



(10) 授权公告号 CN 111542575 B

(45) 授权公告日 2022.12.23

(21) 申请号 201980007044.8

(22) 申请日 2019.01.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111542575 A

(43) 申请公布日 2020.08.14

(30) 优先权数据
2018-013747 2018.01.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/003133 2019.01.30

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/151311 JA 2019.08.08

(73) 专利权人 株式会社德山

地址 日本山口市

(72) 发明人 置盐真奈美 森力宏 川端雄一郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

C09D 183/00 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 7/20 (2006.01)

C09D 7/61 (2006.01)

G02B 1/14 (2006.01)

审查员 王锦玲

权利要求书1页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

涂覆组合物和具有硬涂膜的光学物品

(57) 摘要

一种用于形成硬涂膜的涂覆组合物,其包含:无机氧化物微粒(A)、含水解性基团的有机硅化合物(B)、水或酸水溶液(C)、固化催化剂(D)和有机溶剂(E),前述无机氧化物微粒(A)相对于包含50质量%以上的氧化锆成分的第一无机氧化物微粒(A1)100质量份含有氧化铈微粒(A2)0.1质量份以上且90质量份以下。

1. 一种涂覆组合物,其包含:无机氧化物微粒(A)、含水解性基团的有机硅化合物(B)、水或酸水溶液(C)、固化催化剂(D)和有机溶剂(E),其中,有机溶剂(E)不含芳香族醇(F),其特征在于,

所述无机氧化物微粒(A)由第一无机氧化物微粒(A1)和氧化铈微粒(A2)组成,相对于所述第一无机氧化物微粒(A1)100质量份,含所述氧化铈微粒(A2)0.1质量份以上且90质量份以下,

所述第一无机氧化物微粒(A1)由100质量%的氧化锆成分构成,

所述含水解性基团的有机硅化合物(B)为含有 γ -环氧丙氧基的有机硅化合物,或者为含有 γ -环氧丙氧基的有机硅化合物和选自由分子内存在4个能水解的烷氧基有机硅化合物、四乙氧基硅烷或四甲氧基硅烷的2~4聚体和甲基三乙氧基硅烷构成的组中的一种或2种以上的有机硅化合物。

2. 根据权利要求1所述的涂覆组合物,其中,

相对于无机氧化物微粒(A)与含水解性基团的有机硅化合物(B)的总计量100质量份,

含水解性基团的有机硅化合物(B)为40~80质量份、

水或酸水溶液(C)为1~90质量份、

固化催化剂(D)为0.1~5质量份、且

有机溶剂(E)为50~500质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的涂覆组合物,其中,固化催化剂(D)包含乙酰丙酮络合物。

4. 根据权利要求1或2所述的涂覆组合物,其中,含水解性基团的有机硅化合物(B)进一步包含含有氨基的有机硅化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的涂覆组合物,其中,有机溶剂(E)包含选自由(Ea)沸点为100℃以下的脂肪族醇、(Eb)沸点为100℃以上的溶纤剂系醇、(Ec)沸点为150℃以上的高沸点溶剂组成的组中的至少1种。

6. 根据权利要求5所述的涂覆组合物,其中,相对于无机氧化物微粒(A)与含水解性基团的有机硅化合物(B)的总计量100质量份,以(Ea)沸点为100℃以下的脂肪族醇70~200质量份、(Eb)沸点为100℃以上的溶纤剂系醇10~50质量份、并且(Ec)沸点为150℃以上的高沸点溶剂10~100质量份的方式进行使用。

7. 一种光学物品,其在含有硫、折射率为1.59以上、且玻璃化转变温度为125℃以下的塑料制的光学基材上具有硬涂膜,所述硬涂膜为权利要求1~6中任一项所述的涂覆组合物的固化物。

8. 一种形成硬涂膜的方法,其特征在于,使塑料制的光学基材浸渍于权利要求1~6中任一项所述的涂覆组合物中而在该光学基材上形成硬涂膜,

该光学基材被具有用于在3个部位进行固定的3根臂的固定夹具在3个部位垂直地固定而浸渍于涂覆组合物中,此处,所述3个部位从浸渍液面观察包括:对光学基材的下端部进行固定的1个部位以及在与下端部呈90~180度的角度的位置和与下端部呈180~270度的角度的位置对光学基材进行固定的2个部位,并且,

用于对与所述下端部不同的2处位置进行固定的2根臂从该2处的位置观察向下方延伸。

涂覆组合物和具有硬涂膜的光学物品

技术领域

[0001] 本发明涉及涂覆组合物和属于具有由涂覆组合物形成的硬涂膜(固化物层)的层叠体的光学物品。更详细而言,涉及:用于在折射率超过1.50的高折射率树脂基材、例如透镜的表面或者光致变色塑料透镜等光致变色光学基材的表面形成最佳的硬涂膜的涂覆组合物。

背景技术

[0002] 塑料透镜具有轻度、安全性、易加工性、时尚性等玻璃透镜所没有的特长,目前,在眼镜透镜领域中成为主流。然而,被广泛使用的例如碳酸二乙二醇二烯丙酯树脂透镜的折射率为1.50,低于玻璃,具有透镜的外周变厚的缺点。因此,在树脂透镜的领域中,通过使用具有更高折射率的合成树脂透镜来进行薄型化。另外,还使用通过对塑料透镜染色而赋予了防眩性的透镜(以下,也称为染色透镜)。

[0003] 另一方面,塑料透镜有容易带来划痕的缺点,因此,通过在表面设置有机硅系的硬涂膜,从而改善上述缺点。该有机硅系硬涂膜可以如下形成:将以二氧化硅微粒、具有水解性基团的有机硅化合物、固化催化剂、酸水溶液和水溶性溶剂为主成分的涂覆组合物(以下,有时将使用二氧化硅微粒的涂覆组合物记作“低折射率涂覆组合物”)进行混合,涂布于塑料透镜表面后,进行加热,使涂布后的膜固化并使所含的溶剂挥发,从而形成(参见专利文献1)。

[0004] 然而,在折射率超过1.50的高折射率塑料透镜上使用上述低折射率涂覆组合物施加硬涂膜的情况下,会由于塑料透镜与硬涂膜的折射率之差而产生干涉条纹,成为外观不良的原因。

[0005] 为了解决该问题,已知有一种涂覆组合物,其是将作为涂覆组合物的成分之一的二氧化硅微粒置换为折射率高的Sb、Ti、Zr、Sn等的复合金属氧化物而成的(参见专利文献2)。该涂覆组合物可以适合用于高折射率塑料透镜。然而,包含氧化钛时,会由于氧化钛的光催化能力而引起硬涂膜本身的劣化,因此,在耐候性的方面存在改善的余地。

[0006] 为了避免该氧化钛的光催化能力,还开发了不使用氧化钛的高折射率用涂覆组合物(参见专利文献3)。该涂覆组合物虽然可以防止硬涂膜本身的劣化,但是会变得无法发挥基于氧化钛的紫外线吸收能力,从而无法抑制硬涂膜与塑料透镜之间的光劣化机制,存在长时间被暴露于光会导致硬涂膜与塑料透镜的密合性降低的情况(以下,有时将被暴露于光后的硬涂膜与塑料透镜的密合性记作耐候密合性)。

[0007] 进而,还研究了如下方法:通过使硬涂膜中包含用表面活性剂进行表面处理的氧化铈微粒,从而使该硬涂膜具有紫外线吸收能力,改善耐候密合性(参见专利文献4和5)。通过使用该涂覆组合物,从而可以改善耐候密合性。

[0008] 然而,对于专利文献4中记载的涂覆组合物,在无法形成满足高的耐擦伤性的硬涂膜的方面存在改善的余地。进而,在专利文献4中记载的方法中,在调整涂覆剂时,根据所使用的无机氧化物微粒的不同,有时会发生着色,存在改善的余地。另外,对于专利文献5中记

载的涂覆组合物,在以下的方面存在改善的余地。近年来,期望表现出更高密合性的涂覆组合物,特别是对于高折射透镜,期望与现有技术(专利文献5中记载的涂覆组合物)相比密合性更高、且耐候密合性更高度优异的涂覆组合物。进而,期望对于高折射透镜观察不到干涉图案等、耐擦伤性优异的涂覆组合物。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特公昭57-2735号公报

[0012] 专利文献2:日本特开平5-264805号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2004-224965号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2006-70078号公报

[0015] 专利文献5:日本特开2011-084677号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 因此,本发明的目的在于,提供:对塑料透镜等光学基材的密合性良好、特别是对于高折射透镜也不易产生干涉图案等外观不良、且耐候密合性即长时间的耐候性优异、且进行了促进耐候试验者的密合性优异、且黄变少的涂覆组合物。本发明的另一目的在于,提供:用于形成耐擦伤性也优异的硬涂膜的涂覆组合物。

[0018] 本发明的进一步的目的和优点由以下的说明阐明。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:为含有至少包含以氧化锆成分为主成分的第一无机氧化物微粒(A1)和氧化铈微粒(A2)的无机氧化物微粒(A)、水解性有机硅化合物(B)、水或酸水溶液(C)、固化催化剂(D)和有机溶剂(E)的涂覆组合物,且以特定的配混比率含有前述第一无机氧化物微粒(A1)与氧化铈微粒(A2),从而可以解决上述课题,至此完成了本发明。

[0021] 即,第一本发明为:

[0022] (1)一种涂覆组合物,其包含:无机氧化物微粒(A)(以下,也有时简称为(A)成分)、含水解性基团的有机硅化合物(B)(以下,也有时简称为(B)成分)、水或酸水溶液(C)(以下,也有时简称为(C)成分)、固化催化剂(D)(以下,也有时简称为(D)成分)和有机溶剂(E)((其中,有机溶剂(E)不含芳香族醇(F)),以下,也有时简称为(E)成分),其特征在于,

[0023] 前述无机氧化物微粒(A)含有:

[0024] 包含50质量%以上的氧化锆成分的第一无机氧化物微粒(A1)(以下,也有时简称为(A1)成分)100质量份和氧化铈微粒(A2)(以下,也有时简称为(A2)成分)0.1质量份以上且90质量份以下。

[0025] 以下,本发明可以采用以下的方案。

[0026] (2)根据(1)所述的涂覆组合物,其中,相对于(A)成分与(B)成分的总计量100质量份,前述(B)成分为40~80质量份、(C)成分为1~90质量份、前述(D)成分为0.1~5质量份且(E)成分为50~500质量份。需要说明的是,(A)成分的配混比率至少以(A1)成分和(A2)成分的总计量为基准。

[0027] (3) 根据(1)或(2)所述的涂覆组合物,其中,固化催化剂(D)包含乙酰丙酮络合物。

[0028] (4) 根据上述(1)~(3)中任一项所述的涂覆组合物,其中,含水解性基团的有机硅化合物(B)包含含有 γ -环氧丙氧基的有机硅化合物和含有氨基的有机硅化合物中的至少任一者。

[0029] (5) 根据(1)~(4)中任一项所述的涂覆组合物,其中,有机溶剂(E)包含选自自由(Ea)沸点为100℃以下的脂肪族醇、(Eb)沸点为100℃以上的溶纤剂系醇、(Ec)沸点为150℃以上的高沸点溶剂组成的组中的至少1种。

[0030] (6) 根据(5)所述的涂覆组合物,其中,相对于(A)成分与(B)成分的总计量100质量份,以(Ea)沸点为100℃以下的脂肪族醇70~200质量份、(Eb)沸点为100℃以上的溶纤剂系醇10~50质量份、(Ec)沸点为150℃以上的高沸点溶剂10~100质量份的方式进行使用。

[0031] (7) 一种具有硬涂膜的光学物品,其在含有硫、折射率为1.59以上、且热变形温度为125℃以下的塑料制光学基材上具有硬涂膜,前述硬涂膜为(1)~(6)中任一项所述的涂覆组合物的固化物。

[0032] (8) 一种形成硬涂膜的方法,其特征在于,使塑料制的光学基材浸渍于(1)~(6)中任一项所述的涂覆组合物中而在该光学基材上形成硬涂膜,

[0033] 该光学基材被具有用于在3个部位进行固定的3根臂的固定夹具在3个部位垂直地固定而浸渍于涂覆组合物中,此处,上述3个部位从浸渍液面观察包括:对光学基材的下端部进行固定的1个部位以及在与下端部呈90~180度的角度的位置和与下端部呈180~270度的角度的位置对光学基材进行固定的2个部位,并且,

[0034] 用于对与前述下端部不同的2处位置进行固定的2根臂从该2处的位置观察向下方延伸。

[0035] 发明的效果

[0036] 本发明的涂覆组合物通过使用以特定的配混比率含有以氧化锆成分为主成分的第一无机氧化物微粒(A1)和氧化铈微粒(A2)的无机氧化物微粒(A),从而可以形成对于高折射率透镜干涉图案的发生也少、且密合性、特别是耐候密合性良好的硬涂膜。该密合性改善效果通过包含芳香族醇(F)而进一步得到发挥。

[0037] 进而,作为固化催化剂(D),以特定的配混比率使用乙酰丙酮络合物,从而可以形成耐擦伤性优异的硬涂膜。

[0038] 另外,根据本发明,仅凭借以往通用的基于碱溶液的化学处理也可以形成对基材的密合性良好的硬涂膜。进而,耐温水性也得到改善,即使与温水接触,也可以减小密合性的降低。

附图说明

[0039] 图1为具备用于以三处位置固定光学基材的3根臂的固定夹具。上述3处位置从浸渍液面观察包括:用于固定光学基材的下端部的1处位置,以及用于在与下端部呈90~180度的角度的位置和与下端部呈180~270度的角度的位置固定光学基材的2处位置,并且,用于对与前述下端部不同的2处位置进行固定的2根臂从该2处的位置观察向下方延伸,即,从透镜正面观察以八字型的状态延伸。

[0040] 图2为具备用于以3处位置固定光学基材的3根臂的另一固定夹具。上述3处位置由

从浸渍液面观察包括：用于固定光学基材的下端部的1处位置，以及用于在与下端部呈90~180度的角度的位置和与下端部呈180~270度的角度的位置固定光学基材的2处位置，并且，用于对与前述下端部不同的2处位置进行固定的2根臂从该2处的位置观察向下方延伸，即，从透镜正面观察以倒八字的状态延伸。

具体实施方式

[0041] 本发明的涂覆组合物含有无机氧化物微粒(A)、含水解性基团的有机硅化合物(B)、水或酸水溶液(C)、固化催化剂(D)、有机溶剂(E)作为必须成分。如此，含有前述(A)~(E)成分，且前述(A)成分以特定的比率含有以氧化锆成分为主成分的第一无机氧化物微粒(A1)、和氧化铈微粒(A2)，从而可以发挥本发明的优异的效果(特别是耐候密合性)。

[0042] 以下，对构成本发明的涂覆组合物的各成分进行说明。

[0043] <无机氧化物微粒(A)>

[0044] 作为本发明的涂覆组合物中的无机氧化物微粒(A)，前述(A)成分至少含有以氧化锆成分为主成分的第一无机氧化物微粒(A1)、和氧化铈微粒(A2)。首先对这些(A1)成分、(A2)成分进行说明。

[0045] <第一无机氧化物微粒(A1)>

[0046] 本发明中，第一无机氧化物微粒(A1)包含50质量%以上的氧化锆(ZrO_2)成分(以氧化锆为主成分)。通过包含50质量%以上的氧化锆成分，从而可以更进一步改善耐候密合性。该(A1)成分可以以低于50质量%的比率包含除氧化锆成分以外的氧化物。作为任选包含的其他氧化物，具体而言，优选可以举出包含选自Si、Al、Ti、Fe、In、Au、Sn、Sb和W组成的组中的至少1种元素的氧化物。

[0047] 第一无机氧化物微粒(A1)只要包含50质量%以上的氧化锆成分即可，可以包含前述其他氧化物，另外也可以为包含氧化锆的复合氧化物微粒。具体而言，优选氧化锆以50~100质量%、氧化钛以0~50质量%、氧化锡以0~50质量%、五氧化铟以0~20质量%、氧化钨以0~10质量%和二氧化硅以0~25质量%的范围含有。它们之中，特别是如果考虑耐候密合性，则最好不含氧化钛。其中，如果考虑对高折射率透镜的应用，则氧化锆成分优选70质量%以上。其中，特别是如果考虑耐候密合性、对高折射透镜的应用，则优选氧化锆成分为100质量%，换言之，优选并非复合氧化物、而是由氧化锆单独构成的第一无机氧化物微粒(A1)。其中，并不排除不可避免地无法回避的其他元素的氧化物的存在。

[0048] 另外，第一无机氧化物微粒(A1)的粒径只要是在以往的涂覆剂中使用的粒径就没有特别限定，可以适宜地使用通过电子显微镜(TEM)观察的1次粒径为1~300nm左右者。其中，为了改善塑料制光学基材的耐擦伤性，特别是在涂覆于折射率为1.59以上、玻璃化转变温度为125℃以下的硫代氨基甲酸酯系树脂制光学基材的表面时，为了改善耐擦伤性，1次粒径优选10nm以下、进一步优选1~6nm左右。这样的粒径的微粒通常以分散于作为分散介质的水或后述的有机溶剂、特别是醇系溶剂的形式供于使用。通常，通过使微粒进行胶体分散从而防止微粒聚集。本发明中，归于上述第一无机氧化物微粒(A1)，从能致密地均匀地分散于硬涂膜中的观点出发，适合的是，以分散于水溶性的有机溶剂或者水的溶胶的形态配混于涂覆组合物中。

[0049] 需要说明的是，以溶胶的形态使用第一无机氧化物微粒(A1)的情况下，为了进一

步改善操作性,溶胶中所含的无机氧化物微粒的浓度(固体成分浓度)优选为10~50质量%。

[0050] 作为在本发明中的第一无机氧化物微粒(A1)的分散介质中使用的有机溶剂的具体例,可以举出:正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇、乙二醇等醇;丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚等溶纤剂;甲乙酮、甲基异丁基酮、二甲基乙酰胺等。这些有机溶剂可以单独使用,或者也可以以多种有机溶剂的混合溶剂的形式使用,或者还可以以有机溶剂与水的混合溶剂的形式使用。上述分散介质中,优选使用水、醇、或水与醇的混合溶剂。

[0051] 上述的第一无机氧化物微粒(A1)在以有机溶剂为分散介质的溶胶的状态下市售,例如可以举出:堺化学工业株式会社制SZR系列、日产化学工业株式会社制HZ系列、ZR系列、以及株式会社日本触媒制AX-ZP系列等。其中,从硬涂膜的外观、涂覆组合物的稳定性的观点出发,优选使用堺化学工业株式会社制SZR系列,进一步优选使用1次粒径小的SZR-M。

[0052] <氧化铈微粒(A2)>

[0053] 本发明中,使用氧化铈(CeO_2)微粒的情况下,没有特别限制,可以使用公知的物质。其中,如果考虑涂覆组合物的操作性、使其均匀地分散于硬涂膜中,则优选以水、或醇系溶剂为分散介质,以氧化铈微粒(A2)分散为胶体状的溶胶的状态使用。上述情况下,可以适合使用1次粒径为1~300nm左右者。其中,1次粒径优选100nm以下、进一步优选1~40nm左右。另外,固体成分浓度(溶胶中所含的氧化铈微粒(A2)的浓度)优选10质量%~50质量%、特别优选10质量%~40质量%。该氧化铈微粒(A2)可以以不妨碍本发明的效果的范围包含其他元素的氧化物,但优选由氧化铈微粒(A2)单独构成。其中,并不排除不可避免地无法回避的其他元素的氧化物。

[0054] 这样的氧化铈微粒(A2)中,优选使用分散于酸水溶液的氧化铈微粒(溶胶)。通过使用分散于酸水溶液的氧化铈微粒(A2),从而可以使氧化铈微粒本身的分散进一步稳定化,可以改善涂覆组合物本身的保存稳定性。认为其理由可能在于,通过使用分散于酸水溶液的氧化铈微粒(A2),水解的有机硅化合物会键合于氧化铈的表面,其结果,提高了涂覆组合物的保存稳定性。

[0055] 为了制成酸水溶液,优选配混公知的酸性化合物,具体而言,可以使用硫酸、盐酸、硝酸、甲酸、乙酸、邻苯二甲酸、苹果酸、马来酸、草酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、水杨酸、乙醇酸、苯甲酸、丙二酸、扁桃酸等。其中,优选使用乙酸。这样的酸水溶液没有特别限制,pH优选为2~6,使用乙酸的情况下,在包含氧化铈微粒的酸水溶液中以1质量%~10质量%的范围调整乙酸的浓度即可。

[0056] 在这样的酸水溶液中分散的氧化铈微粒(A2)有市售,具体而言,可以举出由多木化学工业销售的Niedral U-15(注册商标)等。

[0057] 接着,对氧化铈的配混量进行说明。

[0058] <氧化铈微粒(A2)的配混量>

[0059] 本发明中,对于氧化铈微粒(A2)的配混量,相对于前述(A1)成分100质量份,必须使氧化铈微粒(A2)为0.1质量份以上且90质量份以下。前述(A2)成分低于0.1质量份的情况下,耐候密合性不会改善,故不优选。另一方面,前述(A2)成分超过90质量份的情况下,涂覆组合物本身着色,有黄色度(YI)变高的倾向,变得难以形成透明的硬涂膜,故不优选。如果

考虑得到的硬涂膜的耐候密合性和透明性,则前述(A2)成分相对于前述(A1)成分100质量份优选为5~80质量份。其中,为了维持耐候密合性并具有高的透明性,前述(A2)成分相对于前述(A1)成分100质量份优选为7~60质量份、更优选为8~50质量份、进一步优选为10~40质量份、特别优选为10~25质量份。

[0060] 接着,对作为另一个必须成分的水解性有机硅化合物(B)进行说明。

[0061] <含水解性基团的有机硅化合物(B)>

[0062] 本发明的涂覆组合物中的含水解性基团的有机硅化合物(以下,也简称为有机硅化合物)是在使涂覆组合物固化而形成硬涂膜时用于形成成为基质的透明固化体的成分,具有作为前述无机氧化物微粒(A)的粘结剂的功能。

[0063] 作为上述有机硅化合物,可以使用公知的有机硅化合物。尤其优选具有烷氧基作为水解性基团的化合物,更优选的是2个以上的烷氧基键合于硅原子的化合物。

[0064] 作为该(B)成分,可以示例以下物质。

[0065] γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、5,6-环氧己基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷的4聚体、四乙氧基硅烷的5聚体、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,3-双(三甲氧基甲硅烷基)丙烷、1,3-双(三乙氧基甲硅烷基)丙烷、1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷、1,6-双(三乙氧基甲硅烷基)己烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、双[3-(二乙氧基甲基甲硅烷基)丙基]碳酸酯、三氟丙基三甲氧基硅烷、全氟辛基乙基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基-乙氧基)硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -巯基丙基三烷氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、以及

[0066] 上述有机硅化合物中的水解性基团的一部分或者全部水解而成者或一部分缩合而成者。

[0067] 本发明中,上述当中,作为进一步改善硬涂膜对塑料制光学基材的耐候密合性的有机硅化合物,含有氨基的有机硅化合物是适合的,可以适宜地使用 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等。

[0068] 本发明中,上述当中,作为进一步改善与塑料制光学基材的密合性、交联性的有机

硅化合物,可以适宜地使用属于含有 γ -环氧丙氧基的有机硅化合物的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0069] 另外,作为使所形成的硬涂膜致密、进一步改善塑料制光学基材的耐擦伤性的有机硅化合物,可以适宜地使用四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷等在分子内存在4个能水解的烷氧基者、四乙氧基硅烷或四甲氧基硅烷的2~4聚体(4聚体的情况下,在1分子中存在10个烷氧基)、甲基三乙氧基硅烷、1,2-双(三甲氧基甲硅烷基)乙烷、1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷等。其中,上述改善耐擦伤性的有机硅化合物的比率如果变多,则保存稳定性有时会降低。认为其理由在于,该有机硅化合物的反应位点多,因此,保存中容易进行反应,因此,如果考虑保存稳定性,则这样的多官能性有机硅化合物优选设为尽量少的量。

[0070] 上述有机硅化合物可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上而使用。其中,如上所述,如果考虑保存稳定性,则优选使用作为进一步改善与塑料制光学基材的密合性、交联性的有机硅化合物而示例的、属于含有 γ -环氧丙氧基的有机硅化合物的选自 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷中的至少1种有机硅化合物(以下,也有时将这些有机硅化合物简称为“反应性有机硅化合物”)。

[0071] 另外,如上所述,优选使用作为进一步改善硬涂膜对塑料制光学基材的耐候密合性的有机硅化合物而示例的、属于含有氨基的有机硅化合物的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2(氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0072] 而且,本发明中,在进一步改善涂覆组合物本身的保存稳定性、进一步改善硬涂膜对塑料制光学基材的耐候密合性的方面,最优选组合使用反应性有机硅化合物与含有氨基的有机硅化合物。

[0073] <含水解性基团的有机硅化合物(B)的配混量>

[0074] 本发明中,对于含水解性基团的有机硅化合物(B)的配混量,优选的是,将其与(A)成分的总计量设为100质量份,则含水解性基团的有机硅化合物(B)为40~80质量份。(B)成分的配混量是未水解的含水解性基团的有机硅化合物的量。

[0075] 需要说明的是,在使用多种前述(A)成分、例如多个(A1)成分和多个(A2)成分的情况下,这些成分的总计量成为前述(A)成分的配混量。另一方面,同样地,在使用多种前述(B)成分、例如进一步改善得到的硬涂膜的密合性、交联性的有机硅化合物、以及使硬涂膜致密、进一步改善塑料制光学基材的耐擦伤性的有机硅化合物的情况下,这些有机硅化合物的总计量成为(B)成分的配混量。

[0076] 通过使(B)成分满足前述配混量,从而得到的硬涂膜的耐热性和柔软性变良好,硬涂膜本身容易制膜,且耐久性变高。如果考虑得到的硬涂膜的耐热性、柔软性等,则对于(B)成分的配混量,特别优选的是,将其与(A)成分的总计量设为100质量份,以55~65质量份的范围使用。

[0077] 另外,组合使用反应性有机硅化合物与含有氨基的有机硅化合物作为(B)成分时的、含有氨基的有机硅化合物的配混量优选为0.1~2质量份的范围。

[0078] <水或酸水溶液(C)>

[0079] 本发明的涂覆组合物中,(B)成分水解,该水解物以掺入了(A)成分的形式进行聚合固化(缩聚),形成成为基质的固化体(硬涂膜),形成前述(A)成分致密地分散于基质中的硬涂膜。为了促进用于形成该固化体的(B)成分的水解,需要配混水或酸水溶液。

[0080] 对于这样的水或酸水溶液(C)的用量,从效率良好地进行(B)成分的水解的观点出发,相对于(A)成分与(B)成分的总计质量100质量份,优选设为1~90质量份、优选设为5~75质量份、进一步优选设为15~65质量份的量。即,(C)成分的量如果为少量,则含水解性基团的有机硅化合物(B)的水解不充分进行,有得到的硬涂膜的耐擦伤性降低、或得到的涂覆组合物的保存稳定性降低的担心。另外,(C)成分的量如果过度变多,则难以形成均匀的厚度的硬涂膜,有对外观造成不良影响的担心。(C)成分的配混量以(B)成分未水解的状态作为基准。

[0081] 如上所述,(A)成分优选以分散于水的分散液(溶胶)的形态使用。这样的情况下,(C)成分的配混量包括该分散液中使用的水的量。例如,使用(A)成分时,分散液中所含的水的量(包含酸水溶液)满足(C)成分的量的范围的情况下,无需进一步将水(酸水溶液)混合于涂覆组合物。另一方面,不满足(C)成分的量的范围的情况下,优选进一步混合水。

[0082] 另外,本发明中,使用酸水溶液的情况下,可以进一步促进前述(B)成分的水解。酸水溶液的配混量与(C)成分的配混量相同。作为酸水溶液的酸成分,例如可以举出如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸那样的无机酸、或如乙酸、丙酸那样的有机酸。其中,从涂覆组合物的保存稳定性、水解性的观点出发,可以适宜地使用盐酸和乙酸。另外,关于酸水溶液的浓度,适合的是0.001~0.5N、特别是0.01~0.1N。

[0083] <固化催化剂(D)>

[0084] 本发明的涂覆组合物中的固化催化剂(D)用于促进(B)成分的水解物的缩合(聚合固化)。作为固化催化剂,具体而言,可以举出乙酰丙酮络合物、高氯酸盐、有机金属盐、各种路易斯酸等。这些固化催化剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。通过使用这些固化催化剂,从而可以使硬涂膜更硬。其中,特别是通过使用乙酰丙酮络合物,可以进一步改善得到的硬涂膜的耐擦伤性。

[0085] 作为乙酰丙酮络合物,具体而言,可以示例乙酰丙酮铝、乙酰丙酮锂、乙酰丙酮铟、乙酰丙酮铬、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮钛、乙酰丙酮铁、乙酰丙酮锌、乙酰丙酮钴、乙酰丙酮铜、乙酰丙酮锆等。其中,乙酰丙酮铝、乙酰丙酮钛是适合的。

[0086] 作为高氯酸盐,可以示例高氯酸镁、高氯酸铝、高氯酸锌、高氯酸铵等。

[0087] 作为有机金属盐,可以示例乙酸钠、环烷酸锌、环烷酸钴、辛酸锌等。

[0088] 作为路易斯酸,可以示例氯化锡、氯化铝、氯化铁、氯化钛、氯化锌、氯化锑等。

[0089] 本发明中,从即使在较低温下也能在短时间内得到耐擦伤性高的硬涂膜、涂覆组合物的保存稳定性优异、密合性的均衡性良好的观点出发,作为固化催化剂,优选使用乙酰丙酮络合物。

[0090] 另外,根据使用的(B)成分的种类而组合使用乙酰丙酮络合物与高氯酸盐,有时会改善得到的硬涂膜的耐擦伤性。组合使用乙酰丙酮络合物与高氯酸盐的情况下,为了进一步改善得到的硬涂膜的耐擦伤性,相对于乙酰丙酮络合物100质量份,高氯酸盐优选为0.1~20质量份、进一步优选为5~10质量份。

[0091] 对于固化催化剂(D),从得到硬的硬涂膜的观点出发,相对于(A)成分和(B)成分的总计量100质量份,优选以0.1~5质量份、特别是2.0~4.0质量份的范围的量使用。前述固化催化剂的用量以(B)成分未水解的状态作为基准。另外,使用多种前述固化催化剂的情况下,固化催化剂的总计量成为用量。

[0092] <有机溶剂(E)>

[0093] 本发明的涂覆组合物中,有机溶剂(E)成为(B)成分的溶剂,且成为(A)成分的分散介质。作为有机溶剂(E),可以使用具有挥发性的公知的有机溶剂。其中,有机溶剂(E)中,如后所述,不包含芳香族醇(F)。在本发明中,有机溶剂(E)与芳香族醇(F)是相区分的。

[0094] 作为这样的有机溶剂(E)的具体例,可以举出:甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、叔丁醇、二丙酮醇等脂肪酸醇;

[0095] 如乙酸甲酯那样的低级羧酸酯;

[0096] 如二氧杂环己烷、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚那样的醚;

[0097] 如丙酮、甲乙酮、乙酰丙酮那样的酮;

[0098] 如二氯甲烷、氯仿那样的卤代烃;

[0099] 如苯、甲苯、二甲苯那样的芳香族烃;

[0100] 等。这些有机溶剂可以单独使用或混合2种以上而使用。

[0101] 这些有机溶剂(E)中,从涂布涂覆剂并使其固化时具备良好的保存稳定性、或容易蒸发、形成平滑的硬涂膜从而可以得到外观的观点出发,特别优选使用选自属于(Ea)沸点为100℃以下的脂肪族醇的甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、叔丁醇、属于(Eb)沸点为100℃以上的溶纤剂系醇的乙二醇单异丙基醚、乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单异丙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、属于(Ec)沸点为150℃以上的高沸点溶剂的二丙酮醇、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、乳酸乙酯中的至少1种。另外,这样的有机溶剂中的一部分如上所述,也可以作为(A)成分的分散介质而预先与前述(A)成分混合。

[0102] 对于(E)成分的用量,为了得到良好的保存稳定性、外观等,相对于(A)成分与(B)成分的总计量100质量份,优选50~500质量份、更优选100~230质量份的范围。进而,组合使用(Ea)、(Eb)和(Ec)时的配混量优选分别为70~200质量份、10~50质量份、和10~100质量份、更优选分别为90~160质量份、15~35质量份和30~70质量份。

[0103] 另外,(Ea)中,优选组合使用甲醇和叔丁醇,从对塑料制光学基材的湿润性、密合性、进而涂覆组合物的保存稳定性的观点出发,甲醇/叔丁醇的比率优选为1.2~2.2。

[0104] (E)成分的配混量以含水解性基团的有机硅化合物(B)未水解的状态作为基准。而且,(E)成分的配混量中,不包括由(B)成分通过水解而产生的醇。

[0105] 本发明的涂覆组合物包含以上的各成分。此外,为了改善得到的硬涂膜的密合性、特别是耐候密合性,优选配混以下的成分。

[0106] <芳香族醇(F)>

[0107] 本发明的涂覆组合物中,在前述(A)~(E)成分的基础上,优选还包含芳香族醇(F)。前述(F)成分为在分子中包含至少1个的芳香族环和至少1个的羟基的化合物,特别是用于提高硬涂膜对塑料透镜的密合性。

[0108] 本发明中,(F)成分具有对形成施涂硬涂膜的基材的塑料的亲合性高的性质,因

此,固化时,会显示出使塑料制光学基材的表面部分溶胀的功能,作为其结果,还会明显提高得到的硬涂膜对塑料制光学基材的密合性。本发明中,通过基于无机氧化物微粒(A)的耐候密合性改善效果和基于芳香族醇(F)的密合性改善效果的组合,会形成具有更优异的耐候密合性的硬涂膜。

[0109] 作为(F)成分,只要与上述有机溶剂(E)均匀混合就没有特别限制,从对硬涂膜的残留的观点出发,沸点优选为100~300℃、更优选为160~240℃、最优选为200~210℃。(F)成分的沸点低于100℃的情况下,在将本发明的涂覆组合物涂布于塑料基材后,为了干燥和固化而进行加热时,由于在渗透到塑料基材之前就会挥发,因此,有密合性的改善效果变低的倾向。另外,(F)成分的沸点超过300℃的情况下,最终得到的硬涂膜中的残留的量会增加,因此,有膜硬度(擦伤性)降低的倾向。

[0110] 作为(F)成分的具体例,可以举出4-甲氧基苄醇、4-异丙基苄醇、 $\alpha, \alpha, 4$ -三甲基苯甲醇、2-甲基-3-苯基丙醇、3-苯基丙醇、2,4-二甲基苄醇、1-苯基-2-甲基-2-丙醇、1-(4-甲基苯基)乙醇、2-乙氧基苄醇、4-乙氧基苄醇、糠醇、2-苯基丙醇、4-甲基-1-苯基-2-戊醇、2-甲氧基苄醇、3-(4-甲氧基苯基)丙醇、4-甲基-2-苯基戊醇、2-甲基-4-苯基-2-丁醇、4-甲基苄醇、5-甲基糠醇、苯乙醇、3-甲基-1-苯基-3-戊醇、2-苯氧基乙醇、1-苯基丙醇、2-苯基-2-丙醇、4-苯基丁烷-2-醇、胡椒醇、1-苯基乙醇、2-(4-甲基-5-噻唑基)乙醇、2-噻吩基甲醇、3,4-二甲氧基苄醇、2,3-二甲氧基苄醇、4-苯基-3-丁烯-2-醇、1-苯基-2-戊醇、苄醇、2-羟基苄醇、3-羟基苄醇、4-硝基苯基乙醇、3-氯苄醇、3,4-二氯苄醇、2,3,5,6-四氟苯基乙醇、3-甲氧基苄醇、3-苯氧基苄醇、2-氯苄醇、邻-氯苄醇、异丙基苄醇、3,4,5-三甲氧基苄醇等。

[0111] 其中,从对由塑料形成的光学基材的亲合性高、大幅改善硬涂膜与塑料制光学基材的密合性的观点出发,特别优选使用苄醇、苯乙醇、糠醇、2-苯基-2-丙醇、1-苯基-2-甲基-2-丙醇、4-甲基苄醇,其中,特别是最优选使用苄醇。

[0112] 从上述说明可以理解,(F)成分为高沸点,是进一步出于使其一部分渗透于塑料制光学基材的观点而使用的,其并不是作为一般的有机溶剂而使用的物质。

[0113] (F)成分的用量与作为分散介质使用的有机溶剂相比是少量的,具体而言,相对于(A)成分与(B)成分的总计量100质量份,优选设为3~100质量份的范围,更优选9~60质量份的范围、最优选20~45质量份的范围。(F)成分的用量以(B)成分未水解的状态作为基准。

[0114] (F)成分的用量超过100质量份的情况下,有耐擦伤性降低的倾向。另一方面,(F)成分的用量低于3质量份的情况下,有硬涂膜与塑料制光学基材的密合性降低的倾向。

[0115] 如前所述,本发明中,(F)成分与作为分散介质的(E)成分相区别来使用。因此,为了满足上述范围并且使所形成的硬涂膜维持优异的耐擦伤性,将(F)成分的用量设为相对于(C)成分和(E)成分的总计量100质量份优选50质量份以下、进一步优选20质量份以下。

[0116] <其他添加剂>

[0117] 本发明的涂覆组合物中,在上述各种成分的基础上,可以任意配混公知的添加剂。

[0118] 本发明的涂覆组合物中,只要不有损本发明的目的就可以任意配混其本身公知的添加剂。作为这样的添加剂的例子,可以举出表面活性剂、抗氧化剂、自由基捕捉剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂、脱模剂、防着色剂、抗静电剂、荧光染料、染料、颜料、香料、增塑剂等。

[0119] 作为表面活性剂,可以使用非离子系、阴离子系、阳离子系中的任意者。从对塑料

透镜基材的湿润性的观点出发,优选使用非离子系表面活性剂。作为能适宜地使用的非离子系表面活性剂,例如可以举出:聚醚改性有机硅、脱水山梨醇脂肪酸酯、甘油脂肪酸酯、十甘油脂肪酸酯、丙二醇/季戊四醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、聚乙二醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯植物甾醇/植物固醇、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯蓖麻油/固化蓖麻油、聚氧乙烯羊毛脂/羊毛脂醇/蜂蜡衍生物、聚氧乙烯烷基胺/脂肪酸酰胺、聚氧乙烯烷基苯基甲醛缩合物、和单一链聚氧乙烯烷基醚等。

[0120] 使用表面活性剂时,也可以混合2种以上而使用。表面活性剂的添加量相对于(A)成分与(B)成分的总计量100质量份,优选0.001~1质量份的范围。

[0121] 另外,作为抗氧化剂、自由基捕捉剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂,可以适宜地使用受阻酚抗氧化剂、酚系自由基捕捉剂、硫系抗氧化剂、苯并三唑系化合物、二苯甲酮系化合物等。这些配混剂的添加量相对于(A)成分与(B)成分的总计量100质量份,优选0.1~20质量份的范围。

[0122] 染料、颜料用于着色,作为它们的例子,可以举出亚硝基染料、硝基染料、偶氮染料、芪偶氮染料、酮亚胺染料、三苯基甲烷染料、氧杂蒽染料、吡啶染料、喹啉染料、甲川染料、多甲川染料、噻唑染料、茛胺染料、吡啶酚染料、叠氮染料、噁嗪染料、噻嗪染料、硫化染料、氨基酮染料、氧酮染料、蒽醌染料、紫环酮系染料、靛蓝染料、酞菁染料、偶氮系颜料、蒽醌系颜料、酞菁系颜料、萘酞菁系颜料、喹吡啶酮系颜料、二噁嗪系颜料、靛蓝系颜料、三苯基甲烷系颜料、氧杂蒽系颜料等。使用染料、颜料时,可以根据应着色的基材的颜色浓度而适宜确定。

[0123] <涂覆组合物的制备>

[0124] 本发明中,制造由前述涂覆组合物形成的涂覆剂,将涂覆剂涂布于塑料透镜等塑料制光学基材的表面并干燥后,使其固化,从而可以形成硬涂膜。本发明中,由涂覆组合物得到的涂覆剂可以通过称量规定量的各成分并混合来制造。各成分的混合例如可以将全部成分同时混合。另外,也可以在(B)成分中添加(C)成分,将(B)水解后,混合(A)成分。从(A)成分的分散稳定性的观点出发,优选后者。

[0125] (D)成分、(E)成分、和根据需要配混的(F)的混合例如可以采用如下方法:与(A)、(B)和(C)成分一起将全部成分同时混合。另外,可以举出如下方法:与(B)成分一起混合(E)成分和(F)成分后,混合(C)成分,进行(B)成分的水解,之后依次添加/混合(A)成分和(D)成分。它们之中,优选后者的方法。

[0126] 而且,在组合使用乙酰丙酮络合物和高氯酸盐作为(D)成分的情况下,优选采用以下的混合方法。即,优选将乙酰丙酮络合物首先与(B)成分混合,接着,混合(A)成分,最后混合高氯酸盐。其理由不清楚,但认为可能如下:通过混合乙酰丙酮络合物并接着混合高氯酸盐,(B)成分的缩合反应变得容易结束,得到的硬涂膜的耐擦伤性改善。若对混合方法更详细地进行说明时,则首先混合(B)成分、(E)成分和(F)成分。接着,将得到的混合物与(C)成分混合后,混合乙酰丙酮络合物。接着,混合(A1)成分和(A2)成分,最后混合高氯酸盐。通过采用这样的方法,从而可以得到发挥优异的效果的涂覆组合物(涂覆剂)。

[0127] 需要说明的是,对于上述水解(混合(B)成分与(C)成分,将(B)成分水解时),为了不对硬涂膜的物性造成不良影响、且不降低保存稳定性,优选在10~40℃的温度下进行。

[0128] 如此混合得到的涂覆剂没有特别限制,由(A)和(B)的水解产物形成的固体成分浓度在涂覆剂总质量中优选为15~50质量%、特别优选为15~35质量%的范围。

[0129] <塑料制光学基材>

[0130] 本发明的涂覆组合物例如可以用于在眼镜透镜、相机透镜、液晶显示器、房子、汽车的窗等塑料制光学基材的表面上形成硬涂膜。其中,尤其适合用于眼镜透镜用途。另外,作为形成光学基材的塑料,例如可以用于在由如(甲基)丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、烯丙基树脂、硫代氨基甲酸酯树脂、氨基甲酸酯树脂和硫代环氧树脂那样的公知的树脂形成的光学基材表面上形成硬涂膜。尤其,本发明的涂覆组合物可以适合用于在由折射率为1.59以上、且玻璃化转变温度为125℃以下的硫代氨基甲酸酯树脂构成的光学基材表面上形成硬涂膜。进而,本发明的涂覆组合物还可以适宜地适用于由折射率为1.65以上、且玻璃化转变温度为105℃以下的硫代氨基甲酸酯树脂形成的光学基材表面。特别是,本发明的涂覆组合物与现有技术相比,对于折射率为1.65以上、且玻璃化转变温度为105℃以下的硫代氨基甲酸酯树脂可以改善密合性、特别是耐候密合性。

[0131] 本发明人等认为本发明的涂覆组合物也可以适宜地适用于折射率为1.65以上、且玻璃化转变温度为105℃以下的硫代氨基甲酸酯树脂的理由如下。认为折射率为1.67的材料与1.60材料相比,会由于添加物等的差异而导致硬涂膜与光学基材的界面中的光劣化容易进行,有耐候密合性降低的倾向。本发明的涂覆组合物使用以氧化锆为主成分、进而包含氧化铈的无机氧化物微粒(A),因此,变得容易屏蔽到达该界面的紫外线。其结果,光劣化被抑制,因此认为,即使是折射率为1.67的基材,也会显示出优异的耐候密合性。进而,认为通过仅使用反应性有机硅化合物并进一步组合使用乙酰丙酮盐络合物和高氯酸盐,可以形成耐擦伤性优异且密合性高的硬涂膜,因此,耐候密合性更进一步改善。

[0132] 由本发明的涂覆组合物得到的涂覆剂也可以适合用于包含光致变色化合物的塑料基材、染色透镜。

[0133] <光学物品的制造方法、光学物品>

[0134] 如上述制造的涂覆剂根据需要进行用于去除异物的过滤后,涂布于塑料透镜等塑料制光学基材的表面并干燥,然后进行固化,从而形成硬涂膜。作为该塑料制光学基材,使用前述光学基材。

[0135] 作为涂覆剂的涂布,例如可以采用浸渍法、旋涂法、浸渍旋转涂覆法、喷涂法、刷涂或者辊涂等公知的涂布方法。涂布涂覆剂后的干燥可以在能去除涂覆剂中的溶剂的条件下适宜进行。干燥后的固化进行至形成的涂覆层具有充分的强度为止。例如,从防止急剧的收缩、层叠外观良好的硬涂膜的方面出发,最初以50~80℃进行5~30分钟左右的预固化,之后,根据基材的不同而在90℃~120℃的温度下进行1~3小时左右的固化。特别是,由本发明的涂覆组合物得到的涂覆剂会发挥优异的密合性,因此,可以使预固化后的温度为较低温。具体而言,可以使预固化后的温度为95~115℃、进而为100~110℃。如此可以在较低温下进行固化,因此,可以防止塑料透镜的黄变、热变形。

[0136] 其中,作为前述涂覆剂的涂布方法,可以适宜地使用将塑料透镜等光学基材固定于固定夹具而进行的浸渍法。在通过浸渍法进行涂布的情况下,通常如果考虑对塑料透镜等光学基材的涂覆性,则优选使要涂布的成分的粘度为3.0mPa·s(25℃)以下。

[0137] 另一方面,前述涂覆剂的粘度根据考虑对塑料透镜等光学基材的密合性、耐候密

合性等而选择的成分而有时成为 $3.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C) 以上,结果,在与固定夹具的固定位置处有可能产生外观不良。即使在这样的情况下,通过使用图1所示的固定夹具,也可以外观良好地进行涂布。

[0138] 通常,在使用圆形的塑料透镜的浸渍法的情况下,透镜垂直地被固定夹具固定透镜外周部,从而被浸渍。本发明中,如果考虑外观良好地进行涂布,则优选如图1那样,使用具备3根固定用臂(4)的透镜用固定夹具(2),为了使浸渍后的过剩的液体脱离至浸渍槽,从浸渍液面观察,在1处位置将透镜下端部(3)固定,剩余的2处则在比透镜中心更靠上部的2处位置(5)固定。此时,关于前述剩余的2处位置,优选的是,通过从透镜固定位置观察向浸渍液面下方延伸(从透镜正面观察为八字的状态的)的臂(4)固定。该形状的固定夹具例如以固定夹具整体的形式具有弹簧作用,能够通过该弹簧作用固定透镜。附着于臂的液体不会向透镜表面流动,而借助臂向透镜外流动,从而可以形成外观良好的硬涂膜。特别是,图1所示的透镜用固定夹具对于透镜的边缘部分的透镜厚度低于 3.0mm 的带正度数的透镜、和带负度数的透镜是有效的。

[0139] 另外,为了对附着于固定夹具的涂覆剂会变得容易干燥的现象进行抑制,优选抑制浸渍时通常向涂布装置内供给的干净的空气的对流。通常供给 $1.0\sim 0.5\text{m/秒}$ 左右的风,但从浸渍槽取出后,优选 0.1m/秒 以下、更优选设置为无风状态。

[0140] 如上所述形成的硬涂膜可以制成 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 左右的厚度,通常眼镜透镜中 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的厚度是适合的。通过采用上述方法,从而可以得到在塑料制光学基材上形成有硬涂膜的光学物品。

[0141] 根据本发明的涂覆组合物,不仅可以提供具有优异的耐擦伤性的硬涂膜,而且即使长时间使用,也可以防止裂纹、硬涂膜的剥离等源自光劣化的外观不良。进而,还可以防止固化时等的热历程造成的硬涂膜的裂纹、具体而言为硬涂膜的收缩与塑料制光学基材的膨胀所产生的硬涂膜的裂纹的发生。另外,耐热水性也优异,即使与温水接触也可以改善裂纹的产生、或密合性降低。

[0142] 实施例

[0143] 以下,为了对本发明进行说明,列举实施例进行说明,但本发明不限于这些实施例。需要说明的是,本实施例中使用的塑料制光学基材(透镜基材)和各成分如以下所述。

[0144] (1) 塑料制光学基材(透镜基材)

[0145] MRA: 硫代氨基甲酸酯系树脂塑料透镜、折射率=1.60、玻璃化转变温度为 115°C 。

[0146] MRB: 硫代氨基甲酸酯系树脂塑料透镜、折射率=1.67、玻璃化转变温度为 86°C 。

[0147] MRC: 硫代氨基甲酸酯系树脂塑料透镜、折射率=1.67、玻璃化转变温度为 103°C 。

[0148] TRA: 硫代氨基甲酸酯系树脂塑料透镜、折射率=1.60、玻璃化转变温度为 97°C 。

[0149] TRC: 硫代环氧系树脂塑料透镜、折射率1.74、玻璃化转变温度为 80°C 。

[0150] TRD: 硫代环氧系树脂塑料透镜、折射率1.71、玻璃化转变温度为 105°C 。

[0151] TRE: 氨基甲酸酯系树脂塑料透镜、折射率1.56、玻璃化转变温度为 85°C 。

[0152] 上述玻璃化转变温度为依据JIS K7121的试验方法、使用DSC而测得的值。

[0153] CR: 烯丙基系树脂塑料透镜、折射率=1.50。

[0154] TRB: 氨基甲酸酯系树脂塑料透镜、折射率=1.53。

[0155] PC1: 在塑料透镜基材表面具有由甲基丙烯酸类树脂形成的涂覆层的透镜(光致变

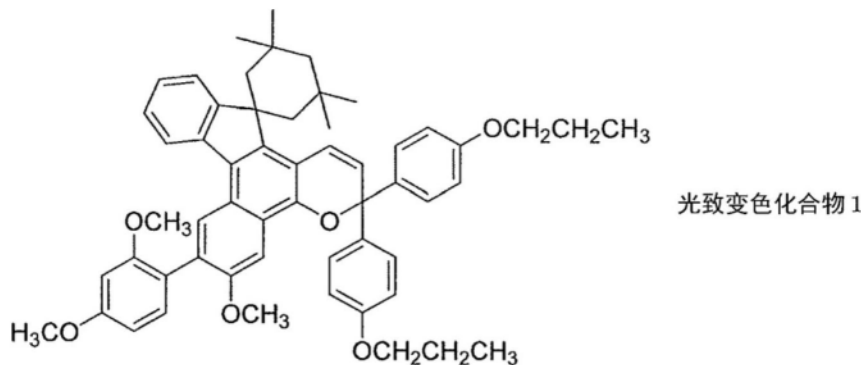
色光学基材)。

[0156] (PC1的制作方法基于涂布法的光致变色光学基材)

[0157] (光致变色聚合固化性组合物的制备)

[0158] 将作为自由基聚合性单体的平均分子量776的2,2-双(4-丙烯酰氧基聚乙二醇苯基)丙烷/聚乙二醇二丙烯酸酯平均分子量532)/三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯/聚酯低聚物六丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯分别以40质量份/15质量份/25质量份/10质量份/10质量份的配混比率进行配混。接着,加入相对于该自由基聚合性单体的混合物100质量份为3质量份的光致变色化合物1(参见下述式),以70°C实施30分钟的超声波溶解。之后,在得到的组合物中,添加作为聚合引发剂的CGI1870:1-羟基环己基苯基酮与双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦的混合物(重量比3:7)0.35质量份、作为稳定剂的双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯5质量份、三乙二醇-双(3-(3-叔丁基-5-甲基-4-羟基苯基)丙酸酯)3质量份、作为硅烷偶联剂的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷7质量份、和作为流平剂的Dow Corning Toray Silicone Co.Ltd.制有机硅系表面活性剂L-70010.1质量份,充分混合,从而制备光致变色聚合固化性组合物。

[0159]



[0160] (塑料制光学基材的准备;底涂层的层叠)

[0161] 使用MRA(硫代氨基甲酸酯系树脂塑料透镜、折射率=1.60)作为塑料制光学基材,将该塑料制光学基材在丙酮中充分脱脂,用50°C的5%氢氧化钠水溶液进行4分钟处理、4分钟的流水清洗,然后用40°C的蒸馏水进行4分钟清洗后,以70°C使其干燥。接着,作为预处理剂涂布液,使用如下液体:调配竹林化学工业株式会社制湿固化型预处理剂“Take Seal PFR402TP-4”和乙酸乙酯,使其分别成为50质量份,进一步对于该混合液添加Dow Corning Toray Silicone Co.Ltd.制流平剂FZ-21040.03质量份,在氮气气氛下进行充分搅拌使其均匀而得到液体。用MIKASA制旋转涂布机1H-DX2,将该底涂液旋涂于透镜MRA表面。将该透镜在室温下放置15分钟,从而制作具有膜厚7 μ m的底涂层的透镜基材。

[0162] (在具有底涂层的透镜基材上层叠光致变色涂布层)

[0163] 接着,将前述光致变色聚合固化性组合物约1g旋涂于前述具有底涂层的透镜基材的表面。对于在表面涂布有由前述光致变色聚合固化性组合物形成的涂膜的透镜,在氮气气氛中,使用进行调整使得透镜表面的405nm下的功率成为150mW/cm²的、搭载有FUSION UV SYSTEMS Company制的D阀的F3000SQ,进行3分钟光照射,使涂膜固化。之后,进一步在110°C的恒温器中进行1小时的加热处理,从而形成光致变色涂布层。得到的光致变色涂布层的膜厚可以根据旋涂的条件进行调整。以该光致变色涂布层的膜厚成为40 \pm 1 μ m的方式进行调整。如此,制造透镜基材PC1。

- [0164] (2) 涂覆剂(涂覆组合物)用成分
- [0165] (无机氧化物微粒(A))
- [0166] A1(1):氧化锆的甲醇分散溶胶。固体成分浓度(氧化锆微粒的浓度)30质量%。1次粒径3~5nm。
- [0167] A1(2):氧化锆的甲醇分散溶胶。固体成分浓度(氧化锆微粒的浓度)30质量%。1次粒径17~19nm。
- [0168] A1(3):五氧化铟的甲醇分散溶胶。固体成分浓度(五氧化铟微粒的浓度)30质量%。
- [0169] A1(4):包含氧化锡83质量%、氧化锆12质量%、五氧化铟2质量%、二氧化硅3质量%的复合无机氧化物微粒的甲醇分散溶胶。固体成分浓度(复合无机氧化物微粒的浓度)40.5质量%。
- [0170] A2:水分散氧化铈微粒(多木化学制Niedral U-15)。固体成分浓度(氧化铈微粒的浓度)15质量%(含有乙酸2质量%、水83质量%)。
- [0171] (含水解性基团的有机硅化合物(B))
- [0172] BSE:1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷。
- [0173] GTS: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。
- [0174] GDS: γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷。
- [0175] TEOS:四乙氧基硅烷。
- [0176] ATM: γ -氨基丙基三甲氧基硅烷。
- [0177] (水或酸水溶液(C))
- [0178] C1:0.05N盐酸水溶液。
- [0179] C2:乙酸。
- [0180] C3:蒸馏水。
- [0181] (固化催化剂(D))
- [0182] (乙酰丙酮络合物)
- [0183] D1:三(2,4-戊二酮)铝(III)。
- [0184] (高氯酸盐)
- [0185] D2:高氯酸铵。
- [0186] (有机溶剂(E))
- [0187] (Ea) 沸点为100℃以下的脂肪族醇。
- [0188] E1:甲醇。
- [0189] E2:叔丁醇。
- [0190] (Eb) 沸点为100℃以上的溶纤剂系醇。
- [0191] E4:丙二醇单甲基醚。
- [0192] (Ec) 沸点为150℃以上的高沸点溶剂。
- [0193] E3:二丙酮醇。
- [0194] (芳香族醇(F))
- [0195] F1:苜醇。
- [0196] 涂覆剂制造例

[0197] (涂覆剂1的制造)

[0198] 加入作为含水解性基团的有机硅化合物(B)的GTS 54.0质量份、作为有机溶剂(E)的E2 23.0质量份、E3 75.5质量份、作为芳香族醇(F)的F1 42.3质量份、以及有机硅系表面活性剂(Dow Corning Toray Silicone Co.Ltd.制L7001)0.21质量份并进行搅拌混合。边将得到的溶液搅拌,边注意液温不超过30℃地加入作为水或酸水溶液(C)的C1 17.5质量份、C3 11.0质量份,添加结束后,继续搅拌20小时。之后,加入作为固化催化剂(D)的D1 4.2质量份,搅拌混合1小时。接着,加入作为无机氧化物微粒(A)的A1(1)127.1质量份(第一无机氧化物微粒;氧化锆微粒38.1质量份、有机溶剂(E);甲醇89.0质量份(E1)),在室温下搅拌混合15分钟。

[0199] 接着,加入作为无机氧化物微粒(A)的A2 52.3质量份(氧化铈微粒7.9质量份、水44.4质量份),在室温下搅拌混合24小时。在该液体中,加入作为固化催化剂(D)的D2 0.3质量份,搅拌混合2小时,得到涂覆剂1(涂覆组合物)。

[0200] (涂覆剂2~36的制造)

[0201] 使用表1、表2和表3所示的无机氧化物微粒(A)、含水解性基团的有机硅化合物(B)、水或酸水溶液(C)、固化催化剂(D)、有机溶剂(E)、芳香族醇(F),除此之外,利用与涂覆剂1同样的方法进行制造。将配方的组成示于表1、表2和表3。需要说明的是,将表1中记载的涂覆剂2~19和表3中记载的涂覆剂26~36分别用于实施例2~123,将表2中记载的涂覆剂20~25分别用于比较例1~7。

[0202] [表1]

[0203] 表1

[0204]

| 涂覆剂 | A成分 质量份 | B成分 质量份 | C成分 质量份 | D成分 质量份 | E成分 质量份 | F成分 质量份 |
|-----|-----------------------|-------------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|------------|
| 1 | A1(1)/A2 38.1/7.9 | GTS 54.0 | C1/C3 17.5/55.4 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 89.0/23.0/75.5 | F1 42.3 |
| 2 | A1(1)/A2 46.8/5.2 | GTS 48.0 | C1/C3 15.6/39.2 | D1/D2 3.8/0.3 | E1/E2/E3 109.1/20.4/67.1 | F1 37.6 |
| 3 | A1(2)/A2 46.8/5.2 | GTS 48.0 | C1/C3 15.6/39.2 | D1/D2 3.8/0.3 | E1/E2/E3 109.1/20.4/67.1 | F1 37.6 |
| 4 | A1(1)/A2 46.8/5.2 | GTS 48.0 | C1/C3 15.6/39.2 | D1 3.8 | E1/E2/E3 109.1/20.4/67.1 | F1 37.6 |
| 5 | A1(1)/A2 41.6/10.4 | GTS 48.0 | C1/C3 15.6/68.7 | D1/D2 3.8/0.3 | E1/E2/E3 97.0/20.4/67.1 | F1 37.6 |
| 6 | A1(1)/A2 46.8/5.2 | GTS 48.0 | C1/C3 15.6/39.2 | D1/D2 3.8/0.1 | E1/E2/E3 109.1/20.4/67.1 | F1 37.6 |
| 7 | A1(1)/A2 46.8/5.2 | GTS 48.0 | C1/C3 15.6/39.2 | D1/D2 3.8/0.2 | E1/E2/E3 109.1/20.4/67.1 | F1 37.6 |
| 8 | A1(1)/A2 44.3/2.6 | GTS 53.1 | C1/C3 13.8/25.7 | D1/D2 4.1/0.3 | E1/E2/E3 103.3/28.0/92.1 | F1 43.6 |
| 9 | A1(1)/A2 41.8/5.2 | GTS 53.0 | C1/C3 17.7/40.8 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 97.4/23.2/76.3 | F1 42.7 |
| 10 | A1(1)/A2 39.1/7.8 | GTS 53.1 | C1/C3 17.7/55.4 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 91.2/23.2/76.4 | F1 42.8 |
| 11 | A1(1)/A2 36.5/10.4 | GTS 53.1 | C1/C3 17.7/70.2 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 85.2/23.2/76.3 | F1 42.8 |
| 12 | A1(1)/A2 32.9/13.1 | GTS 54.0 | C1/C3 18.1/85.3 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 76.8/23.6/77.8 | F1 43.6 |
| 13 | A1(1)/A2 31.3/15.6 | GTS 53.1 | C1/C3 14.5/88.7 | D1/D2 4.1/0.3 | E1/E2/E3 72.9/20.4/67.2 | F1 42.8 |
| 14 | A1(1)/A2 26.0/20.9 | GTS 53.1 | C1/C3 13.2/118.2 | D1/D2 4.1/0.3 | E1/E2/E3 60.7/16.4/53.8 | F1 42.4 |
| 15 | A1(1)/A2 40.7/5.2 | GTS 54.1 | C1/C3 17.5/40.6 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 95.1/23.0/75.5 | F1 42.3 |
| 16 | A1(1)/A2 34.5/10.5 | GTS 55.0 | C1/C3 17.9/70.4 | D1/D2 4.3/0.3 | E1/E2/E3 80.5/23.4/76.9 | F1 43.1 |
| 17 | A1(1)/A2 38.0/7.8 | GTS/BSE 46.9/7.3 | C1/C3 17.5/55.4 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 89.0/23.0/75.5 | F1 42.3 |
| 18 | A1(1)/A2 38.0/7.8 | GTS/GDS/TEOS 36.5/11.5/6.2 | C1/C3 17.5/55.4 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 89.0/23.0/75.5 | F1 42.3 |
| 19 | A1(1)/A2 38.1/7.8 | GTS 54.1 | C1/C3 17.5/55.4 | D1/D2 4.2/0.3 | E1/E2/E3 89.0/32.8/108.0 | - |

[0205] [表2]

[0206] 表2

[0207]

| 涂覆剂 | A成分 质量份 | B成分 质量份 | C成分 质量份 | D成分 质量份 | E成分 质量份 | F成分 质量份 |
|-----|-----------------------|-------------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|------------|
| 20 | A1(4) 53.7 | GTS 46.3 | C1/C3 15.0/9.4 | D1 3.6 | E1/E2/E3 80.5/19.7/64.8 | F1 36.3 |
| 21 | A1(4) 53.7 | GTS/GDS/TEOS 30.8/10.5/5.0 | C1/C3 18.2/34.4 | D1 3.6 | E1/E2/E3 80.5/22.5/74.0 | - |
| 22 | A1(3)/A2 42.7/5.3 | GTS/GDS 46.3/5.7 | C1/C2 12.9/30.2 | D1 6.4 | E1/E2/E4 162.8/62.8/24.6 | - |
| 23 | A1(3)/A2 43.6/5.5 | GTS/BSE 43.1/7.8 | C2/C3 2.2/30.9 | D1 6.5 | E1/E2/E4 87.3/64.2/104.2 | - |
| 24 | A1(1)/A2 15.6/31.3 | GTS 53.1 | C1/C3 13.1/177.3 | D1/D2 4.1/0.3 | E1/E2/E3 36.4/8.3/27.4 | F1 42.8 |
| 25 | A1(1)/A2 5.2/41.7 | GTS 53.1 | C1/C3 13.0/236.3 | D1/D2 4.1/0.3 | E1/E2/E3 12.1/4.3/10.5 | F1 42.7 |

[0208] [表3]

[0209] 表3

| 涂覆剂 | A成分 质量份 | B成分 质量份 | C成分 质量份 | D成分 质量份 | E成分 质量份 | F成分 质量份 |
|-----------|----------------------|----------------------|--------------------|------------|-------------------------------------|------------|
| 26 | A1(1)/A2 33.8/6.9 | GTS 67.7 | C1/C3 15.5/49.1 | D1 3.8 | E1/E2/E3/E4 98.1/66.6/19.3/38.6 | - |
| 27 | A1(1)/A2 35.5/7.3 | GTS 71.1 | C1/C3 16.3/51.5 | D1 3.9 | E1/E2/E3/E4 103.0/49.9/20.3/40.5 | - |
| 28 | A1(1)/A2 35.5/7.3 | GTS 71.1 | C1/C3 16.3/51.5 | D1 3.9 | E1/E2/E3/E4 103.0/49.9/35.3/25.5 | - |
| 29 | A1(1)/A2 35.5/7.3 | GTS 71.1 | C1/C3 16.3/51.5 | D1 3.9 | E1/E2/E3/E4 103.0/49.9/10.3/50.5 | - |
| [0210] 30 | A1(1)/A2 33.8/6.9 | GTS/ATM 67.7/0.49 | C1/C3 15.5/49.1 | D1 3.8 | E1/E2/E3/E4 98.1/66.6/19.3/38.6 | - |
| 31 | A1(1)/A2 35.5/7.3 | GTS/ATM 71.1/0.52 | C1/C3 16.3/51.5 | D1 3.9 | E1/E2/E3/E4 103.0/49.9/20.3/40.5 | - |
| 32 | A1(1)/A2 35.5/7.3 | GTS/ATM 71.1/0.52 | C1/C3 16.3/51.5 | D1 3.9 | E1/E2/E3/E4 103.0/49.9/35.3/25.5 | - |
| 33 | A1(1)/A2 35.5/7.3 | GTS/ATM 71.1/0.52 | C1/C3 16.3/51.5 | D1 3.9 | E1/E2/E3/E4 103.0/49.9/10.3/50.5 | - |
| 34 | A1(1)/A2 33.8/6.9 | GTS/ATM 67.7/0.49 | C1/C3 15.5/49.1 | D1 3.8 | E1/E2/E3/E4 118.1/46.6/19.3/38.6 | - |
| 35 | A1(1)/A2 33.8/6.9 | GTS/ATM 67.7/0.49 | C1/C3 15.5/49.1 | D1 3.8 | E1/E2/E3/E4 78.1/85.9/19.3/38.6 | - |
| 36 | A1(1)/A2 35.5/7.3 | GTS/ATM 71.1/1.56 | C1/C3 16.3/51.5 | D1 3.9 | E1/E2/E3/E4 103.0/49.9/20.3/40.5 | - |

[0211] 实施例1

[0212] (硬涂膜的形成)

[0213] 使厚度为约2mm的光学基材(透镜基材)MRA浸渍于50℃的20质量%氢氧化钠水溶液中,用超声波清洗器进行5分钟碱蚀刻。碱蚀刻后,用自来水和50℃的蒸馏水依次清洗,去除多余的碱成分后,放置约10分钟直至成为室温。在该透镜基材上,以25℃、提拉速度15cm/分钟的速度浸渍涂布涂覆剂1。之后,在70℃的烘箱中进行15分钟预固化,然后以110℃进行3小时的固化,形成硬涂膜。得到的硬涂膜是厚度为约2μm、折射率为1.60的无色透明的膜。

[0214] (光学物品的评价结果)

[0215] 对于该光学物品(硬涂透镜),针对煮沸密合性、钢丝棉耐擦伤性、耐候密合性、黄色度进行了评价。其结果,如表4所示那样,为煮沸密合性:5小时以上、钢丝棉耐擦伤性:A、耐候密合性:240小时、黄色度:1.7。对于各评价,以下述的方法进行。

[0216] (煮沸密合性)

[0217] 将得到的光学物品(硬涂透镜)放入沸腾后的蒸馏水中,每隔1小时评价硬涂透镜的密合性。关于试验评价,针对进行试验前和试验每隔1小时的硬涂膜与透镜的密合性,依据JISD-0202、通过Cross cuttape试验进行。即,使用割刀,在硬涂膜面以约1mm间隔引入切口,形成100个网格。在其上,强力地粘附玻璃纸粘合带(Nichiban Co Ltd制Cellotape(注册商标)),接着,从表面向90°方向一次性剥离,剥离后,测定硬涂膜残留的网格。评价结果记载的是残留的网格低于90时的试验时间。例如,记作3小时的情况下,表示促进3小时后的Cross cuttape试验中残留的网格变得低于90。另外,将及时促进5小时残留的网格也为90以上的情况记作5小时以上。

[0218] (钢丝棉耐擦伤性)

[0219] 用钢丝棉(日本钢丝绒株式会社制Bonstar#0000号),边施加3kg的载荷边往复摩

擦光学物品表面(硬涂膜表面)10次,以目视评价划伤的程度。评价基准如下所述。

[0220] A:未带有划痕(通过目视未确认到划痕的情况)。

[0221] B:基本不带划痕(目视下有1条以上且低于5条的擦伤的情况)。

[0222] C:带极少划痕(目视下有5条以上且低于10条的擦伤的情况)。

[0223] D:带划痕(目视下有10条以上的擦伤的情况)。

[0224] E:产生硬涂膜的剥离。

[0225] (耐候密合性)

[0226] 用Q-LAB制QUV Accelerated Weathering Testers,在辐射强度为 $1.55\text{W}/\text{cm}^2$ (340nm)下将得到的光学物品(硬涂透镜)放置8小时(透镜表面温度约 60°C),之后在加湿下放置4小时(透镜表面温度约 60°C),每隔2个循环(共计24小时)对该试验进行评价,最大进行360小时试验。试验评价如下进行:针对试验前和每试验24小时的硬涂膜与透镜的密合性,依据JISD-0202,通过Cross cut tape试验进行。即,使用割刀,在硬涂膜面以约1mm间隔引入切口,形成100个网格。在其上,强力地粘附玻璃纸粘合带(Nichiban Co Ltd制Cellotape(注册商标)),接着,从表面向 90° 方向一次性剥离,剥离后,测定硬涂膜残留的网格。评价结果记载的是残留的网格低于90时的试验时间。例如,记作100小时的情况下,表示促进100小时后的Cross cuttape试验中残留的网格变得低于90。另外,将即使促进360小时残留的网格也为90以上的情况记作360小时。

[0227] (黄色度)

[0228] 用Suga Test Instruments Co.,Ltd.制SMColor computer(SM-T)求出得到的光学物品(硬涂透镜)的黄色度(YI)。

[0229] 将以上的结果示于表4。

[0230] 实施例2~99

[0231] (硬涂膜的形成)

[0232] 使用由表1、表2和表3所示的组合物得到的涂覆剂和塑料透镜基材,利用与实施例1同样的方法,涂布涂覆剂,制作形成有硬涂膜的光学物品(硬涂透镜),进行其评价。将评价结果示于表4、表5和表6。

[0233] 需要说明的是,对于实施例80~99,对于BC4.0、加入度2.50的双焦点透镜也进行涂覆,还实施从下半片部分滴液等外观评价。评价基准如以下所述。

[0234] (外观评价基准)

[0235] A:无来自下半片的滴液,或产生了低于0.5mm的滴液。

[0236] B:来自下半片的滴液产生了0.5mm以上且1.0mm以下。

[0237] C:来自镜片的滴液超过1.0mm。

[0238] [表4]

[0239] 表4

[0240]

| 实施例 | 涂覆剂 | 透镜基材 | 煮沸密合性 | 耐擦伤性 | 耐候密合性 | YI |
|-----|-----|------|-------|------|-------|-----|
| 1 | 1 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 2 | 2 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.6 |
| 3 | 3 | MRA | 5小时以上 | C | 240小时 | 1.6 |
| 4 | 4 | MRA | 5小时以上 | C | 240小时 | 1.6 |

| | | | | | | |
|----|----|-----|-------|---|-------|-----|
| 5 | 5 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 6 | 6 | MRA | 5小时以上 | B | 240小时 | 1.6 |
| 7 | 7 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.6 |
| 8 | 8 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.6 |
| 9 | 9 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.6 |
| 10 | 10 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 11 | 11 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 12 | 12 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.9 |
| 13 | 13 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.0 |
| 14 | 14 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.2 |
| 15 | 15 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 16 | 16 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 17 | 17 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 18 | 18 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 19 | 19 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 20 | 1 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 21 | 2 | MRB | 5小时以上 | A | 168小时 | 1.6 |
| 22 | 3 | MRB | 5小时以上 | C | 144小时 | 1.6 |
| 23 | 4 | MRB | 5小时以上 | C | 192小时 | 1.7 |
| 24 | 5 | MRB | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.8 |
| 25 | 6 | MRB | 5小时以上 | B | 216小时 | 1.7 |
| 26 | 7 | MRB | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.7 |
| 27 | 8 | MRB | 5小时以上 | A | 120小时 | 1.6 |
| 28 | 9 | MRB | 5小时以上 | A | 192小时 | 1.6 |
| 29 | 10 | MRB | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.7 |
| 30 | 11 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 31 | 12 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.9 |
| 32 | 13 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.0 |
| 33 | 14 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.1 |
| 34 | 15 | MRB | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.6 |
| 35 | 16 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 36 | 17 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 37 | 18 | MRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 38 | 19 | MRB | 5小时以上 | A | 192小时 | 1.7 |

[0241] [表5]

[0242] 表5

[0243]

| 实施例 | 涂覆剂 | 透镜基材 | 煮沸密合性 | 耐擦伤性 | 耐候密合性 | YI |
|-----|-----|------|-------|------|-------|-----|
| 39 | 1 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.4 |
| 40 | 2 | MRC | 5小时以上 | A | 192小时 | 2.3 |

| | | | | | | |
|----|----|-----|-------|---|-------|-----|
| 41 | 3 | MRC | 5小时以上 | C | 144小时 | 2.3 |
| 42 | 4 | MRC | 5小时以上 | C | 192小时 | 2.3 |
| 43 | 5 | MRC | 5小时以上 | A | 216小时 | 2.4 |
| 44 | 6 | MRC | 5小时以上 | B | 216小时 | 2.3 |
| 45 | 7 | MRC | 5小时以上 | A | 216小时 | 2.3 |
| 46 | 8 | MRC | 5小时以上 | A | 120小时 | 2.3 |
| 47 | 9 | MRC | 5小时以上 | A | 192小时 | 2.3 |
| 48 | 10 | MRC | 5小时以上 | A | 216小时 | 2.4 |
| 49 | 11 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.5 |
| 50 | 12 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.6 |
| 51 | 13 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.7 |
| 52 | 14 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.9 |
| 53 | 15 | MRC | 5小时以上 | A | 216小时 | 2.3 |
| 54 | 16 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.5 |
| 55 | 17 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.4 |
| 56 | 18 | MRC | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.4 |
| 57 | 19 | MRC | 5小时以上 | A | 192小时 | 2.4 |
| 58 | 1 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 59 | 2 | TRA | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.7 |
| 60 | 3 | TRA | 5小时以上 | C | 216小时 | 1.7 |
| 61 | 4 | TRA | 5小时以上 | C | 216小时 | 1.7 |
| 62 | 5 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 63 | 6 | TRA | 5小时以上 | B | 216小时 | 1.7 |
| 64 | 7 | TRA | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.7 |
| 65 | 8 | TRA | 5小时以上 | A | 144小时 | 1.7 |
| 66 | 9 | TRA | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.7 |
| 67 | 10 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 68 | 11 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.9 |
| 69 | 12 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 2 |
| 70 | 13 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.1 |
| 71 | 14 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.3 |
| 72 | 15 | TRA | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.8 |
| 73 | 16 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.9 |
| 74 | 17 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 75 | 18 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 76 | 19 | TRA | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.8 |
| 77 | 1 | CR | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.9 |
| 78 | 1 | TRB | 5小时以上 | A | 240小时 | 2.0 |
| 79 | 1 | PC1 | 5小时以上 | A | 168小时 | 2.2 |

[0244] [表6]

[0245] 表6

[0246]

| 实施例 | 涂覆剂 | 透镜基材 | 煮沸密合性 | 耐擦伤性 | 耐候密合性 | YI | 外观 |
|-----|-----|------|-------|------|-------|-----|----|
| 80 | 26 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 | A |
| 81 | 27 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 | B |
| 82 | 28 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 | C |
| 83 | 29 | MRA | 5小时以上 | A | 196小时 | 1.7 | B |
| 84 | 30 | MRA | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.7 | A |
| 85 | 31 | MRA | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.7 | B |
| 86 | 32 | MRA | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.7 | C |
| 87 | 33 | MRA | 5小时以上 | A | 288小时 | 1.7 | B |
| 88 | 34 | MRA | 5小时以上 | A | 288小时 | 1.7 | A |
| 89 | 35 | MRA | 5小时以上 | A | 288小时 | 1.7 | A |
| 90 | 36 | MRA | 5小时以上 | B | 360小时 | 1.7 | A |
| 91 | 30 | MRB | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.7 | A |
| 92 | 30 | MRC | 5小时以上 | A | 360小时 | 2.4 | A |
| 93 | 30 | TRA | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.9 | A |
| 94 | 30 | TRB | 5小时以上 | A | 360小时 | 2.0 | A |
| 95 | 30 | TRC | 5小时以上 | A | 120小时 | 2.1 | A |
| 96 | 30 | TRD | 5小时以上 | A | 120小时 | 2.1 | A |
| 97 | 30 | TRE | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.8 | A |
| 98 | 30 | CR | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.9 | A |
| 99 | 30 | PC1 | 5小时以上 | A | 360小时 | 2.2 | A |

[0247] 实施例100~123

[0248] 进而,对于由表1或表3所示的组合物得到的涂覆剂2、4、5、17、18和30,通过下述所示的方法,以15℃保存8周,与上述同样地评价之后的物性。将评价结果示于表7。

[0249] (保存稳定性)

[0250] 制备涂覆剂(涂覆组合物)后,以15℃保存8周,然后使用各涂覆剂(涂覆组合物)分别通过与上述同样的方法形成硬涂膜,评价了得到的硬涂膜的煮沸密合性、钢丝棉耐擦伤性、耐候密合性、黄色度。

[0251] [表7]

[0252] 表7

| 实施例 | 涂覆剂 | 透镜 基材 | 以15°C保存8周 | | | |
|------------|-----|----------|-----------|------|-------|-----|
| | | | 煮沸密合性 | 耐擦伤性 | 耐候密合性 | YI |
| 100 | 2 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.6 |
| 101 | 4 | MRA | 5小时以上 | C | 240小时 | 1.6 |
| 102 | 5 | MRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.7 |
| 103 | 17 | MRA | 5小时以上 | C | 216小时 | 1.7 |
| 104 | 18 | MRA | 5小时以上 | D | 192小时 | 1.7 |
| 105 | 30 | MRA | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.6 |
| 106 | 2 | MRB | 5小时以上 | A | 168小时 | 1.7 |
| 107 | 4 | MRB | 5小时以上 | C | 192小时 | 1.8 |
| 108 | 5 | MRB | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.7 |
| 109 | 17 | MRB | 5小时以上 | C | 144小时 | 1.9 |
| [0253] 110 | 18 | MRB | 5小时以上 | D | 120小时 | 1.8 |
| 111 | 30 | MRB | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.6 |
| 112 | 2 | MRC | 5小时以上 | A | 192小时 | 2.3 |
| 113 | 4 | MRC | 5小时以上 | C | 192小时 | 2.3 |
| 114 | 5 | MRC | 5小时以上 | A | 216小时 | 2.4 |
| 115 | 17 | MRC | 5小时以上 | C | 168小时 | 2.4 |
| 116 | 18 | MRC | 5小时以上 | D | 144小时 | 2.4 |
| 117 | 30 | MRC | 5小时以上 | A | 360小时 | 2.4 |
| 118 | 2 | TRA | 5小时以上 | A | 216小时 | 1.7 |
| 119 | 4 | TRA | 5小时以上 | C | 216小时 | 1.7 |
| 120 | 5 | TRA | 5小时以上 | A | 240小时 | 1.8 |
| 121 | 17 | TRA | 5小时以上 | C | 192小时 | 1.8 |
| 122 | 18 | TRA | 5小时以上 | D | 168小时 | 1.8 |
| 123 | 30 | TRA | 5小时以上 | A | 360小时 | 1.9 |

[0254] 比较例1~7

[0255] 使用表2所示的组合物的涂覆剂20~25和表8所示的塑料透镜基材,利用与实施例1同样的方法制作涂布有涂覆剂的塑料透镜基材,进行其评价。将评价结果示于表8。

[0256] [表8]

[0257] 表8

| 比较例 | 涂覆剂 | 透镜 基材 | 煮沸密合性 | 耐擦伤性 | 耐候密合性 | YI |
|----------|-----|----------|-------|------|-------|-----|
| 1 | 20 | MRB | 5小时以上 | A | 72小时 | 1.7 |
| 2 | 21 | MRB | 5小时以上 | A | 72小时 | 1.7 |
| [0258] 3 | 22 | MRB | 5小时以上 | A | 96小时 | 1.7 |
| 4 | 23 | MRB | 5小时以上 | A | 96小时 | 1.7 |
| 5 | 24 | MRB | 5小时以上 | B | 240小时 | 2.8 |
| 6 | 25 | MRB | 5小时以上 | C | 240小时 | 3.2 |
| 7 | 24 | MRC | 5小时以上 | B | 240小时 | 3.4 |

[0259] 由前述实施例表明那样,通过配混本发明的无机氧化物微粒(A)、含水解性基团的有机硅化合物(B)、水或酸水溶液(C)、固化催化剂(D)、有机溶剂(E)、和芳香族醇(F),从而可以形成煮沸密合性、耐擦伤性和耐候密合性优异的硬涂膜。另外,关于保存稳定性,仅使

用反应性有机硅化合物作为(B)成分者特别良好,以15℃保存8周后,煮沸密合性、耐擦伤性、和耐候密合性也与制备涂覆剂的初始时期相同。

[0260] 另一方面,比较例1~4脱离了适宜的组成,因此,无法得到充分的耐候密合性。另外,比较例5~7中,超过适合的范围地含有氧化铈微粒,因此,无法得到满意的黄色度。

[0261] 实施例124

[0262] 使中心厚度为约6.1mm、牙厚为约1.1mm的直径65mm的带+6.00度的光学基材(透镜基材)MRA浸渍于50℃的20质量%氢氧化钠水溶液,用超声波清洗器进行5分钟碱蚀刻。碱蚀刻后,用自来水和50℃的蒸馏水依次清洗,去除多余的碱成分后,放置约10分钟直至成为室温。对于该透镜基材,使用图1那样从透镜固定位置观察使比透镜中心更靠上部的2处位置的固定向浸渍液面下方延伸的(从透镜正面观察为八字的状态的)固定夹具,以25℃、提拉速度15cm/分钟的速度浸渍涂覆剂30(粘度:3.8mPa·s(25℃))。需要说明的是,浸渍时供给的干净的空气的风速为0.1m/秒。之后,在70℃的烘箱中进行15分钟预固化,然后以110℃进行3小时的固化,形成硬涂膜。

[0263] (硬涂膜的评价结果)

[0264] 对于该硬涂膜,以目视评价光学基材与固定夹具的固定位置的外观。外观评价为A。需要说明的是,评价基准如下所述。

[0265] A:光学基材与固定夹具接触的3处位置中,在比透镜中心更靠上部的2处位置处,外观不良的部位的长度低于0.5mm的情况。

[0266] B:光学基材与固定夹具接触的3处位置中,在比透镜中心更靠上部的2处位置处,外观不良的部位的长度为0.5mm以上且低于1.0mm的情况。

[0267] C:光学基材与固定夹具接触的3处中位置中,在比透镜中心更靠上部的2处位置处,外观不良的部位的长度为1.0mm以上且低于2.0mm的情况。

[0268] D:光学基材与固定夹具接触的3处位置中,在比透镜中心更靠上部的2处位置处,外观不良的部位的长度为2.0mm以上的情况。

[0269] 实施例125

[0270] 使用图2那样从透镜固定位置观察使比透镜中心更靠上方的2处位置的固定向浸渍液面上方延伸的(从透镜正面观察为倒八字的状态的)固定夹具,除此之外,与实施例124同样地形成硬涂膜。外观评价为B。

[0271] 实施例126

[0272] 实施例124中,使浸渍时供给的干净的空气的风速为0.5m/秒,除此之外,与实施例124同样地形成硬涂膜。外观评价为A。

[0273] 实施例127

[0274] 实施例125中,使浸渍时供给的干净的空气的风速为0.5m/秒,除此之外,与实施例125同样地形成硬涂膜。外观评价为C。

[0275] 附图标记说明

[0276] 1:透镜

[0277] 2:透镜用固定夹具

[0278] 3:基于透镜用固定夹具的透镜下端固定位置

[0279] 4:透镜用固定夹具的固定臂

[0280] 5:基于透镜用固定夹具的透镜上部固定位置

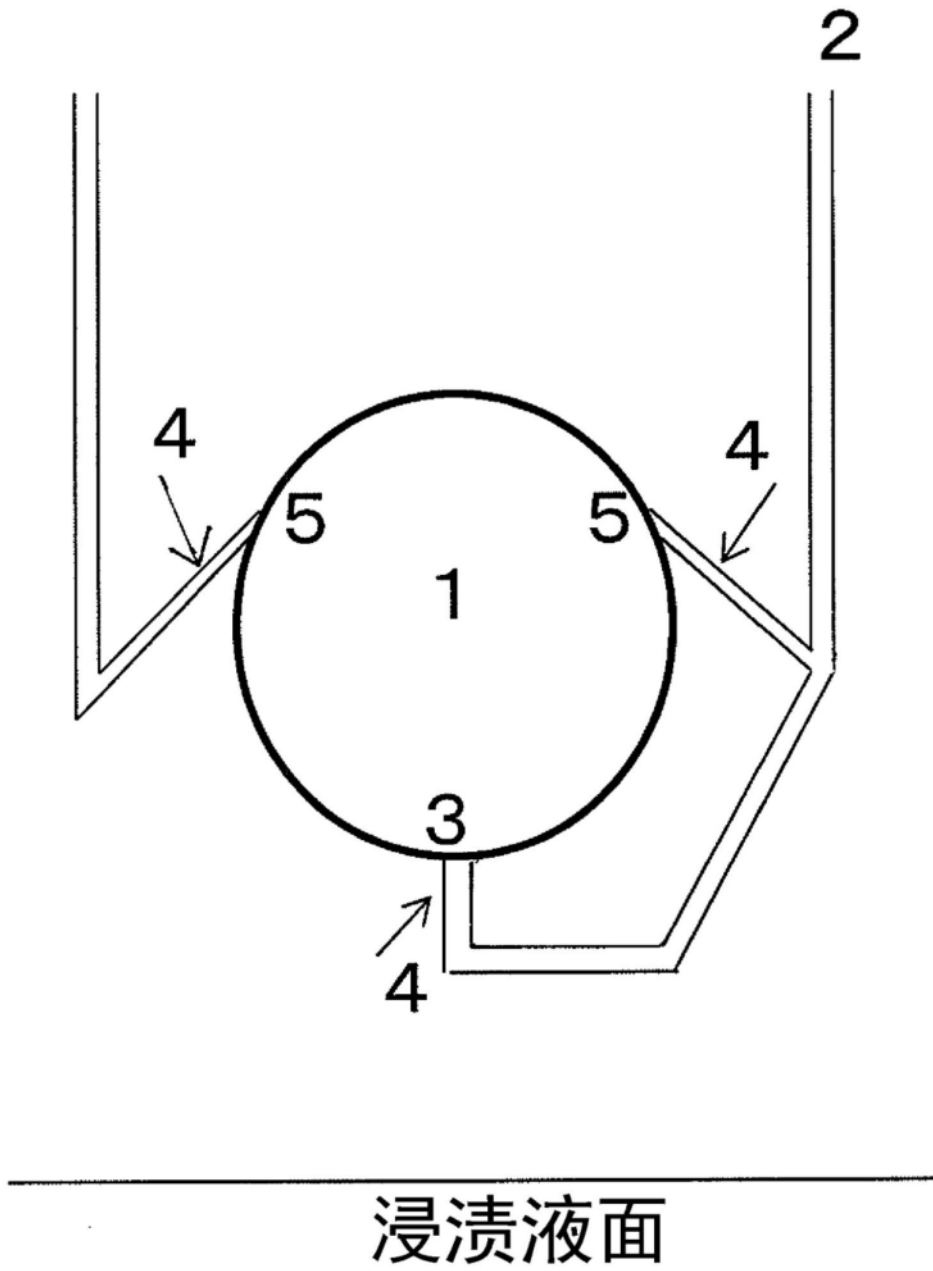


图1

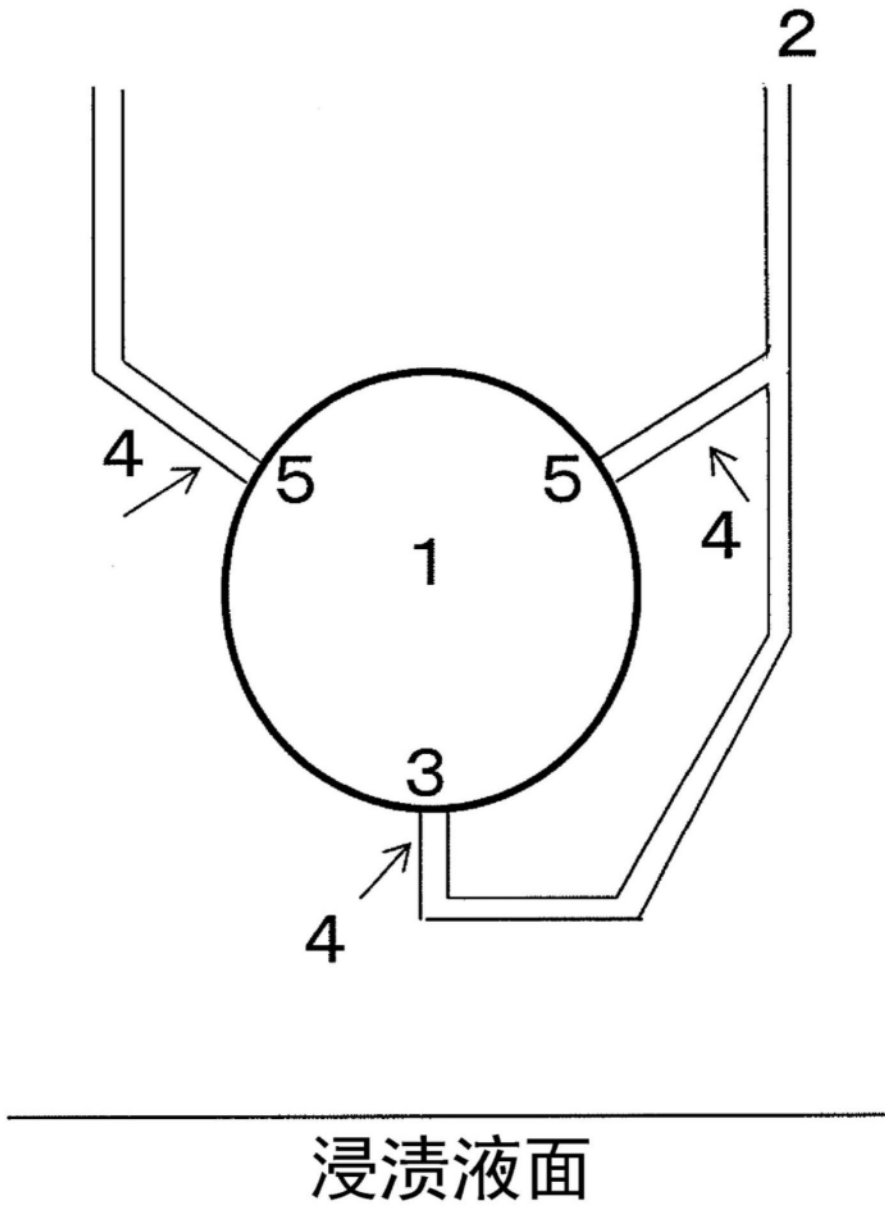


图2