킬디알콕시실란의 가수분해물, 콜로이드성 미네랄 충전재(fillers) 및 촉매량의 알루미늄계 경화 촉매를 포함하고, 조성물의 나머지는 본질적으로 내마모 및/또는 내스크래치 조성물을 제형화하는 데에 전형적으로 사용되는 용매로 구성된다. 이러한 내마모 및/또는 내스크래치 코팅 조성물에서 사용될 수 있는 분해성 계면활성제 이외의 전형적인 성분들이 본 명세서에 참고로 혼합되는 프랑스 특허 출원 FR 2702486에 개시되어 있다. 특히 바람직한 실리콘계 내마모 및/또는 내스크래치 코팅 조성물은 주 성분으로서 분해성 계면활성제, γ -글리시독시프로필-트리메톡시실란(GLYMO) 및 디메틸-디에톡시실란(DMDES)의 가수분해물, 콜로이드성 실리카 및 촉매량의 알루미늄 아세틸아세토네이트를 포함하는 것이다.

[0105] 본 발명의 제 2 바람직한 실시형태에서, 제 1 코팅은 항반사 코팅의 층이다. 항반사 코팅은 광학 제품의 표면에 침착되었을 때 광학 제품의 항반사 물성을 개선하는 코팅으로 정의된다. 이는 비교적 넓은 밴드의 가시 스펙트럼에서 제품-공기 계면에서 빛의 반사를 감소시킨다. 항반사 코팅은 잘 알려져 있고, 전통적으로 재료의 수개 층의 하나의 스택(stack)을 포함한다. 또한 항반사 코팅은 바람직하게는 번갈아 적어도 고굴절률 층(HI) 및 저굴절률 층(LI), 및 임의로 중간 굴절률(MI), 고굴절률 및 저굴절률(LI) 층들을 포함하는 적층 코팅인 것으로 잘 알려져 있다. 고굴절률 층(HI)은 동시에 내마모 및/또는 내스크래치 코팅일 수 있다.

[0106] 본 발명은 특히 졸-겔 접근 방식에 의해 형성된 AR 층인 졸-겔 항반사(AR) 층의 제조에 적합하다. AR 코팅의 층들은 전통적으로 스퍼터링 또는 화학 증착과 같은 진공 공정하에서 침착된다. 침지(dip) 또는 스핀 코팅과 같은 AR층의 습식 침착 방법을 사용하는 것은 보다 온화한(milder) 조건하에서 작업하는 것을 가능하게 하는 대안적인 공정이다. 졸-겔 AR 코팅은 본 명세서에 참고로 혼합되는 U.S. 특허 출원 No. 2006275627 및 U.S. 특허 No.5,698,266, 5,476,717, 4,361,598, 4,271,210 및 4,929,278에 기술되어 있다.

[0107] 본 발명에 따르면, 졸-겔 AR 층은 적어도 하나의 분해성 계면활성제, 콜로이드성 형태의 고 또는 저굴절률의 미네랄 옥사이드(또는 칼코게나이드), 즉 물, 알코올, 케톤, 에스테르 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 알코올과 같은 분산 매체에 분산된, 직경이(또는 가장 긴 치수) $1\ \mu\text{m}$ 보다 낮은, 바람직하게는 $150\ \text{nm}$ 보다 낮은 및 더 양호하게는 $100\ \text{nm}$ 보다 낮은 미네랄 옥사이드의 나노입자를 포함하는 액체 경화성 조성물로부터 형성될 수 있다. 이러한 경화성 조성물은 또한 결합제를 포함할 수 있다. 유기 결합제의 경우에, 결과적인 층은 콜로이드성 재료가 분산되고, 층의 굴절률을 조정하는 것을 가능하게 하는 유기-무기 하이브리드 매트릭스, 전형적으로 실란-기재 매트릭스를 포함한다.

[0108] 미네랄 옥사이드의 콜로이드성 조성물은 식 $M(\text{OR})_x$ (여기에서, M 및 x는 상기에서 정의되었다)의 금속 또는 메탈로이드 알콕사이드와 같은 식(VII)의 화합물로부터 바람직하게는 선택되는 분자 전구체로부터 합성될 수 있다.

[0109] 졸-겔 AR층은 또한 적어도 하나의 분해성 계면활성제를 포함하는 조성물 중에 함유된 적어도 하나의 식(VII)의 화합물 및 적어도 하나의 결합제, 예를 들어 식(I)의 유기 결합제의 혼합물을 직접 가수분해 및 축합에 의해 형성될 수 있다.

[0110] 졸-겔 HI 항반사 층의 예는 테트라-알킬 티타네이트의 가수분해에 의해 형성된 TiO_2 코팅이다. 유기-무기 하이브리드 매트릭스는 또한 에폭시 또는 (메트)아크릴옥시 그룹 및 실라놀 그룹으로 가수분해가능한 적어도 두개의 기능(functions)을 함유하는 화합물, 예를 들어 γ -글리시독시프로필 트리메톡시실란과 같은 적어도 하나의 결합제 전구체, 및 적어도 하나의 고굴절률 콜로이드성 금속 옥사이드, 예를 들어 TiO_2 의 가수분해 및 축합으로부터 수득할 수 있다.

[0111] 졸-겔 LI 항반사 층들의 예가 US 2006/0275627에 기술되어 있다.

[0112] 본 발명에 따른 방법은 본 발명에 따른 오지 하나의 "제 1 코팅"을 포함하는 제품으로 한정되지 않는 광학 제품을 제조하는데에 사용될 수 있다. 이는 상기 제 1 코팅에 추후 코팅이 침착되기 전에 분해된 분해성 계면활성제를 포함하는 경화성 조성물로부터 형성된 수개의 코팅을 포함하는 제품을 제조하는 데에 이용될 수 있다. 본 방법은 경화성 조성물로부터 형성된 코팅이 추후 코팅으로 코팅되어야 하는 매번마다 사용될 수 있고, 여기에서 양 코팅의 서로에 대한 접착이 이슈(issue)이다.

[0113] 특히, 본 발명에 따른 방법이 적층 항반사 코팅의 하나 보다 많은 졸-겔 AR층을 형성하는 데에 이용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 적층 항반사 코팅의 모든 AR층은 본 발명의 교시에 따라 개질된 졸-겔 접근으로부터 얻어진다.

[0114] 최종 광학 제품에서, 경화된 상태인 제 1 코팅의 두께는 전형적으로 $1\ \text{nm}$ 내지 $30\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 $5\ \text{nm}$ 내지 $15\ \mu\text{m}$ 범위이다.

- [0115] 본 발명의 한 실시형태에서, 최종 광학 제품에서 상기 제 1 코팅의 두께는 바람직하게는 1 내지 15 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 10 μm 및 더욱 양호하게는 1 내지 4 μm 범위이다. 이 실시형태는 상기 제 1 코팅이 예를 들어 내마모 및/또는 내스크래치 코팅일 때 바람직하다.
- [0116] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 최종 광학 제품에서 상기 제 1 코팅의 두께는 바람직하게는 5 내지 250 nm, 보다 바람직하게는 20 내지 180 nm 및 보다 양호하게 조차는 45 내지 160nm 범위이다. 이 실시형태는 상기 제 1 코팅이 예를 들어 항반사 코팅의 층일 때 바람직하다.
- [0117] 제 1 경화성 조성물에 함유된 분해성 계면활성제가 기술된다. 지난 10 년에 걸쳐, 분해성 계면활성제의 개발이 계면활성제 과학에서 성장하는 분야이었다. 분해성 계면활성제는 주목할 만하게, US 7,410,934, US 7,351,837, US 7,022,861, US 7,074,936, US 6,429,200, US 2006/254774, WO 02/064945, 및 McElhanon, J. R.; Zifer, T.; Jamison, G. M.; Rahimian, K.; Long, T. P.; Kline, S. R.; Loy, D. A.; Wheeler, D. R.; Simmons, B. A. *Langmuir* **2005**, *21*, 3259-3266, in "Novel Surfactants," Holmberg, K. Ed., Marcel Dekker Inc., New York **1998**, 115-138 and 333-358, in Thermally and Photochemically Cleavable Surfactants, Charney, R.; Thomas, C.; Pollet, P.; Weikel, R.; Jessop, P.; Liotta, C., Eckert, C. A. 231st National ACS Meeting, Atlanta, GA, March **2006**, 및 그들에 인용된 문헌에 기술되었다.
- [0118] 계면활성제는 물에서의 표면 장력을 감소시키는 같은 분자 내에 극성 그룹(친수성) 및 비-극성 그룹(소수성)을 함유하는 화합물을 언급한다. 표현들 "분해성(cleavable) 계면활성제", "분해가능한(degradable) 계면활성제", "스위치어블(switchable) 계면활성제", 또는 "불안정한(labile) 계면활성제"는 계면 성질(세제 성질 및 표면 활성)이 결합 분열 또는 극성 및/또는 비-극성 그룹의 화학적 개질 또는 둘 모두와 같은 어느 방법에 의해서 변형되거나, 바람직하게는 파괴될 수 있는 계면활성제를 언급한다. 예를 들어, 계면활성제의 극성 그룹은 탈 극성의 또는 비극성의 그룹으로 전환될 수 있다.
- [0119] 분해성 계면활성제의 예는 극성 그룹이 두 그룹 사이에 위치한 화학적 결합을 제거하여 비극성 그룹으로부터 분리될 수 있어 계면활성제의 계면 물성 및 표면 활성이 파괴되는 것이다. 이 카테고리의 분해성 계면활성제는 일반적으로 적절한 조건, 예를 들어 온도 및/또는 pH 하에서 깨질 수 있어 본래의 계면 분자와 비교하여 전형적으로 계면 물성 및 표면 활성을 갖지 않는 오일 용해성 및 수용성 생성물을 생성하는 적어도 하나의 약한 화학적 결합을 포함한다. 바람직하게는, 분해된 생성물의 어느 것도 표면 활성 성질을 갖지 않는다.
- [0120] 분해성 계면활성제는 또한 화학적 개질을 거쳐 모 분자의 단편화 없이 표면-활성 행동의 변화 및/또는 손실을 가져 올 수 있는 것을 포함한다. 이는 제한되는 것은 아니지만 이합체화(dimerization), 이성체화(isomerization), 아실화, 알킬화, 제거, 예를 들어 암모늄 그룹과 같은 극성 헤드 그룹의 제거, 아민(또는 그의 염), 알코올, 디올 또는 카복실산 그룹의 환원 또는 산화를 포함하는 다수의 화학적 개질, 또는 수개의 화학적 개질이 수행되는 다중 단계 공정에 의해 달성될 수 있다.
- [0121] 분해성 계면활성제는 제한 없이 가수분해적으로, 예를 들어 적절한 양의 산 또는 염기, 플루오라이드 이온, 가열, 광화학적으로, 예를 들어 UV 광, 또는 이들 방법의 수개의 조합에 의해 분해될 수 있다.
- [0122] 바람직하게는, 계면활성제의 분해는 비가역성 공정이다. 본 명세서에서 사용된바 용어 "비가역성"은 분해성 계면활성제가 특정 처리 단계 동안 분해되고, 그러나 분해 후 원위치로 재구성되거나 재형성되지 않는 것을 의미한다.
- [0123] 분해성 계면활성제의 바람직한 부류는 일반 식 (VIII)을 갖는 것을 포함한다:



[0124]

[0125] 여기에서,

[0126] 극성 헤드(head)는 극성 잔기이고, 소수성 테일(tail)은 소수성 잔기이며, a는 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 내지 2 범위의 정수이고, c는 바람직하게는 1 내지 4, 보다 바람직하게는 1 내지 2 범위의 정수이며, b는 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 4 및 양호하게는 1 내지 2 범위의 정수이다. 극성 헤드, 분해성 링커 및 소수성 테일은 각각 같은 분자 내에서 동일하거나 서로 상이하다. 상기 분해성 계면활성제는 적어도 하나의 극성 헤드, 적어도 하나의 분해성 링커 및 적어도 하나의 소수성 테일을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, $a=b=c=1$ 이다. 그러나, $(a,b,c)=(1,2,1)$ 또는 $(a,b,c)=(2,1,1)$ 또는

(a,b,c)=(1,1,2)인 분해성 계면활성제도 또한 유용할 수 있고, 특히 하나보다 많은 분해성 링커를 갖는 것이 유용할 수 있다.

- [0127] 상기 일반 식은 또한 극성 헤드 및 분해성 링커, 또는 소수성 테일 및 분해성 링커가 구조적으로 분명하게 구분할 수 없는 경우를 포함한다. 이 실시형태에 따르면, 분해성 계면활성제는 분해성 극성 헤드 및/또는 분해성 소수성 테일을 포함한다.
- [0128] 소수성 테일 및 극성 헤드는 계면활성제 과학 분야에서 공지된 헤드 및 테일 그룹의 어느 것이고, 이들은 분해성 링커에 결합하게 상존성이다.
- [0129] 분해성 계면활성제의 극성 헤드는 전형적으로 하나 이상의 친수성 그룹을 포함한다. "친수성 그룹"의 의미는 본 분야에 알려져 있고, 일반적으로 수성 환경에서 쉽게 가용성이고, 수소 결합 공여체 및/또는 수용체인 화학적 그룹이다. 친수성 그룹은 양전하, 음전하, 양쪽성 또는 중성이고, 각각 양이온, 음이온, 양성이온 또는 비이온성 계면활성제를 제공한다.
- [0130] 친수성 그룹의 예에는 다음의 화학적 잔기: 카복시, 설��파이트, 설페이트, 설포네이트, 포스페이트, 포스포네이트, 티올 염, 페놀 염, 임의로 양성이온 형태의 아미노산, 포스포늄, 4급 암모늄, 설포숙신네이트 에스테르, 아민 옥사이드, 글리콜, 알카놀아민, 피롤리돈, 신남 산, 시나핀 산, 디하이드록시벤조 산, 지방족 또는 방향족 하이드록실, 글루코피라노실 헤드(산 분해성)와 같은 탄수화물, 폴리에틸렌 글리콜, 펩타이드, 올리고뉴클레오타이드, 알콕시 아마이드, 아민 염, 피리디늄이 있다. 분해성 계면활성제는 상기 언급된 그룹의 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0131] 이들 그룹의 일부는 중성 또는 이온성 형태(예로, 카복실 산 또는 카복실레이트 염)로 이용될 수 있다. 이온성 계면활성제의 경우, 가용성 염은 적절한 조건 하에서 비이온성 전구체를 용해시켜 미리 제조하거나 제 1 경화성 조성물 중에서 그 위치에서 형성될 수 있다. 음이온성 그룹은 적절한 양이온, 예를 들어 칼륨 또는 나트륨과 같은 알칼리 금속 이온과 함께 이용된다. 양이온 그룹은 적절한 음이온, 예를 들어 할라이드, 퍼클로레이트, 니트레이트, 설페이트 또는 카보네이트 이온과 함께 이용된다.
- [0132] 극성 헤드는 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성일 수 있다. 친수성 중합체성 헤드의 예에는 폴리(알킬렌 글리콜), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(알콜) (예로, 폴리(비닐 알코올)), 폴리(산)(예로, 폴리(아크릴 산)), 폴리(아마이드)(예로, 폴리(N,N-디메틸아크릴아마이드), 및 이들의 조합 및 공중합체가 있다. 이러한 중합체성 극성 헤드의 다른 예가 US 2006/254774에 개시되어 있다.
- [0133] 분해성 계면활성제의 소수성 테일은 전형적으로 하나 이상의 소수성 그룹을 포함한다. "소수성 그룹"의 의미는 본 분야에 잘 알려져 있고, 일반적으로 수성 환경에서 본질적으로 가용성이 아닌 화학적 그룹을 언급하고, 수소 결합을 형성하지 않는 경향이 있다.
- [0134] 소수성 테일은 보통 완전히 포화되거나 부분적으로 불포화된 선형 또는 측쇄 탄화수소이다. 바람직하게는, 이는 바람직하게는 4 내지 24개의 탄소 원자 및 바람직하게는 6 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 측쇄이거나 측쇄가 아닌 알킬 쇠이다. 상기 알킬 쇠는 알케닐 및/또는 알키닐 그룹을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 소수성 테일은 4 내지 8개의 탄소를 갖는 지방족 그룹이거나 방향족 그룹을 포함한다. 대부분의 바람직한 소수성 테일은 알킬 직쇄, 예로 올레일, 에루실 또는 도데실 그룹이다.
- [0135] 소수성 테일은 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성일 수 있다. 소수성 중합체성 테일의 예에는 폴리에스테르, 폴리(카프로락톤), 폴리(하이드록시부티레이트), 폴리에테르 에스테르, 폴리에스테르 아마이드, 폴리에스테르 카보네이트, 폴리에스테르 우레탄, 및 이들의 조합물 및 공중합체이다. 이러한 중합체성 소수성 테일의 다른 예가 US 2006/254774에 개시되어 있다.
- [0136] 극성 헤드 및 소수성 테일은 적어도 하나의 분해성 링커, 즉 특정 조건에서 분해되어, 따라서 변경되어 바람직하게는 계면활성제로서 작용하는 화합물의 능력을 파괴시키는 연결 그룹에 의해 연결되어 있다. 분해성 링커의 분해는 상기 언급된 분해 기술의 어느 것에 의해 달성될 수 있다. 분해성 링커의 성질에 따라, 이는 모 분자가 표면 활성 성질을 갖지 않는 적어도 두 개의 단편으로 단편화되거나 단편화되지 않을 수 있다.
- [0137] 분해성 링커는 단량체성, 올리고머성 또는 중합체성일 수 있으며, 즉, 분해성 그룹의 일련의 반복 단위를 포함할 수 있다.
- [0138] 본 발명의 한 실시형태에서, 상기 링커는 약하고, 파괴가능한 화학적 그룹 또는 결합 또는 추후 파괴되기 쉬운

그룹으로 변형될 수 있는 그룹을 포함한다.

[0139] 초기 계면활성제 분자의 단편화에 이르는 화학적으로 분해성의 링커의 예에는 US 7,074,936 및 WO 02/064945에 개시된 바와 같은, 일반적으로 산 분해성의 사이클릭 아세탈 또는 케탈(예로, 1,3-디옥살론, 1,3-디옥산), 비사이클릭 아세탈 또는 케탈, 무수물, 바람직하게는 알칼리(alkaline) 조건하에서 분해되는, WO 02/064945에 개시된 바와 같은, 에스테르 그룹, 천연적으로 생성되는 당(sugar)으로부터 유도된 에스테르, 티오에스테르, 오르토에스테르, 에스테르아마이드, 에스테르에테르, 에스테르 카보네이트, 에스테르 우레탄, WO 02/064945에 개시된 것들과 같은, 알칼리 조건하에서 바람직하게는 분해되는 아마이드 그룹, 아조, 4급 히드라조늄, 에테르, US 7,074,936에 개시된 바와 같은, 산성 매체 중에서 분열되어 두 분자의 알코올 및 한 분자의 포르알데히드를 생성하는 메틸렌 디옥시 링커, US 6,429,200 및 US 7,074,936에 개시된 바와 같은, 산, 염기 또는 환원제(예를 들어, 디티오프레이톨, β -머캅토에탄올, 황화 수소, 수황화 나트륨)로 분해될 수 있는 디설파이드 그룹과 같은 그룹을 함유하는 것이다.

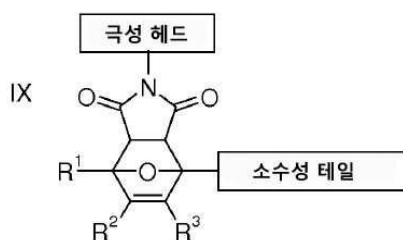
[0140] 일부 계면활성제는 첨가된 화학적 시약 없이 분해를 할 수 있고, 이는 중성 pH가 요구되는 적용에서 매우 유용하다.

[0141] 바람직한 분해성 계면활성제는 열 및/또는 광-분해성, 보다 바람직하게는 열 분해성이다.

[0142] 바람직한 부류의 계면활성제는 열적으로 분해될 수 있는 식 (VIII)의 계면활성제를 포함한다. 역 디엘스-알더(retro Diels-Alder) 반응을 통하여 분해될 수 있는 계면활성제가 가장 바람직한 것이다. 이러한 계면활성제는 바람직하게는 50 내지 150°C, 보다 바람직하게는 60 내지 120°C 범위의 온도로 가열될 때 디엔과 디에노필로 분리할 수 있는 디엘스-알더(Diels-Alder) 부가물이다.

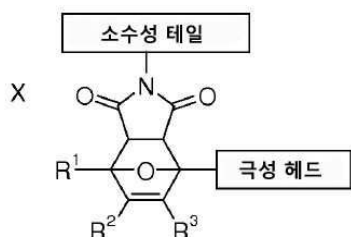
[0143] 바람직한 디엘스-알더(Diels-Alder) 부가물 타입 계면활성제는 일반식 IX 및 X의 화합물이다:

[0144] [일반식 IX]



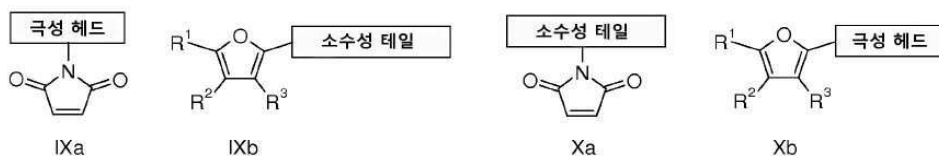
[0145]

[0146] [일반식 X]



[0147]

[0148] 여기에서, 극성 헤드는 극성 잔기(극성 헤드는 상기에서 정의되었다)이고, 소수성 테일은 소수성 잔기(소수성 테일은 상기에서 정의되었다)이며, R^1 , R^2 및 R^3 는 독립적으로 H, 아릴, 알킬, 할로젠, 소수성 테일 또는 극성 헤드 또는 디엘스-알더(Diels-Alder) 환첨가(cycloaddition) 반응의 조건들과 상존할 수 있는 어느 다른 그룹을 나타낸다. 식 IX 및 X의 화합물은 각각 가열시 전구체 IXa, IXb 및 Xa, Xb로 분리된다.



[0149]

[0150]

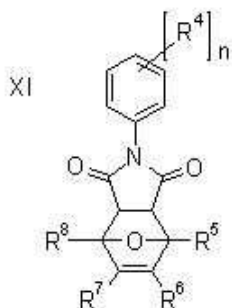
"디엘스-알더(Diels-Alder) 반응의 조건과 상존할 수 있는(compatible) 그룹"은 상기 그룹을 갖는 치환된 퓨란 전구체 IXb 또는 Xb로부터 출발하여 계면활성제 IX 또는 X를 형성하는 디엘스-알더 반응이 일어나는 것을 방해하지 않는 그룹을 의미한다. 매우 다양한 작용기가 본 분야에 숙련된 자에게 잘 알려진 바와 같이 디엘스-알더 반응에 견딜 수 있다.

[0151]

계면활성제 IX 및 X는 디엘스-알더 부가물을 약한 화학적 링크로서 혼입하고, 이 분해는 일반적으로 60 내지 100℃로 간단한 적당한 가열시 열적으로 유도될 수 있어 어떤 표면-활성 행동을 나타내지 않는 친수성 및 소수성 단편을 구분하게 된다. 이 공정은 계면활성제 분자가 온도가 주위 조건으로 낮춰질 때 계면활성제 분자가 다시 형성되지 않기 때문에 비가역성이다.

[0152]

보다 바람직한 화합물 (IX) 및 (X)는 식 (XI)의 화합물이다:



[0153]

[0154]

여기에서,

[0155]

R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 H, 아릴, 알킬, 할로젠 또는 디엘스-알더 환부가 반응의 조건과 상존할 수 있는 어떤 다른 그룹을 나타내며, 단 R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 중 적어도 하나는 식 C_mH_{2m+1} (여기에서, m은 6 내지 24, 바람직하게는 6 내지 18 범위의 정수이다)의 알킬 그룹이고, R^4 그룹은 독립적으로 앞서 기술된 바와 같은 친수성 그룹, 예를 들어 적절한 양이온을 갖는 음이온 그룹, 적절한 음이온을 갖는 양이온 그룹, 또는 폴리에틸렌 글리콜 그룹을 나타내고, n은 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2 범위의 정수이다. 식 XI의 가장 바람직한 화합물은 $R^6=R^7=R^8=H$ 이고, R^5 는 식 C_mH_{2m+1} (여기에서, m은 6 내지 24, 바람직하게는 6 내지 18 범위의 정수이다)의 알킬 그룹이며, n=1 이고, R^4 는 적절한 양이온을 갖는 음이온 그룹, 바람직하게는 $CO_2^-M^+$, $SO_3^-M^+$ 또는 O^-M^+ (여기에서, M은 양이온, 바람직하게는 Na^+ 또는 K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온이다)으로부터 선택된 메타 또는 파라, 바람직하게는 파라 치환체인 화합물이다. 계면활성제 XI의 특정한 예는 엑소-4-도데실-7-옥사바이시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복시-N-(4-나트륨설포네이트)이미드($R^6=R^7=R^8=H$, $R^5=n-C_{12}H_{25}$, $R^4=파라-SO_3Na$), 엑소-4-도데실-7-옥사바이시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복시-N-(4-나트륨카복실레이트)이미드($R^6=R^7=R^8=H$, $R^5=n-C_{12}H_{25}$, $R^4=파라-CO_2Na$) 및 엑소-4-도데실-7-옥사바이시클로[2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카복시-N-(4-나트륨페놀레이트)이미드($R^6=R^7=R^8=H$, $R^5=n-C_{12}H_{25}$, $R^4=파라-ONa$)이다. 이들 계면활성제는 수용액에서 안정하고 양호한 습윤(wetting) 특성을 갖는다.

[0156]

특정한 계면활성제 IX 및 X는 Sandia National Laboratories로부터 이용가능하거나 US 7,022,861 또는 US 7,331,837에 개시된 바와 같이 관능기화된 퓨란 및 말레이미드 출발 재료(이들 역시 분해된 생물)로부터 합성될 수 있다. 2-알킬퓨란과 같은 관능기화(functionalized) 퓨란 및 말레이미드 출발 재료는 그 자체로 퓨란, 숙신산 무수물 및 적절히 치환된 1급(primary) 아민을 포함하는 쉽게 이용가능한 시판 상품으로부터 본 분야에

숙련된 자에게 잘 알려진 합성 경로를 사용하여 얻을 수 있다.

[0157] 역(retro) Diels-Alder 반응을 통해, 분해될 수 있는 열 민감한 계면활성제의 다른 예가 US 6,825,315, US 6,337,384, US 6,271,335 및 US 6,403,753에 개시된 바와 같은 비스말레이미드 또는 비스퓨란에 부착된 두 개의 계면활성제 분자로 구성된, US 7,022,861에 개시된 방법에 따라 입수가 가능한 "Gemini" Diels-Alder 계면활성제이고, 여기서, 계면활성제 분자는 예를 들어 헤드 그룹으로서 4급 암모늄 그룹과 같은 이온성 극성 그룹에 연결된 비극성 측쇄 또는 비측쇄 알킬 그룹을 포함한다.

[0158] 본 발명에 따라 제 1 경화성 코팅 조성물에서 유용할 수 있는 다른 열 분해성 계면활성제는 가열시 자발적으로 분해하여 비-표면-활성 소수성 단편을 얻는 극성 헤드를 갖는 것이다. 이들 계면활성제의 예는 약 90 내지 100℃의 온도에서 열 분해를 겪는 티란 옥사이드 극성 헤드, 또는 설포렌 (피페틸렌 설포) 극성 헤드를 포함하는, 문헌["Thermally and Photochemically Cleavable Surfactants," 231st national ACS Meeting, Atlanta, GA, March 2006(상기 언급됨)]에 기술된 바와 같은 화합물이다. 한 예가 1-데센 및 일산화 황으로 분해될 때 모든 표면-활성 행동을 손실하는 n-옥틸티란 옥사이드이다. 설포렌 그룹은 분해시 치환된 1,3-부타디엔 유도체 및 이산화 황을 방출한다.

[0159] 다른 유용한 열 분해성 계면활성제는 100℃ 이상의 온도에서 분해하는 아민 옥사이드 함유 계면활성제이다(참조, Hayashi, Y., et al., *J. Am. Oil Chemists Soc.* **1985**, 62, 555).

[0160] 광-분해성 계면활성제는 예로 UV 광에 의해 조사되었을 때 광-반응성인 물성을 가져, 계면활성제 단편화가 있거나 없이 표면 활성 행동에서의 변화를 가져온다.

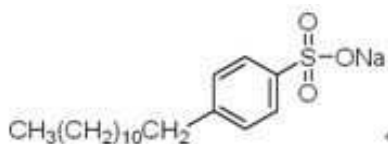
[0161] UV 민감성 잔기를 혼입한 계면활성제의 예는 조사시 분해되는 알킬아릴케톤 설포네이트 및 디아조설포네이트(참조, Epstein, W.W., et al., *Anal. Biopchem.* **1982**, 119, 304; 및 Nuyken, O., et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1995**, 85, 291), 또는 WO 02/097393에 개시된 바와 같은 3-(2-하이드록시-페닐)-아크릴레이트 또는 3-(2-아미노-페닐)아크릴레이트 링커를 포함하는 계면활성제이다. 방향족 사이클에 인접한 티란 옥사이드 극성 헤드를 갖는 일부 계면활성제가 문헌["Thermally and Photochemically Cleavable Surfactants," 231st national ACS Meeting, Atlanta, GA, march 2006, 상기 언급됨]에 분해되는 것으로 보고되어 있다.

[0162] 다른 유용한 분해성 계면활성제는 나트륨 도데실 설페이트(이후 SDS라 칭함)



[0163]

[0164] 또는 나트륨 도데실 벤젠 설포네이트(이후 SDBS라 칭함)



[0165]

[0166] 와 같은 긴 탄화수소 쇄를 포함하는 설페이트 또는 설포네이트 계면활성제이다

[0167] 이들 계면활성제는 특히 알칼리 조건하에서 가열에 의해 가수분해에 의해 분해될 수 있다.

[0168] 분해성 계면활성제는 제 1 코팅 조성물 중에 통상의 양, 일반적으로 상기 조성물의 총 중량에 대해 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.5중량%로 포함된다. 바람직하게는, 제 1 경화성 코팅 조성물은 본 발명의 의미하에서는 분해될 수 없는 계면활성제는 함유하지 않는다.

[0169] 제 1 경화성 조성물이 기관의 노출된 표면에 침착된 후, 및 단계 (d)의 전에, 상기 광학 제품은 처리 단계를 거쳐 분해성 계면활성제의 적어도 일부분을 분해한다. 계면활성제의 적어도 일부분을 분해하여, 제 2 코팅에 접착하는 제 1 코팅의 능력은 크게 개선된다. 바람직하게는, 전 계면활성제가 분해된다.

[0170] 분해성 계면활성제의 분해는 문헌에 상세히 기록되어 있다. 실제로 분해성 계면활성제의 적어도 일부분의 분해를 가져오는 처리의 성질 및 본 발명의 방법을 성공적으로 수행하기 위하여 요구되는 분해 시간과 같은 파라미터는 본 분야에 숙련된 자에 의해 쉽게 결정될 수 있다. 분해 처리는 기관의 성질 또는 상기 기관에 이미 침착

해 있던 어느 코팅도 심각하게 변형되지 않도록 선택되어야 한다.

- [0171] 본 분야에 숙련된 자는 원하는 적용을 위해 적절한 분해성 계면활성제를 결정할 수 있을 것이다. 예를 들어, 열민감 재료의 경우에, 광-분해성 계면활성제가 바람직할 수 있다.
- [0172] 본 방법은 제 2 코팅으로 코팅되려는 제 1 코팅의 표면 에너지를 조절하기 위하여 사용된다. 바람직하게는, 임의로 세척 단계가 이어지는 분해 단계는 어떤 계면활성제도 제 1 경화성 코팅 조성물 중에 존재하지 않는다면 얻어졌을 표면 에너지 수준만큼 적어도 높은 수준까지 제 1 코팅의 표면 에너지를 증가시킨다.
- [0173] 일반적으로, 분해 단계로부터 생성되는 표면 에너지의 증가는 적어도 10 mJ/m^2 , 보다 바람직하게는 적어도 15 mJ/m^2 이다.
- [0174] 본 발명의 방법은 분해 단계후 적어도 50 mJ/m^2 , 바람직하게는 적어도 55 mJ/m^2 의 표면 에너지를 갖는 제 1 코팅을 얻는 것을 가능하게 하는 것이 바람직하다. 주목할 만하게 분해성 계면활성제의 성질에 좌우되는 처리 시간은 이러한 표면 에너지에 도달하도록 변화될 수 있다.
- [0175] 상기 언급된 표면 에너지의 값은 다음 문헌[Owens, D.K.; Wendt, R.G."Estimation of the surface force energy of polymers", *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, 51, 1741-1747]에 기술된 오웬스 웬드트(Owens Wendt) 방법에 따라 계산된다.
- [0176] 분해는 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)후 어느 때든지 수행될 수 있으나, 제 2 코팅의 침착 단계(d) 전에 수행되어야 한다. 특히, 계면활성제의 분해는 제 1 경화성 조성물의 경화 단계(c) 동안 일어날 수 있다. 계면활성제의 분해 및 제 1 경화성 조성물의 경화는 상이한 성질의 처리를 포함하기도 하지만 동시에 수행될 수 있다. 분해성 계면활성제가 본 발명의 방법의 단계(c)에 이어 분해되지 않거나 충분히 분해되지 않은 경우에 특정한 분해 단계가 수행되어야 한다. 계면활성제의 분해 단계는, 예를 들어, 상기 계면활성제가 열-분해성이고 상기 조성물이 열-경화성일 때, 제 1 경화성 조성물의 경화가 적어도 부분적으로 일어나게 할 수 있다는 것이 주목할 만하다.
- [0177] 열 분해성 계면활성제는 바람직하게는 50 내지 150℃, 보다 바람직하게는 60 내지 130℃, 더욱 양호하게는 80 내지 120℃, 보다 더욱 양호하게는 80 내지 110℃ 범위의 온도에서 분해된다. 상기 개시된 가열 방법은 열 경화 단계 동안 사용될 수 있다.
- [0178] 계면활성제의 적어도 일부분의 분해가 형성 단계(d)전에 수행되지 않는다면, 접착 문제가 특히 제 1 코팅의 표면이 활성(energetic) 중으로 처리되지 않은 경우에 마주칠 수 있다.
- [0179] 일반적으로, 제 1 코팅으로부터 분해 생성물을 제거하기 위한 어떤 처리도 제 2 코팅의 침착 전에 수행되지 않는다.
- [0180] 그러나, 본 발명의 한 실시형태에 따르면, 제 1 코팅의 표면의 세척 단계 및/또는 활성화 처리 같은 접착 개선 처리가 단계(d) 전에 수행되고, 이는 제 1 코팅의 표면으로부터 상기 분해 생성물의 적어도 일부분을 제거할 수 있다. 상기 임의의 세척 단계 또는 활성화 처리는 일반적으로 탈이온 수, 극성 용매 또는 묽은 알칼리 또는 산 용액으로 액상 처리하는 것이다. 예를 들어, 분해 생성물들 중 하나가 산이면, 이는 적절한 알칼리 용액으로 세척하여 코팅의 표면으로부터 제거될 수 있다. 휘발성 분해 생성물은 가열 또는 진공하에서 뽑아 쉽게 제거될 수 있다. 예를 들어, 헥산과 같은 지방족 그룹은 특정 분해 조건하에서 쉽게 제거될 수 있는 헥사놀 또는 헥센을 얻을 수 있다. 일부 실시형태에서, 분해 생성물은 가스성이 되는 이 점을 갖는다.
- [0181] 제 1 코팅 표면의 접착 개선 처리는 또한 제 1 코팅에 접착 촉진제 층의 침착 단계를 포함할 수 있다. 상기 층은 어느 적절한 방법, 바람직하게는, 스핀 코팅 또는 침지(dip) 코팅에 침착될 수 있는 접착 촉진제 조성물로부터 형성된다. 접착 촉진제 조성물은 다음의 중합체 또는 공중합체; 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리아마이드, 폴리카보네이트; 또는 다음의 단량체; 글리시딜 아크릴레이트와 같은 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 부타디엔계 단량체, 비닐 할라이드, 말레산 무수물계 단량체; 또는 적어도 하나의 실란 또는 실록산, 또는 그의 가수분해물 또는 그의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0182] 아미노실란 접착 촉진제는 적어도 하나의 아민 그룹, 바람직하게는 NH 또는 NH_2 를 포함하고, 바람직하게는, 제 1 코팅과 상호작용할 수 있는 유기실란이다. 상기 아미노실란은 또한 다른 작용기를 포함할 수 있다.
- [0183] 접착 촉진제는 바람직하게는 적어도 하나의 아미노 그룹을 포함하는 알콕시실란, 보다 바람직하게는 적어도 하

나의 아미노 그룹을 포함하는 트리알콕시실란이다. 아미노실란의 비제한적인 예는 모두 시판되는 1급 아미노알킬 실란, 2급 아미노알킬 실란 및 비스-실릴알킬아민, 특히 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 비스-트리메톡시실릴프로필아민, $N-\beta-(\text{아미노에틸})-\gamma\text{-아미노프로필트리메톡시실란}$ ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 및 식 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 의 트리아미노작용성 화합물이다.

- [0184] 명백하게, 에톡시 유사체와 같은 이들 실란의 유사체가 또한 사용될 수 있다. 접착 촉진제 조성물에서 사용되려는 접착 촉진제의 양은 최소의 일상의 실험으로 본 분야에 숙련된 자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.
- [0185] 상기 언급된 세척, 활성화 처리, 및 접착 촉진제 침착의 조합이 또한 사용될 수 있다.
- [0186] 본 발명의 방법의 중요한 이 점은 제 1 코팅의 표면을 코로나 처리 또는 진공 플라즈마 처리 같은 제 2 코팅에의 접착을 증가시키려는 처리로 처리를 하는 것이 필요하지 않은 것이다. 본 발명의 매우 바람직한 실시형태에 따르면, 제 1 코팅의 제 2 코팅에의 접착을 증가시키려는 활성 중으로 어떤 추가의 표면 처리도 본 발명의 방법의 단계(d)로 진행되기 전에 수행되지 않는다는 것이다.
- [0187] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 제 1 코팅의 어떤 추가의 표면 처리도 본 발명의 방법의 단계(d)로 진행되기 전에 수행되지 않는다는 것이다.
- [0188] 활성 종은 1 내지 150 eV, 바람직하게는, 10 내지 150eV, 보다 바람직하게는 40 내지 150 eV 범위의 에너지를 갖는 종을 의미한다. 활성 종은 이온, 라디칼 같은 화학적 종, 또는 광양자(photon) 또는 전자와 같은 종일 수 있다.
- [0189] 활성 종으로의 처리의 예는 제한 없이 진공 플라즈마 처리, 대기압 플라즈마 처리, 백열 방전 플라즈마 처리, 코로나 방전 처리, 특히 이온층 또는 전자 빔충격에 의한 이온 빔 충격이다.
- [0190] 제 1 코팅이 적어도 부분적으로 경화되고, 상기 코팅 안에 함유된 분해성 계면활성제의 적어도 일부분이 분해된 경우, 제 2 코팅의 형성 단계 (d)가 수행될 수 있다. 본 명세서에서 사용된바, "제 2 코팅"은 분해된 분해성 계면활성제의 적어도 일부분을 갖는 적어도 부분적으로 경화된 제 1 코팅에 침착되는 코팅이다.
- [0191] 상기 제 2 코팅은 그의 성질에 따라 침지, 스핀, 분무, 유동 또는 브러시 코팅과 같은 액상 침착 또는 증발 증착, 이온 빔-보조 증발 증착, 스퍼터 증착, 전자 빔 PVD, 플라즈마-향상된 CVD를 포함하는 물리적 증착(PVD) 또는 화학적 증착(CVD)과 같은 증기 상 침착에 의해 침착될 수 있다.
- [0192] 제 1 코팅에 직접 침착되려는 제 2 코팅의 성질은 특별히 제한되지 않는다. 이는 광학 분야에서 흔히 사용되는 임의의 기능성(functional) 층, 예로 유기 또는 미네랄 층일 수 있다. 특히, 이는 제한 없이 항-얼룩 탑(top) 코트, 항반사 코팅의 층, 극성화된 코팅, 광변색성 코팅, 항정전기 코팅 또는 어느 다른 기능성 코팅일 수 있다. 이는 또한 제 1 코팅이 내마모 및/또는 내스크래치 코팅일지라도 내마모 및/또는 내스크래치 코팅일 수 있어, 따라서, 이층 내마모 및/또는 내스크래치 코팅을 제공한다.
- [0193] 단계 (d)에서, 제 1 코팅상에 제 2 코팅을 형성한 결과로서, 상기 제 1 코팅이 상기 제 2 코팅에 접착한 광학 제품이 얻어진다. 본 발명 방법의 성공적인 수행은 예를 들어 전통적인 크로스-해치(cross-hatch) 테이프 필(peel) 접착 테스트를 수행하여 쉽게 체크될 수 있다. 실험 부분에서, 하드 코팅된 광학 제품에 항-얼룩 탑 코트의 접착은 리빙(rubbing) 작업을 수행하기 전 및 후에 광학 제품의 소수성 물성을 비교하여 체크할 수 있다.
- [0194] 제 2 코팅에 다른 코팅을 적용하는 것이 가능하다. 실제로, 렌즈 기관의 적어도 하나의 주 표면은 연속적으로 렌즈 기관의 표면으로부터 출발하여 내충격 코팅, 내마모 및/또는 내스크래치 코팅(하드 코트), 항반사 코팅 및 항-얼룩 탑 코트로 코팅하는 것이 보통의 실시이다. 극성화된 코팅, 광변색성 코팅, 틴티드(tinted) 코팅 또는 접착성 코팅, 예를 들어 접착성 폴리우레탄 층과 같은 다른 코팅을 렌즈 기관의 한 표면 또는 양 표면에 적용할 수 있다.
- [0195] 본 발명의 한 실시형태에서, 본 방법에 의해 얻어진 렌즈 기관의 적어도 하나의 주 표면은 연속적으로 렌즈 기관의 표면으로부터 출발하여 내충격 코팅, 내마모 및/또는 내스크래치 코팅, 항반사 코팅 및 항-얼룩 탑 코트로 코팅되며, 여기에서, 내마모 및/또는 내스크래치 코팅 및 항반사 코팅의 적어도 하나는 본 발명의 교시에 따라 형성되었다(즉, 올바른 시간에 추후 분해된 분해성 계면활성제를 포함하는 적어도 하나의 경화성 조성물로부터). 항반사 코팅은 본 발명의 방법에 따라 형성되고 추후 코팅되는 적어도 하나의 AR 층을 포함할 때, 본 발명의 교시에 따라 형성된 것으로 여겨진다.

- [0196] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 렌즈 기관의 적어도 하나의 주 표면은 연속적으로 렌즈 기관의 표면으로부터 출발하여, 내마모 및/또는 내스크래치 코팅, 항반사 코팅 및 항-얼룩 탐 코트로 코팅되며, 여기에서, 내마모 및/또는 내스크래치 코팅 및 항반사 코팅 중 적어도 하나가 본 발명의 교시에 따라 형성되었다.
- [0197] 본 발명에 따라, 본 발명의 방법에 의해 얻어질 수 있는 광학 제품은 내충격 프라이머 코팅으로 코팅된 기관을 포함할 수 있다.
- [0198] 본 발명에서 사용될 수 있는 내충격 코팅은 마무리된 광학 제품의 내충격을 개선하기 위하여 전형적으로 사용되는 어느 코팅일 수 있다. 또한, 이 코팅은 일반적으로 존재하는 경우 마무리된 광학 제품의 기관상에 내마모 및/또는 내스크래치 코팅의 접착을 향상시킨다. 정의로, 내충격 프라이머 코팅은 내충격 프라이머 코팅이 없는 같은 광학 제품과 비교하여 마무리된 광학 제품의 내충격을 개선하는 코팅이다.
- [0199] 전형적인 내충격 프라이머 코팅은 (메트)아크릴계 코팅 및 폴리우레탄계 코팅이다. (메트)아크릴계 내충격 코팅은 다른 것 중에서 U.S. 특허 Nos. 5,015,523 및 6,503,631에 개시되어 있고, 반면에 열가소성 및 가교된 계(based) 폴리우레탄 수지 코팅이 특히, 일본 특허 Nos. 63-141001 및 63-87223, EP 특허 No. 0404111 및 U.S. 특허 No. 5,316,791에 개시되어 있다.
- [0200] 특히, 본 발명에 따른 내충격 프라이머 코팅은 폴리(메트)아크릴 라텍스, 폴리우레탄 라텍스 또는 폴리에스테르 라텍스와 같은 라텍스 조성물로부터 만들어질 수 있다.
- [0201] 바람직한 (메트)아크릴계 내충격 프라이머 코팅 조성물중에서, 예를 들어, 테트라에틸렌 글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (200) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (400) 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (600) 디(메트)아크릴레이트 뿐만아니라 우레탄(메트)아크릴레이트 및 이들의 혼합물과 같은 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트계 조성물이 언급될 수 있다.
- [0202] 바람직하게는, 내충격 프라이머 코팅은 30℃ 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 갖는다. 바람직한 내충격 프라이머 코팅 조성물 중에서 Zeneca에 의해 Acrylic latex A-639 명으로 시판되는 아크릴 라텍스 및 Baxenden Chemicals에 의해 Witcobond® 240 및 Witcobond®234 명으로 시판되는 폴리우레탄 라텍스가 언급될 수 있다.
- [0203] 바람직한 실시형태에서, 내충격 프라이머 코팅은 광학 기관 및/또는 내스크래치 코팅 또는 어느 다른 코팅에 프라이머 코팅의 접착을 촉진하기 위하여 효과량의 커플링제(coupling agent)를 또한 포함할 수 있다. 커플링제의 비제한적인 예는 바람직하게는 말단 에틸렌 이중 결합을 포함하는, 에폭시알콕시실란 및 불포화 알콕시실란의 예비-축합된 용액이다. 이러한 화합물은 본 개시에서 기술되었다.
- [0204] 내충격 프라이머 코팅 조성물은 스핀, 침지(dip) 또는 유동 코팅과 같은 전통적인 방법을 사용하여 근처에 있는 코팅 또는 기관에 적용될 수 있다.
- [0205] 내충격 프라이머 코팅 조성물은 추후 코팅의 적용전에 간단히 건조시키거나 임의로 예비 경화시킬 수 있다. 내충격 프라이머 코팅 조성물의 성질에 좌우되어, 열 경화, UV-경화 또는 이들 둘의 조합이 사용될 수 있다.
- [0206] 경화 후, 내충격 프라이머 코팅의 두께는 전형적으로 0.05 내지 30 μ m, 바람직하게는 0.5 내지 20 μ m, 보다 특히는 0.6 내지 15 μ m, 양호하게는 0.6 내지 5 μ m 및 보다 양호하게는 0.7 내지 1.2 μ m 범위일 수 있다.
- [0207] 일반적으로 내충격 코팅에 침착되거나 제 1 마모 및/또는 내스크래치 코팅에 침착되어 이중 내마모 및/또는 내스크래치 코팅을 형성하는 내마모 및/또는 내스크래치 코팅은 앞서 기술된 실시형태에 따라 형성될 수 있거나, 출원인 명의의 US 2006/219347에 기술된 바와 같은 전통적인 내마모 및/또는 내스크래치 코팅일 수 있다.
- [0208] 존재할 때, AR 코팅은 바람직하게는 내마모 및/또는 내스크래치 코팅위에 형성된다. 상기 AR 코팅은 앞서 기술된 실시형태에 따라 형성될 수 있거나 전통적인 졸/겔 AR 코팅 또는 증기상 침착된 AR 코팅과 같은 본 분야에 알려진 임의의 전통적인 AR 코팅일 수 있다. 증기상 침착된 AR 코팅이 기술될 것이다.
- [0209] 항 반사 코팅 및 그들의 제조 방법은 본 분야에 잘 알려져 있다. 항반사 코팅은 가시 스펙트럼의 적어도 일부분에 걸쳐 마무리된 광학 제품의 항반사 물성을 개선하는 어느 층 또는 층들의 스택일 수 있다. 항반사 코팅은 일- 또는 적층 항반사 코팅일 수 있으며, 바람직하게는 유전체 물질의 일- 또는 적층된 필름을 포함한다.
- [0210] 항반사 코팅은 바람직하게는 저굴절률(LI)과 고굴절률(HI)층들의 교번된 스택을 포함하지만, 본 발명의 또 다른 실시형태에서 LI 및 HI 층들은 AR 코팅에서 반드시 교번되지는 않는다.
- [0211] 본 명세서에서 사용된바, 둘 모두 550 nm의 참고 파장에서 저굴절률 층은 1.55 이하, 바람직하게는 1.50 보다

낮은 및 양호하게는 1.45 보다 낮은 굴절률을 갖는 층을 의미하고자 하며, 고굴절률 층은 1.55보다 높은, 바람직하게는 1.6 보다 높은, 보다 바람직하게는 1.8 보다 높은, 그리고 보다 양호하게는 2 보다 높은 굴절률을 갖는 층을 의미하고자 한다. 달리 언급되지 않으면, 본 특허 출원에서 나타난 모든 굴절률은 25℃ 및 $\lambda=550$ nm에서 표현된다.

[0212] HI 층은 전통적인 고굴절률 층들이고, 제한없이 하나 이상의 미네랄 옥사이드, 예를 들어, TiO_2 , PrTiO_3 , LaTiO_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , La_2O_3 , Dy_2O_5 , Nd_2O_5 , HfO_2 , Sc_2O_3 , Pr_2O_3 또는 Al_2O_3 , 또는 Si_3N_4 , 뿐만아니라 그들의 혼합물, 바람직하게는 TiO_2 또는 PrTiO_3 을 포함할 수 있다.

[0213] LI 층은 또한 잘 알려져 있고, 제한 없이 SiO_2 , MgF_2 , ZrF_4 , AlF_3 , 치올라이트 ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$]), 크리올라이트 ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), 또는 그들의 혼합물, 바람직하게는 SiO_2 또는 Al_2O_3 로 도프된 SiO_2 를 포함할 수 있다.

[0214] 일반적으로, HI 층들은 10 내지 120 nm 범위의 물리적 두께를 갖고, LI 층들은 10 내지 100 nm 범위의 물리적 두께를 갖는다.

[0215] 바람직하게는, 항반사 코팅의 총 물리적 두께는 1 마이크로미터 보다 낮고, 보다 바람직하게는 500 nm 이하이며, 보다 양호하게는 250 nm 이하이다. 항반사 코팅의 총 물리적 두께는 일반적으로 100 nm보다 높고, 바람직하게는 150 nm보다 높다.

[0216] 유전체 물질의 항반사 스택이 다음 기술의 하나에 따라 진공 침착에 의해 적용될 수 있다: i) 임의로 이온 빔에 의해 보조된 증발에 의해; ii) 이온-빔 분무에 의해; iii) 캐소드 스퍼터링에 의해; iv) 플라즈마에 의해 보조된 화학 증착에 의해.

[0217] 단일 층 필름의 경우에, 그의 광학적 두께는 바람직하게는 $\lambda/4$ 이고, 여기서 λ 는 450 내지 650 nm의 파장이다.

[0218] 세 개 층을 포함하는 적층 필름 경우에, 조합물이 각각의 광학적 두께 $\lambda/4$, $\lambda/2$, $\lambda/4$ 또는 $\lambda/4$, $\lambda/4$, $\lambda/4$ 에 상응하여 사용될 수 있다.

[0219] 상기 세 개층의 일부인 층들의 어느 수 대신에 보다 많은 층들로 형성된 동등한 필름을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0220] 바람직하게는, 항반사 코팅은 고굴절률과 저굴절률이 교번하는 세 개 이상의 유전체 물질 층들을 포함하는 적층 (multilayer) 필름이다.

[0221] 바람직한 항반사 코팅은 진공 침착에 의해 형성된 4개의 층들, 예를 들어 약 100 내지 160 nm의 광학적 두께를 갖는 제 1 SiO_2 층, 약 120 내지 190 nm의 광학적 두께를 갖는 제 2 ZrO_2 층, 약 20 내지 40 nm의 광학적 두께를 갖는 제 3 SiO_2 층, 및 약 35 내지 75 nm의 광학적 두께를 갖는 제 4 ZrO_2 층의 스택을 포함할 수 있다.

[0222] 항-얼룩 탑 코트의 층이 본 발명에서 사용될 수 있다. 이는 일반적으로 AR 코팅에 의해 침착된다. 그러나, 이는 내마모 및/또는 내스크래치 코팅위에 침착될 수 있다.

[0223] 항-얼룩 탑 코트는 소수성 및/또는 소유성 표면 코팅으로서 정의되고, 여기에서 탈이온수에 대한 정지 (stationary) 접촉 각은 적어도 75°, 바람직하게는 적어도 90° 및 보다 바람직하게는 100° 보다 높다. 정지 접촉 각은 2 mm 보다 작은 직경을 갖는 물방울 (water drop)이 광학 제품상에 형성되고, 접촉 각이 측정되는 액적 방법에 따라 결정된다. 이는 물방울의 표면이 광학 제품의 표면과 만나는 각도에 상응한다.

[0224] 본 발명에서 바람직하게 사용되는 것은 저 표면 에너지 탑 코트, 즉 제품의 표면 에너지를 20 mJ/m^2 미만으로 감소시키는 것이다. 본 발명은 14 mJ/m^2 미만 및 보다 양호하게는 12 mJ/m^2 미만의 표면 에너지를 갖는 항-얼룩 탑 코트를 사용할 때 특히 관심을 갖는다.

[0225] 본 발명에 따른 항-얼룩 탑 코트는 바람직하게는 유기 성질이다. 유기 성질은 코팅 층의 총 중량에 대해 적어도 40중량%, 바람직하게는 적어도 50중량%의 유기 물질로 구성된 층을 의미한다. 바람직한 항-얼룩 탑 코트는 적어도 하나의 플루오르화 (fluorinated) 화합물을 포함하는 액체 코팅 물질로 만들어진다.

[0226] 소수성 및/또는 소유성 표면-코팅은 가장 종종 플루오르화 그룹을 갖는 실란계 화합물, 특히 퍼플루오로카본 또는 퍼플루오로폴리에테르 그룹(들)을 포함한다. 예로서, 실라잔, 폴리실라잔 또는 실리콘 화합물을 언급하고자

하며, 상기에서 언급된 바와 같은 하나 이상의 불소-함유 그룹을 포함한다. 이러한 화합물은 선행 기술에 널리 개시되어 있고, 예를 들어, 특허 US 4,410,563, US 6,183,872, US 6,277,485, EP 0203730, EP 749021, EP 844265 및 EP 933377에 개시되어 있다.

- [0227] 항-얼룩 탑 코트를 형성하는 전통적인 방법은 플루오르화 그룹 및 Si-R 그룹(R은 -OH 그룹을 나타낸다) 또는 그의 전구체, 예를 들어, -Cl, NH₂, -NH 또는 O-알킬을 갖는 화합물, 바람직하게는 알콕시 그룹을 갖는 화합물을 침착시키는 것으로 구성된다. 이러한 화합물은 이들이 침착되려는 표면에서, 직접적으로 또는 가수분해 후, 중합화 및/또는 펜덴트(pendent) 반응 그룹과의 가교반응을 수행할 수 있다.
- [0228] 바람직한 플루오르화 화합물은 플루오르화 탄화수소, 퍼플루오로카본, 플루오르화 폴리에테르, 예를 들어, F₃C-(OC₃F₆)₂₄-O-(CF₂)₂-(CH₂)₂-O-CH₂-Si(OCH₃)₃ 및 퍼플루오로 폴리에테르, 특히 퍼플루오로폴리에테르로부터 선택된 적어도 하나의 그룹을 포함하는 실란 및 실라잔이다.
- [0229] 항-얼룩 탑 코트를 제조하기 위한 시판 조성물은 Shin-Etsu Chemical에 의해 시판되는 조성물 KY130 및 KP 801M 및 Daikin Industries에 의해 시판되는 OPTOOL DSX(퍼플루오로프로필렌 잔기를 포함하는 불소-계 수지)이다. OPTOOL DSX는 항-얼룩 탑 코트용으로 가장 바람직한 코팅 재료이다.
- [0230] 본 발명의 항-얼룩 탑 코트를 형성하기 위한 액체 코팅 재료는 상기 언급된 화합물의 하나 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 이러한 화합물 또는 화합물들의 혼합물은 액체이거나 가열에 의해 액체로 될 수 있고, 따라서 침착을 위한 적절한 상태이다.
- [0231] 항-얼룩 탑 코트용의 침착 기술은 매우 다양하며, 침지 코팅, 스핀 코팅, 분무 코팅과 같은 액상 침착, 또는 증기 상 침착(진공 증발)을 포함한다. 이들 중, 스핀 또는 침지 코팅에 의한 침착이 바람직하다.
- [0232] 본 발명은 또한 적어도 부분적으로 경화된 코팅으로 코팅된 표면을 갖는 기판을 포함하는 광학 제품에 관한 것으로, 상기 코팅은
- [0233] - 기판의 표면에 적어도 하나의 분해성 계면활성제를 포함하는 제 1 경화성 조성물을 침착시키고, 그리고
- [0234] - 상기 경화성 조성물을 적어도 부분적으로 경화시켜 얻으며,
- [0235] 여기에서, 상기 광학 제품은 상기 경화성 조성물이 기판의 표면에 침착된 후 분해성 계면활성제의 적어도 일부분을 분해시키는 처리 단계를 거쳐 얻어진다.
- [0236] 상기 표면-개질된 광학 제품은 일반적으로 본 발명의 방법을 수행하는 동안 얻어지는 중간 생성물이다. 이는 일반적으로 적어도 하나 이상의 코팅으로 코팅되려 의도된다. 이는 분명히 비분해성 계면활성제를 사용하는 선행 기술 방법에 의해 형성된 상응하는 중간체 생성물과는 구별된다. 그의 표면 성질은 앞서 설명된 바와 같이 표면 제조 처리를 수행할 필요가 없이 추후 코팅의 우수한 접착을 가능하게 최적화되어 있다. 보통의 표면 분석 방법이 상기 제 1 코팅 안에 및 그의 표면에 분해된 계면활성제의 존재를 밝히는데 사용될 수 있다.
- [0237] 일반적으로, 분해 단계 및 극성 용매로 세척 단계후, 상기 제 1 코팅의 표면 에너지는 바람직하게는 앞서 제시한 대로 적어도 50 mJ/m²의 수준까지 증가된다.
- [0238] 일반적으로, 분해 단계로부터 생성되는 표면에너지의 증가는 10mJ/m², 보다 바람직하게는 적어도 15mJ/m²이다.
- [0239] 이론에 얽매이려 함이 없이, 표면 에너지의 증가는 세척 단계에 의해 버려질 수 있는 계면활성제의 소수성 테일의 제거, 또는 분해 단계에 의한 파괴로부터 유래한다는 것이 상상된다.
- [0240] 본 발명은 추가로 적어도 하나의 분해성 계면활성제, 바람직하게는 식 IX 또는 X, 보다 바람직하게는 식 XI, 보다 양호하게는 R⁶=R⁷=R⁸=H, R⁵=n-C₁₂H₂₅ 이고, R⁴=파라-SO₃Na인 식 XI의 분해성 계면활성제, 및 식 I의 적어도 하나의 화합물, 바람직하게는 식 II의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 경화성 조성물에 관한 것이다. 이들 화합물은 앞서 기술되었다. 이 경화성 코팅 조성물은 특히 본 발명의 방법을 수행하기 위하여 고안된 것이고, 본 명세서에서 사용된 의미를 갖는 "제 1 코팅"을 생기게 할 수 있다. 그러나, 이는 또한 전통적인 계면활성제 함유 코팅 조성물로서 사용될 수 있다.
- [0241] 식 IX 또는 X, 바람직하게는 식 XI, 가장 바람직하게는 R⁶=R⁷=R⁸=H, R⁵=n-C₁₂H₂₅ 이고, R⁴=파라-SO₃Na인 식 XI의 분해성 계면활성제를 포함하는 조성물의 사용은 분해성 계면활성제의 분해 전 전통적인 계면활성제를 사용하는

같은 조성물보다 약간 높은(2 내지 3 mJ/m^2) 표면 에너지를 가질 수 있는 제 1 코팅을 얻는 것을 가능하게 한다. 일반적으로 이러한 조성물로부터 형성된 제 1 코팅의 표면 에너지는 분해 단계 전 적어도 50 mJ/m^2 이다.

[0242] 마지막으로, 본 발명은 결과적인 경화된 코팅의 또 다른 코팅에의 접착을 개선하기 위한 경화성 코팅 조성물 중의 분해성 계면활성제의 용도에 관한 것이다.

[0243] 앞서 기술된 본 발명에 따른 방법의 모든 실시형태는 또한 상기 광학 제품, 경화성 조성물 및 용도에 적용된다.

[0244] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 보다 상세히 기술될 것이다. 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위해서만 제공되고, 본 발명의 범주 및 취지를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0245] 실시예

[0246] 1. 시험 방법

[0247] a) 러빙 테스트(Rubbing test)

[0248] DI 물의 접촉각은 Kruss사가 제조한 접촉각 측정장치 DSA100으로 렌즈 표면에 대하여 측정하였다. 그 후 렌즈는 다수의 러빙 사이클(rubbing cycle)을 거친다. 1회차는 미리 정해진 중량(500g과 4000g 사이)으로 렌즈 표면에 젖은 천(탈이온수에 침지함)을 앞 뒤로 움직인다. N회차 이후, 물 접촉각은 다시 측정된다. 수분 접촉각의 감소가 클수록, 렌즈 표면 상의 탑 코팅층의 접착력이 더 낮다.

[0249] b) 건조 접착력 시험

[0250] 전달된 코팅의 건조 접착력은 ASTM D3359-93에 따른 크로스-해치 접착력 시험(cross-hatch adhesion test)을 사용하여 측정되었는데, 면도칼로 코팅 사이에 1mm 간격으로 일련의 5개 줄을 그은 후, 첫 번째 줄에 직각으로 1mm 간격의 두 번째 일련의 5개 줄을 그어, 25개 사각형을 포함하는 크로스해치 패턴을 형성한다. 줄을 긋는 동안 형성된 먼지 등을 제거하기 위하여 공기 스트림으로 크로스해치 패턴을 불고, 그 후 깨끗한 셀로판테이프(3M SCOTCH® n° 600)를 크로스해치 패턴에 붙이고 강하게 누른다. 다음으로 코팅 표면에 대하여 직각 방향으로 재빨리 제거하였다. 새로운 테이프의 부착 및 제거는 2번 더 반복되었다. 접착력은 다음과 같이 평가되었다(0은 최고의 접착력, 1-4는 중간, 그리고 5는 최악의 접착력이다):

접착력 점수	제거된 사각형	손상되지 않은 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

[0251]

[0252] c) 클리닝성 시험 (Cleanability test)

[0253] 이 시험은 항-얼룩 탑 코트(anti-smudge top coat)로 코팅된 렌즈 상에서 실시되었다.

[0254] 클리닝성 시험은 렌즈의 볼록한 표면 위의 20mm 얼룩(이것은 인공적인 얼룩으로써, 대부분 올레산을 포함함) 형태로서 약 50 마이크로그램의 얼룩을 부착시키고, 면 직물(Berkshire사 제조)로 750g의 하중으로 앞뒤로 움직이면서 재현가능하게 닦아서 수행하는 것(1회 앞뒤로 움직이는 것은 2회 닦는 것(wipe)으로 정의됨)으로 이루어진다.

[0255] 직물이 렌즈 위에서 움직이는 총 진폭은 40mm, 즉, 얼룩을 중심으로 하여 각 방향으로 20mm이다. 매번 닦는 회차 후에, 렌즈의 산란값(scattering value)을 측정하였다. 산란 측정은 Hazeguard XL 211 Plus 장치로 수행되었다.

[0256] 다음으로 0.5% 이하의 산란 수치를 생성하는데 요구되는 닙는 횃수가 측정되었다. 닙는 회차는 아래와 같다:

회차	닙는 횃수
1	2
2	10
3	20
4	40
5	70
6	100
7	150
8	200

[0257]

[0258] 측정후 n+1회차를 실시할 때, 동일한 직물이 사용되었고, n 회차와 동일한 방법으로 배치되었다.

[0259] 산란값을 얻기 위한 닙는 횃수는, 값 0.5% 근방의 닙는 횃수 및 얻어진 실제 확산(diffusion) 값을 사용하여, 계산함으로써 결정되었다.

[0260] H0: 렌즈의 초기 산란값; H1:NS1에 상당하는 산란 값;

[0261] NS1: 0.5%를 초과하는 산란으로 이끄는 최대 닙는 횃수;

[0262] NS2: 0.5%보다 적은 산란으로 이끄는 최대 닙는 횃수;

[0263] H2: NS2에 상당하는 산란값

[0264] 닙는 횃수=NS1+[(H1-H0)-0.5]×[(NS2-NS1)/((H1-H0)-(H2-H0))].

[0265] 클리닝성 점수는 닙는 횃수의 자연 로그이다:Ln(닙는 횃수).점수가 낮을 수록, 클리닝성은 더 좋다.

[0266] d) 물과의 정지 접촉각(static contact angle) 측정

[0267] 이 측정은, 상기 렌즈의 소수성 성능을 평가하기 위하여, 자동 인식(automatic acquisition) 및 평면 또는 굴절된 렌즈의 표면에 증착된 액적의 접촉각의 이미지 분석에 의하여 수행되었다.

[0268] 측정은 윈도우 PC와 연결된 DSA100 (Drop Shape Analysis System) Kruss 장치 상에서 수행되었다. 형성된 액적의 부피는 4μL 였다. 수분의 전도성은 25℃에서 0.3μS 및 1 μS 사이를 포함한다. 실내 온도는 23+/-5℃를 유지하였다.

[0269] 2. 상세 실험

[0270] 실시예 1 내지 6 및 8 내지 11에 사용된 광학 제품은 semi-finished ORMA® 4.50 기본 둥근 렌즈로서, -2.00 디옵터 파워 및 70mm의 직경을 가졌다. ORMA®는 에실러사의 등록된 상표이다. 이들 기판은 디에틸렌글리콜비스(알릴카보네이트) 모노머를 중합하여 얻어지며, 일반적으로 CR-39®이다.

[0271] 실시예 7의 광학제품은 PC 렌즈이다.

[0272] 렌즈들은 오목면 위에 두 가지의 다른 종류의 코팅, 즉 폴리실록산 형 마모- 및 스크래치-저항 코팅으로 스펀 코팅되었다("하드 코트 1 및 하드 코트 2"; 두께: 1.8μm 및 약 3μm).

[0273] 하드 코트 1(HC1)은 두 가지 주성분 GLYMO 가수분해생성물 및 Al(Acac)₃를 갖는 콜로이드성 실리카를 촉매 및 유기 용매로서 포함하는 HC1 액체 코팅 조성물을 경화시켜서 얻어진다.

[0274] HC1은 (계면활성제 없이) 또는 다음의 4가지의 계면활성제 중 하나를 갖고 사용된다(0.1 중량부의 계면활성제

EFKA3034 또는 화합물 X II 또는 0.11중량%의 SDS 또는 SDBS).

[0275] 하드 코트 2(HC2)는 GLYMO (224 중량부), DMDDES (120 중량부), 0.1N HCl (80.5 중량부), 콜리이드성 SiO₂ (718 중량부, 메탄올에 30중량%의 나노입자를 포함), 경화 촉매로서 Al(AcAc)₃ (15 중량부), 계면활성제 (0.1 중량%의 화합물 X II 또는 EFKA® 3034, 또는 아래에서 설명한 0.11%의 SDS 또는 SDBS) 및 에틸셀로솔브(ethylcellosolve) (44 중량부)를 포함하는 HC2 액체 경화성 조성물을 경화시켜서 얻어진다.

[0276] 4개의 계면 활성제가 사용되었다: Sandia National Laboratories가 공급하는 엑소-4-도데실-7-옥사비사이클로 [2.2.1]헵트-5-엔-2,3-디카르복시-N-(4-소듐설포네이트)이미드 (exo-4-dodecyl-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxy-N-(4-sodiumsulfonate)imide, 이른바 분해성 계면활성제 X II), (이는 식 X I의 열에 의해 분해가능한 계면 활성제이고, 상기에서 $R^6=R^7=R^8=H$, $R^5=n-C_{12}H_{25}$ 및 $R^4=파라-SO_3Na$), 비교 실험만을 위해서 사용된 개질된 폴리실록산을 포함하는 플루오로 카본인 시바 스페셜티 케미칼즈사의 EFKA® 3034, 상기에서 정의한 알드리치사의 분해성 설페이트 및 설포네이트 계면활성제 SDS 및 SDBS.

[0277] 계면활성제를 가진 또는 가지지 않은 액체 HC1 및 HC2 조성물은 110℃의 열 오븐에서 3시간 동안 경화되고(실시에 1 내지 5) (이 단계는 또한 계면활성제의 분해에 기여하고, 이 경우 분해성 계면활성제 X II가 사용된다) 밤새도록 냉각된다. 증착된 하드 코트의 표면은 연속적으로 비누, 온수, 탈이온수로 세정되고, 실시에 8-11은 세정 단계를 수행하지 않았다.

[0278] 계면활성제 SDS 및 SDBS를 함유하는 하드 코트 조성물에서, 짧은 부식(caustic) 처리가 분자를 분해하기 위해 실시되었고, 이들은 2가지 단계를 포함한다: 1°) 71℃, 3.8N의 수성 NaOH 용액에 10초간 침지, 2°) 비누로 손세정한 후, 탈이온수로 세정한다.

[0279] 열로 가열된 하드코트의 제 1 코팅 또는 부식 처리에 의해 분해된 코팅은 다음으로 다양한 제 2 코팅으로 코팅되었다(코팅 및 부착 결과는 아래에서 표 1 및 4에서 언급된다). 실시에 1-4 및 12-14에서, 제 2 코팅은 계면활성제가 없거나(HC1/계면활성제 없음), 계면활성제 EFKA® 3034(HC1/EFKA® 3034) 또는 계면활성제 X II (HC2/ X II)를 포함하는 액체 경화성 조성물 HC1 또는 HC2에서 형성된 또 다른 열처리 경화된 하드 코트이고, 남아있는 성분은 제 1 증착된 코팅의 그것과 동일하다. 이들 하드 코트들은 110℃에서 3시간 동안 경화된다. 실시에 5에서, 충격 내성 코팅은 하드 코트 HC2/ X II 위에 스펀 코팅되어 증착되었다. 상기 충격 내성 코팅은 폴리에스테르 잔기 함유 폴리우레탄 라텍스(BAXENDEN CHEMICALS사의 Witcobond® 234)를 90℃에서 1시간 경화하여 형성되었다. 다음으로, 기관상에 이미 증착된 것과 동일한 하드 코트가 충격 내성 코팅 위해 형성되었다. 실시에 6-11에서, 제 2 코팅은 플루오르화된 탑코트(fluorinated topcoat, Optool DSX®)이고, 이것은 내 마모- 및 스크래치 코팅 위에 침지코팅되어 적용되었다(속도: 22mm/초). 탑코트는 60초간 적외선 가열하여 경화되었고, 가열된 온도는 150℃ 였다(세라믹 표면의 실제 온도(IR 유닛)) (렌즈의 타겟온도 70℃).

[0280] 가열의 마지막에 렌즈 표면온도는 70℃에 도달하였다.

[0281] 실시에 1 내지 5

표 1

실시에	제 1 코팅 / 계면활성제	제 2 코팅	건조접착력 시험
1 (비교)	하드코트 HC1 / EFKA®3034	하드코트 HC1 / EFKA®3034	5 (**)
2	하드코트 HC1 / XII	하드코트 HC1/ EFKA®3034	0
3	하드코트 HC1/ XII	하드코트 HC1 / 계면활성제없음	0
4	하드코트 HC2/XII	하드코트 HC2/XII	0
5 (*)	하드코트 HC2 / XII	내충격성코트: HC2/XII	0

[0283] (*) 계면활성제 X II를 포함하는 하드코트 HC2에서 형성된 하드코트는 충격 내성코팅 상에 형성된다. (**) 매우

나쁜 젖음성, 균일한 코팅 없음.

[0284] 이들 결과는 본 발명에 따른 공정에 따라 형성된 코팅이 활성 중 또는 농축된 알칼리성 용액으로 표면 처리를 하지 않고도 재코팅될 수 있다는 것을 나타낸다. 이것은 분해성 계면활성제 대신에 비분해성 계면활성제가 사용된 경우는 아니다.

[0285] 분해성 계면활성제 X II는 하드코트 조성에서의 우수한 혼화성(miscibility)과 하드코트 조성을 위한 우수한 젖음성 특성을 나타낸다. 이러한 흐름 거동(flowing behavior)은 EFKA® 3034의 거동과 비교할 수 있다. 비교해보면, 계면활성제가 없는 동일한 하드코트 조성은 불충분한 흐름 품질을 나타낸다.

[0286] 실시예 6 내지 7

[0287] 탑코트의 내구성 및 접착력은 러빙 사이클(rubbing cycle) 및 표면 물성 측정으로 통하여 확인하였다.

표 2

실시 예	제1코팅/ 계면활성제	제1코팅의 코로나처리	제2코팅	최종제품의 수분접촉각		
				초기	4000회 러빙후	8000회 러빙후
6 (***)	하드코트 I/XII	No	탑코트	119°	97°	90°
7 (비교)	TD2™ 또는 Durable™ PC 렌즈의 하드코트/EFKA® 3034	No	탑코트	108°	74°	N/A(*)

[0288]

[0289] N/A (*):상부코팅이 더이상 존재하지 않음. (**) 1회 통과, 6mm/sec. (***) 하드코트가 120℃ 에서 경화되었다.

[0290] 이들 결과는 하드 코트에 대한 탑코트의 매우 우수한 접착력이 상기 하드 코트의 코로나 처리가 없이도 진보된 공정 덕분에 얻어질 수 있다는 것을 나타내고, 비 분해성 계면활성제(실시예 7)가 분해성 계면활성제(실시예 6) 대신에 사용된 경우에는 아니다.

[0291] 분해성 계면활성제가 없이(실시예 7), 탑코트는 8000회 러빙 후에는 하드 코트상에 남아 있지 않는다.

[0292] 이들 결과들은 제 2 코팅의 증착 전에 접착력 촉진제 층으로 하드 코트를 표면처리하는 것이 광학제품의 클리닝 성능을 개선하고, 하드 코트의 탑코트의 접착력을 다소 개선시킨다는 것을 나타낸다.

[0293] 실시예 8 내지 11

표 3

실시예	제1코팅/ 계면활성제	제2 코팅	최종제품의 클리닝성 점수			최종제품의 수분접촉각		
			초기	4000회 러빙후	8000회 러빙후	초기	4000회 러빙후	8000회 러빙후
8(+) (비교)	하드코트1/ EFKA® 3034	탑코트	4.8	5.3	N/A	101°	68°	N/A
9(+)	하드코트1/ XII	탑코트	3.7	4.6	5.3	116°	96°	87°
10(**) (비교)	하드코트1/ EFKA® 3034	탑코트	4.7	6.0	N/A	116°	60°	N/A
11(**)	하드코트1/ XII	탑코트	3.7	3.8	4.4	117°	111°	104°

[0294]

[0295]

상기 표는 광학제품의 물성이 시간이 흐름에 따라 개선된다는 것을 보여준다: 광학제품의 클리닝성 및 탑코트의 하드 코트에 대한 접착력은 24시간 후보다 1달 후에 더 좋다.

[0296]

실시예 12 내지 15

[0297]

실시예 12 내지 14에서, 제 1 코팅이 적용되었고, 2단계로 열 경화되었다: 75℃에서 15분간 제1 예비-경화 및 180분간 100℃에서 후기-경화.

[0298]

SDS 또는 SDBS를 함유하는 코팅에서, 열경화는 부식 처리 다음에 이루어진다.

[0299]

다음으로 제 2 코팅이 적용되고, 제 1 코팅과 동일한 조건에서 경화된다.

[0300]

표면 에너지(mJ/m^2)은 FTA 200 장치(참조 용액으로 물 및 디이오도페탄을 사용하여 Owens-Wendt 방법에 따라 측정)로 다른 단계들에서 측정되었다:

[0301]

-제 1 코팅의 표면 에너지는 경화 후 및 다른 처리 전에 측정된다.

[0302]

-제 1 코팅의 표면 에너지는 부식 처리 후에 측정된다.

[0303]

-제 1 코팅의 표면 에너지는 부식 처리의 단계 2)에만 상당하는 단독 손세정 시험 후에 측정된다.

[0304]

실시예 15에서, 제 1 코팅에 대한 표면 에너지 측정만이 이루어졌다. 제 2 코팅에서는 실시되지 않는다.

[0305]

코팅 및 상응하는 표면 에너지 값은 표 4와 같다.

[0306]

표 4

실시예	제1코팅/ 계면활성제	제2코팅	다른 처리 전의 제1코팅의 표면에너지	부식처리 후의 제1코팅의 표면에너지	손세정후의 제1코팅의 표면에너지	제2코팅의 건조점착력 시험
12 (비교)	하드코트1/ EFKA® 3034	하드코트1/ EFKA® 3034	38.2	36.0	39.8	5
13	하드코트1/ SDS	하드코트1/ SDS	57.2	77.0	56.4	0
14	하드코트1/ SDBS	하드코트1/ SDBS	52.0	72.3	50.9	0
15 (참조)	하드코트1/ 없음	없음	53.5	58.4	54	-

[0307]

[0308] 본 발명의 바람직한 실시 형태가 기술된 목적에 따라 개시되어 있지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자들은 청구항에 개시되어 있는 발명의 범위 및 사상에서 벗어나지 않는 한 다양한 변형, 부가 및 대체가 가능하다.