[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
B32B 3/26
B32B 17/06

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98804014.X

[43]公开日 2000年6月7日

[11]公开号 CN 1255889A

[22]申请日 1998.3.30 [21]申请号 98804014.X
[30]优先权
[32]1997.4.10 [33]FR [31]97/04392
[32]1997.7.28 [33]US [31]60/053,986
[86]国际申请 PCT/US98/06234 1998.3.30
[87]国际公布 WO98/45113 英 1998.10.15
[85]进入国家阶段日期 1999.10.9
[71]申请人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州
[72]发明人 G·古斯曼
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书4页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 具有减反射涂层的光学制品、相应涂层材料和涂覆方法

[57]摘要

本发明涉及一种光学制品，它包含一块无机基材和位于所述无机基材的至少一个表面上的一层减反射涂层，其特征是所述无机基材的折射率为1.5—1.9，所述减反射涂层是单层的纳米孔/纳米晶粒结构的涂层，是由一种溶胶—凝胶膜进行热处理而得到的，所述溶胶—凝胶膜包含强互连的无机聚合物，它也与无机颗粒相连；所述聚合物形成三维网络，其通式为M－OH/M－O－M，式中M表示金属或准金属，较好的是选自硅、铝、锆、钛及其混合物。本发明还涉及一种作为所述减反射涂层的前体的溶胶—凝胶材料，以及得到所述光学制品的涂覆方法。所述器件较好的是眼用透镜。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种光学制品，它包含一块无机基材和位于所述无机基材的至少一个表面上的一层减反射涂层，其特征在于所述无机基材的折射率在 1.5-1.9 之间，所述减反射涂层是单层的纳米孔/纳米晶粒结构的涂层，该涂层是由一种溶胶-凝胶膜进行热处理而得到的，所述溶胶-凝胶膜包含强互连的无机聚合物，它也与无机颗粒相连，所述聚合物形成三维网络，其通式为 M-OH/M-O-M，式中 M 表示金属或准金属，较好的是选自硅、铝、锆、钛及其混合物。

2. 如权利要求 1 所述的光学制品，其特征在于所述无机基材是玻璃光学元件，较好的包括眼用透镜。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的光学制品，其特征在于所述网络的通式为 Si-OH/Si-O-Si 。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的光学制品，其特征在于所述溶胶-凝胶膜是由含二氧化硅、氧化铝、氧化锆和/或氧化钛的胶粒的溶液得到的，所述胶粒中的金属和/或准金属与所加入的金属和/或准金属总量的摩尔比低于 50%，但至少为 10%。

5. 一种制备前述权利要求中任一项所述光学制品的方法，其特征在于所述方法包括:

- 将金属或准金属 M 的至少一种醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐溶解在一种有机溶剂中;

- 加入大量的无机酸催化剂使所述醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐在溶液中水解和聚合，以形成强互连的无机聚合物的无机三维网络；所述网络被所述有机溶剂溶剂化，具有通式 M-OH/M-O-M，并含有与所述聚合物相连的无机颗粒;

- 向折射率在 1.5-1.9 之间的无机基材的至少一个表面上施涂一单层所述经水解和聚合的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的溶胶-凝胶，和

- 对经如此涂覆的基材进行热处理，形成纳米孔/纳米晶粒结构的减反射涂层；所述热处理是在一个预加热至处理温度的设备中进行的。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于它包括将化学式为 R_nSiX_{4-n} 的烷基烷氧基硅烷溶解在一种有机溶剂中，式中 R 表示烷基，X 表示烷氧基，n 是 0 至 3 的整数，包括 0 和 3，或者将化学式为 $M(X)_n$ 的金属醇盐溶解在一种有机溶剂中，式中 M 是一种选自铝、锆和钛的金属，X 是烷氧基，n 是一个对应于 M 的化合价的整数。

7. 如权利要求 5 或 6 所述的方法，其特征在于所述方法包括加入无机酸催化剂的水溶液对醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐进行水解，所述无机酸催化剂如盐酸，所述水溶液的用量是使得催化剂对金属或准金属的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的摩尔比大于 0.5 但小于 1 。

8. 如权利要求 5-7 中任一项所述的方法，其特征在于所述方法包括通过向醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐溶液中加入使 pH 值为 3-4 的用量的催化剂而引发水解，此后将 pH 值降至低于 1 以使一种或多种氧化物胶粒就地与经聚合的基体相连。

9. 如权利要求 5-8 中任一项所述的方法，其特征在于所述方法还包括对所述经水解和聚合的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐进行时效，较好的是在 40-80 ℃的温度下时效 15-90 天。

10. 如权利要求 5-9 中任一项所述的方法，其特征在于对经涂覆基材的热处理是在 200-600 ℃的温度范围内进行的，时间-温度循环是呈反向变化的循环，较好的是于 250 ℃为 30 分钟至 2 小时，于 450 ℃为 5-30 分钟。

11. 一种溶胶-凝胶材料，它特别适合于在折射率为 1.5-1.9 的无机基材上形成一层减反射涂层，其特征在于该材料包含金属或准金属 M 的至少一种醇盐、一种乙酰丙酮化物或一种乙酸盐在有机溶剂中的溶液，所述金属或准金属 M 较好的是选自硅、铝、锆或钛，用无机酸催化剂，较好是包含盐酸的催化剂进行水解和聚合，以形成强互连的无机聚合物的无机三维网络；所述网络被所述有机溶剂溶剂化，具有通式 M-OH/M-O-M，并含有与所述聚合物相连的无机颗粒。

12. 如权利要求 11 所述的溶胶-凝胶材料，其特征在于所述金属醇盐的化学式为 $M(X)_n$，式中 M 是一种选自铝、锆和钛的金属，X 是烷氧基，n 是一个对应于 M 的化合价的整数，或者包含化学式为 R_nSiX_{4-n} 的烷基烷氧基硅烷，式中 R 表示烷基，X 表示烷氧基，n 是 0 至 3 的整数，包括 0 和 3 。

13. 如权利要求 12 所述的溶胶-凝胶材料，其特征在于所述材料含有二氧化硅、氧化铝、氧化锆和/或氧化钛的胶粒；所述胶粒中的金属和/或准金属与所加入的金属和/或准金属总量的摩尔比较好的是至少为 10%，但保持低于 50%。

说　明　书

具有减反射涂层的光学制品、相应的涂层材料和涂覆方法

本发明涉及一种包含具有减反射涂层的透明无机基材(其折射率为 1.5-1.9)的光学制品，便于制备所述涂层的溶胶-凝胶材料，以及所述制品的制备方法。本发明的减反射涂层在机械和化学耐久性方面尤其有效。

在光学系统中，由于透射光学元件表面的背反射损失了大量的光强度。这些损失可能发生在例如眼用透镜以及车用和建筑用窗户的场合。在含有多个光学元件的光学系统中这些损失尤其严重，因为损失是累积的。光反射还会干扰显示器屏幕(如电视屏幕)上的图象，从而产生问题。

人们已经提出了多种减反射涂层方法来解决这一问题。这些方法包括使透射元件表面的折射率相对于该元件的折射率有所改变。解决这一问题的常规途径是施涂一层透明涂层，该涂层的折射率等于被涂覆元件折射率的平方根。这是基于下述原理：对于一给定波长的光线，如果该光线所穿过的涂层厚度是该光线波长的四分之一，那么该光线的反射将降至零。

常用于制备减反射膜或涂层的方法是在光透射元件(如仪器玻璃元件或眼镜片)的表面上真空淀积一层材料膜。已经提出的另一种技术包括从玻璃表面浸提掉二氧化硅以外的成分，在制品表面上得到一层二氧化硅层。这些方法需要特殊的材料和设备，较难加以控制，并且费时。

有人为了在可见光光谱区拓宽该效果，施涂了多层具有不同的有效折射率的涂层。还有人提出在一层涂层中采用折射率梯度以用于特殊用途。这可以通过以受控方式变化施涂条件来完成。

欧洲专利申请 EP-A-514 773 参考了美国专利 US-A-4,830,879，揭示了一种方法，其中使醇盐与水反应形成具有不同胶粒尺寸的溶胶-凝胶溶液。依次地将胶粒尺寸递增的这些溶液的层施涂到例如 CRT 面上并干燥。这样能够得到逐渐增大的晶粒尺寸和孔隙尺寸，从而使密度和折射率从基材表面向外逐渐降低。

以上引用的欧洲专利申请提出了对所述美国专利中方法的改进，按照该改进方法所产生的涂层是闭合(非多孔性)的涂层，其中凝胶的交联程度向外逐渐增加。这使得胶粒中晶粒尺寸减少，导致折射率下降。人们提出了各种在凝胶形成过程中改变反应条件的方法，包括：(1) 在凝胶形成过程中升高温度，(2) 逐渐升高所施涂材料的酸度，(3)逐渐降低所施涂材料中醇盐的浓度，以及(4) 使用水解

程度逐渐增大的醇盐。

这些方法，如 EP-A-514 973 和美国专利 US-A-4,830,879 中所述方法，需要精密的仪器，且再现性差。

本发明的一个目的是提供一种包括具有单层减反射涂层的透明无机基材(mineral substrate)的光学制品。本发明还有一个目的是提供一种较简单、便宜且迅速的方法，尤其是溶胶-凝胶类方法，用于在所述基材上制备所述减反射涂层，该涂层是化学和机械耐久性的，与折射率在 1.5-1.9 范围内的基材相容。本发明还提供便于制备所述涂层的溶胶-凝胶材料。

因此，本发明的第一个目的是一种光学制品，它包含一块无机基材和在所述无机基材的至少一个表面上的一层减反射涂层。该光学制品的特征是所述无机基材的折射率在 1.5-1.9 之间，所述减反射涂层是单层的纳米孔/纳米晶粒结构(nanoporous/nanograin structured)的涂层，是由一种溶胶-凝胶膜进行热处理而得到的，所述溶胶-凝胶膜包含强互连的无机聚合物，它也与无机颗粒相连；所述聚合物形成三维网络，其通式为 M-OH/M-O-M，式中 M 表示金属或准金属(metalloid)，较好的是选自硅、铝、锆、钛及其混合物。所述颗粒是 M 的氧化物。

本发明的第二个目的涉及该制品的制备方法，更具体的是如下方法，它包括:

- 将金属或准金属 M 的至少一种醇盐、一种乙酰丙酮化物或一种乙酸盐溶解在一种有机溶剂中;

- 加入大量的无机酸催化剂使所述醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐在溶液中水解和聚合，以形成强互连的无机聚合物的无机三维网络；所述网络被所述有机溶剂溶剂化，具有通式 M-OH/M-O-M，并含有与所述聚合物相连的无机颗粒;

- 向折射率在 1.5-1.9 之间的无机基材的至少一个表面上施涂一单层所述经水解和聚合的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的溶胶-凝胶，和

- 对经如此涂覆的基材进行热处理，形成纳米孔/纳米晶粒结构的减反射涂层；所述热处理是在一个预加热至处理温度的设备中进行的。

最后，本发明还涉及一种溶胶-凝胶材料，它特别适合于在折射率为 1.5-1.9 的无机基材上形成一层具有如上特征的减反射涂层。所述溶胶-凝胶材料包含金属或准金属 M 的至少一种醇盐、一种乙酰丙酮化物或一种乙酸盐在一种有机溶剂中的溶液，所述金属或准金属 M 较好的是选自硅、铝、锆或钛，用一种无机酸催化剂(较好的包含盐酸)进行水解和聚合，以形成强互连的无机聚合物的无机三维网络；所述网络被所述有机溶剂溶剂化，具有通式 M-OH/M-O-M，并含有无机颗

粒(一种或多种 M 的氧化物)与所述聚合物相连。

现在详细说明本发明的每一个上述目的。

本发明的光学制品包含在一块透明的无机基材上的新颖的减反射涂层(如上述类型的一单层涂膜)。所述无机基材可以是无机或有机玻璃的光学元件，更具体的可包括眼用透镜。为了说明本发明，这一具体的用途是很容易被提到的，但是本发明的使用范围显然要宽得多：它包括任何形式的透射光线的元件，以及图象显示设备。

本发明的涂层是一种减反射涂层，它与折射率在 1.5-1.9 之间的基材相容。此外，该减反射涂层具有良好的化学和机械耐久性(抗磨蚀和抗划痕)。该涂层的制备方法容易进行，耗时短，通常花费 1 小时数量级的时间。

本发明的所述涂层较好的是以通式为 Si-OH/Si-O-Si 的三维网络为基，它含有二氧化硅胶粒。换句话说，当 M = Si (准金属)时，能非常好地实现本发明的第一个目的。按照如上所述其它有利的变化，M 还可以是 Al 、 Zr 、 Ti (金属)。完全不排除网络中有多个 M 的情况。

溶胶-凝胶膜(经过热处理固结成减反射涂层并固定在基材上)较好的是由含二氧化硅、氧化铝、氧化锆(zircon)和/或氧化钛的胶粒的溶液得到的，所述胶粒中的金属和/或准金属与所加入金属和/或准金属总量的摩尔比低于 50%，但至少为 10%。

本发明光学制品的涂层厚度通常低于 150 纳米。实际上所述厚度通常在 70-150 纳米的范围内。较好的约为 90 纳米。

本发明的涂层是在如上指出的合适的基材上形成的。所述方法易于实施，无需大量投资，成本低。所述方法基本上包括制备溶胶-凝胶型的涂覆溶液，通过浸涂、旋转涂覆或任何其它已知的淀积方法淀积一单层涂层，对所述单层涂层进行热处理形成所述减反射涂层。该热处理使得预先经过高交联度聚合反应的溶胶-凝胶材料转变成纳米级孔/晶粒结构的涂层；即一种具有追求的减反射特性的涂层。所述材料(溶胶-凝胶型溶液)实际上构成了所述预期涂层的前体。

所述材料是将金属或准金属 M 的至少一种醇盐、一种乙酰丙酮化物或一种乙酸盐溶解在可相容的有机溶剂(例如醇，如乙醇)中得到的。

所述醇盐较好的是具有通式 $M(X)_n$，式中 M 是金属或准金属，选自铝、硅、锆和钛， X 是烷氧基， n 是一个对应于 M 的化合价的整数。当 M = Si 时，通常可引入化学式为 R_nSiX_{4-n} 的烷基烷氧基硅烷，其中 R 表示烷基、 X 表示烷氧基，n 表示 0 至 3 的整数，包括 0 和 3 。

应理解，当 n = 0 时，$R_nSiX_{4-n} = SiX_4$。在本发明范围内，将 Si((C_1-C_4)烷氧基)$_4$用作醇盐是最好的。

以上所用的术语烷基和烷氧基通常表示(C_1-C_5)烷基和(C_1-C_5)烷氧基，较好的是(C_1-C_3)烷基和(C_1-C_3)烷氧基。

同样，可用的乙酰丙酮化物和/或乙酸盐较好的是分别具有以下化学式:

$$M(CH_3COCHCOCH_3)_n \text{ 和 } M(CH_3COO)_n$$

其中，M = Si、Al、Zr 或 Ti，n 表示所述 M 的化合价。

金属或准金属(M)的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐(可选择地包含烷基烷氧基硅烷)可以通过加入含有大量无机酸催化剂的水溶液进行水解。较好的是，催化剂是强无机酸(如 HCl 或 HNO_3)的溶液，得以达到低于 2 的 pH 值，较好的是低于 1 的 pH 值。在该强酸介质中完成所有官能(尤其是烷氧基)的水解，得到长链的无机聚合物。其特征是加入了大量的所述酸催化剂。这一概念将在下文具体说明，但该说明决无限制作用。这在任何情况下都构成了本发明方法新颖性的特征。无机催化剂(如 HCl、HNO_3)与所加入的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的摩尔比较好的是大于 0.5，且保持小于 1。最好的摩尔比约为 0.8。应该注意到，在已有技术方法的水解中，从其上下文看来同一摩尔比值要低得多，通常远远低于 0.2。在下文具体说明的水解和时效(aging)的过程中，醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的溶液以高交联度进行聚合，在化学式为 M-OH/M-O-M 的经聚合的基体内就地形成氧化物的胶粒。这些无机胶粒与所述基体的三维网络牢固地连接。这些胶粒(如 SiO_2)与所加入的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐总量的摩尔比至少为 10%，但保持低于 50%。这可见于上文。对于所述方法，为了得到这样的结果：向醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的溶液中加入酸催化剂以引发水解，酸催化剂的加入量应能得到 3-4 的 pH 值(在此 pH 值时，形成一种或多种氧化物的胶粒)，然后将 pH 值降至低于 1 以使所述氧化物的胶粒与经聚合的基体就地连接(参见下文)。

此外，较好的是对经水解的溶液进行时效以在溶液中产生高度的聚合。较好的是时效 15-90 天，更好的是时效约 1 个月。在这段时效期间内，将溶液保持在 40-80 ℃，以 60 ℃为宜。如此得到强互连聚合物的三维聚合物网络(例如 Si-OH/Si-O-Si 类型含 SiO_2 胶粒的网络)，其形式为在过量加入的溶剂范围内的溶胶-凝胶型的材料。假设所加入的溶剂不足，就会得到刚性的凝胶。

使用浓度不超过 40 克/升的硅或其它氧化物制得的溶液可以于室温下保持稳定数月。较佳浓度为 30 克/升。可以使用浓度更高的溶液以引发聚合反应，但是

当粘度迅速增加时需要加入溶剂以阻止凝胶化。

向基材的至少一个表面上施涂一单层涂层以赋予其减反射性。较好的是用浸涂或旋转涂覆来进行这一施涂。在浸涂时，基材浸入溶液中一次，必须以恒定的速度均匀移动将其取出。这就避免了淀积涂层中厚度的不均匀性。当仅涂覆一个表面时旋转涂覆是较好的。对于显示屏，较好的是进行喷雾(喷涂)。

以上可以看出最终涂层的厚度通常在 70-150 纳米之间。在水解和时效过程中形成的无机胶粒的尺寸必须与这一厚度相容。由此可见，该厚度通常不超过 150 纳米，一般远远低于 150 纳米，较好的约为 50 纳米。例如，厚度约为 90 纳米的最终涂层可以具有 20 纳米的晶粒尺寸。

胶粒尺寸(particle size)是指悬浮在涂覆溶液中的胶粒。晶粒尺寸(grain size)是指热处理之后减反射膜中的晶粒结构。本发明中，胶粒尺寸与晶粒尺寸结构直接相关，因为在本发明特征的快速热处理期间，胶粒直接转化为晶粒。

涂有溶胶-凝胶型材料的无机基材最初均匀地进行干燥。干燥可以通过红外加热或烘箱干燥来进行．如此蒸去溶剂，然后将经干燥的制品放入预先加热的炉子中进行最终热处理，得到具有耐久性能的减反射膜。炉温在 200-600 ℃的范围内，较好约为 250-450 ℃。时间-温度循环呈反向变化。例如，在 250 ℃进行的热处理的时间为 30 分钟至 2 小时，而在 450 ℃进行的热处理的时间在 5-30 分钟的范围内。

然后，从热处理炉子中取出经涂覆制品，冷却至室温。通过热处理将涂层致密化为金属氧化物状态。然而，形成了小的残余的纳米孔隙度，它赋予涂层必需的低折射率。所述热处理还将所述涂层固定在所述基材上。例如，孔隙尺寸在 20 纳米的数量级，涂层厚度约为 90 纳米。

如上所述的本发明方法所用的溶胶-凝胶型材料构成了本发明的最后一个目的。

以下进一步描述所述材料和方法。

溶胶-凝胶(溶液)型材料能特别有效地用于折射率为 1.6-1.9 的基材．然而，它也可以稍微加以改变以用于折射率较低(1.5-1.6)的基材．这包括控制前体溶液的 pH 值以确保形成一部分胶粒并与一部分聚合物网络化学结合。该涂层的热处理对应于上述对经涂覆的较高折射率基材的热处理。这一处理得到纳米级的多孔状态以及来自溶液中胶体部分的纳米级颗粒．这一具体的实施方案构成本发明的一部分。

尽管制备溶胶-凝胶型材料的方法是连续进行的，但它也可以分两步进行。

第一个步骤是在 3-4 的 pH 值下引发醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的水解-缩合，形成原胶体溶液。在第二步中，将 pH 值降至小于 1，以此停止缩合并进行水解-聚合反应。结果，就地形成由在经聚合基体中的胶粒组成的溶液。

在溶胶-凝胶方法中，聚合反应和缩合反应不能分开，要同时进行。然而，根据本发明，通过变化 pH 值可以移动和控制溶胶-凝胶过程的动力学平衡。

本发明可以通过用大量酸催化剂水解适当的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐得到聚合的二氧化硅-胶体二氧化硅涂覆溶液。酸催化剂和硅《载体》的摩尔比大于 0.8，小于 1.5。在过量水的存在下进行水解。水与硅《载体》的摩尔比大于 4，小于 36，较好为 5 至 8 之间。

一般来说，本发明减反射涂层的颜色与其厚度有关。而且，可以通过调节涂层淀积的速度而容易地得到金色或蓝色 (淀积速度慢，得到金色；淀积速度快，颜色趋于蓝色)。

作为具体的实施方案，可以对 Corning 公司 Code D0035 型号的玻璃基材(其折射率为 1.7)按照本发明方法进行涂覆(参见实施例 1 和 2 以及附图 1)。在另一个实施方案中，对 Corning 公司 Code C0041TC 型号的另一种玻璃基材(其折射率为 1.6)进行涂覆(参见实施例 3 和附图 2)。

本发明经涂覆的制品通常进行不同的试验，即:

- 试验其抗污性，用唇膏或用墨水(例如使用毡头笔)涂画所述制品，然后用乙醇或丙酮清洗制品;

- 试验其耐化学性和抗粘性，将制品置于沸水中 3 小时和/或置于有机溶剂(醇和丙酮)中，以及受粘合胶带的作用。

通常未发现涂层变坏。

为了证明很强的耐划痕和磨蚀的性能，在两种不同的磨蚀试验中使经涂覆和未经涂覆的样品一同进行试验。在滚混试验中，将样品与磨料混合物加入滚混筒中，总共滚混 2 小时。每 30 分钟对经涂覆和未经涂覆的样品进行光透射测量。在第二个试验(称为 Taber 试验)中，将样品放在转台上，受到旋转磨轮的作用。在旋转 10、50 和 100 转以后光学测定每种经磨蚀样品的百分雾度(haze)。

一般来说，所得结果可与用商业透镜(包含用常规蒸发方法淀积的减反射涂层)得到的结果相比。特别要对实施例 1 至 3 的制品进行试验。

本领域技术人员会注意到的本发明的优点显示在附图 1 和 2 中。

图 1 是波长(单位为纳米)绘制在水平轴而透射百分率绘制在垂直轴的图。曲线 A 基于对未经涂覆的玻璃(D0035)的测量。曲线 B 基于对施涂了本发明涂层后

的玻璃的相同方式的测量(实施例 1)。

图 2 类似于图 1。它基于对在折射率为 1.6 的玻璃(C0041TC)上形成的膜的测量。图 2 中的曲线 C 基于对未涂覆玻璃的测量。曲线 D 基于对所述玻璃在施涂本发明涂层后以相同方式进行的测量(实施例 3)。

通过以下实施例更具体地说明本发明，这些实施例不起限制作用。

实施例 1

将 11.35 毫升的烷氧基甲硅烷 $Si(OCH_3)_4$ 与 33.3 毫升乙醇混合 10 分钟，得到均匀混合物。边进行磁力搅拌边加入 5.4 升含 HCl 的水，得到 HCl/SiO_2 的摩尔比为 0.8，加水过程持续 1 个小时。将所得溶液放入 60 ℃的烘箱内 3 周进行时效。可贮存该材料或者立刻将其用于涂覆。

清洗 Corning 公司的 D0035 玻璃基材(折射率为 1.7，厚度为 2 毫米)，通过浸渍在基材上由如上所述的涂覆溶液淀积膜。然后以约 8 厘米/分钟的速度从溶液中取出基材。接着将经涂覆的基材于 60 ℃用红外加热进行干燥。干燥后，将经涂覆的基材置于预先加热的温度约 450 ℃的烘箱中 20 分钟。然后，从烘箱取出该经涂覆基材，冷却至室温。

进行光透射试验以表征涂层的减反射特性，这样就可以比较经涂覆基材与未经涂覆基材的透光性能，如图 1 所示。

然后，对经如此涂覆的基材进行一系列标准试验以测定其化学和机械特性。在抗耐性试验中得到以下结果:

经沸水和胶粘带 3 小时试验: 没有表面变化(没有隆起、开裂或脱层);

对有机溶剂、醇和丙酮的抗耐性: 没有表面变化;

滚混试验，2 小时: 经涂覆玻璃的结果只比未经涂覆玻璃的结果好 5%;

对酸性 pH 值(pH=4.5)和碱性 pH 值(pH=8.8)的抗耐性: 没有表面变化;

对于磨蚀试验(Taber 试验): 经涂覆玻璃的结果只比未经涂覆玻璃的结果好 4-6%。

实施例 2

使用 127 毫升乙醇和 17 毫升烷氧基甲硅烷 $Si(OC_2H_5)_4$ 重复实施例 1 的方法。在经涂覆基材上进行相同的光学、化学和机械试验，得到基本相同的结果。

实施例 3

重复实施例 1 的方法，但有两点变化：所用基材是 Corning 公司的 C0041TC 玻璃，其折射率为 1.6，厚度为 2 毫米；对涂覆溶液时效 90 天。

进行相同的化学和机械试验，得到与实施例 1 基本相同的结果。经涂覆和未经涂覆的玻璃的光透射光谱如图 2 所示。

PCT19条修改

权 利 要 求 书

1. 一种光学制品，它包含一块无机基材和位于所述无机基材的至少一个表面上的一层减反射涂层，其特征在于所述无机基材的折射率在 1.5-1.9 之间，所述减反射涂层是单层的纳米孔/纳米晶粒结构的涂层，该涂层是由一种溶胶-凝胶膜进行热处理而得到的，所述溶胶-凝胶膜包含强互连的无机聚合物，它也与无机颗粒相连，所述聚合物形成三维网络，其通式为 M-OH/M-O-M，式中 M 表示金属或准金属，较好的是选自硅、铝、锆、钛及其混合物。

2. 如权利要求 1 所述的光学制品，其特征在于所述无机基材是玻璃光学元件，较好的包括眼用透镜。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的光学制品，其特征在于所述网络的通式为 Si-OH/Si-O-Si 。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的光学制品，其特征在于所述溶胶-凝胶膜是由含二氧化硅、氧化铝、氧化锆和/或氧化钛的胶粒的溶液得到的，所述胶粒中的金属和/或准金属与所加入的金属和/或准金属总量的摩尔比低于 50%，但至少为 10%。

5. 一种制备权利要求 1 或 2 所述光学制品的方法，其特征在于所述方法包括:

- 将金属或准金属 M 的至少一种醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐溶解在一种有机溶剂中;

- 加入大量的无机酸催化剂使所述醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐在溶液中水解和聚合，以形成强互连的无机聚合物的无机三维网络；所述网络被所述有机溶剂溶剂化，具有通式 M-OH/M-O-M，并含有与所述聚合物相连的无机颗粒;

- 向折射率在 1.5-1.9 之间的无机基材的至少一个表面上施涂一单层所述经水解和聚合的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的溶胶-凝胶，和

- 对经如此涂覆的基材进行热处理，形成纳米孔/纳米晶粒结构的减反射涂层；所述热处理是在一个预加热至处理温度的设备中进行的。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于它包括将化学式为 R_nSiX_{4-n} 的烷基烷氧基硅烷溶解在一种有机溶剂中，式中 R 表示烷基， X 表示烷氧基， n 是 0 至 3 的整数，包括 0 和 3，或者将化学式为 $M(X)_n$ 的金属醇盐溶解在一种有机溶剂中，式中 M 是一种选自铝、锆和钛的金属， X 是烷氧基， n 是一个对应于 M 的化合价的整数。

7. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述方法包括加入无机酸催化剂的水溶液对醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐进行水解，所述无机酸催化剂如盐酸，所述水溶液的用量是使得催化剂对金属或准金属的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐的摩尔比大于 0.5 但小于 1 。

8. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述方法包括通过向醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐溶液中加入使 pH 值为 3-4 的用量的催化剂而引发水解，此后将 pH 值降至低于 1 以使一种或多种氧化物胶粒就地与经聚合的基体相连。

9. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述方法还包括对所述经水解和聚合的醇盐、乙酰丙酮化物或乙酸盐进行时效，较好的是在 40-80 ℃的温度下时效 15-90 天。

10. 如权利要求 5 所述的方法，其特征在于对经涂覆基材的热处理是在 200-600 ℃的温度范围内进行的，时间-温度循环是呈反向变化的循环，较好的是于 250 ℃为 30 分钟至 2 小时，于 450 ℃为 5-30 分钟。

11. 一种溶胶-凝胶材料，它特别适合于在折射率为 1.5-1.9 的无机基材上形成一层减反射涂层，其特征在于该材料包含金属或准金属 M 的至少一种醇盐、一种乙酰丙酮化物或一种乙酸盐在有机溶剂中的溶液，所述金属或准金属 M 较好的是选自硅、铝、锆或钛，用无机酸催化剂，较好是包含盐酸的催化剂进行水解和聚合，以形成强互连的无机聚合物的无机三维网络；所述网络被所述有机溶剂溶剂化，具有通式 M-OH/M-O-M，并含有与所述聚合物相连的无机颗粒。

12. 如权利要求 11 所述的溶胶-凝胶材料，其特征在于所述金属醇盐的化学式为 $M(X)_n$，式中 M 是一种选自铝、锆和钛的金属，X 是烷氧基，n 是一个对应于 M 的化合价的整数，或者包含化学式为 R_nSiX_{4-n} 的烷基烷氧基硅烷，式中 R 表示烷基，X 表示烷氧基，n 是 0 至 3 的整数，包括 0 和 3 。

13. 如权利要求 12 所述的溶胶-凝胶材料，其特征在于所述材料含有二氧化硅、氧化铝、氧化锆和/或氧化钛的胶粒；所述胶粒中的金属和/或准金属与所加入的金属和/或准金属总量的摩尔比较好的是至少为 10%，但保持低于 50%。