



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101553743 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200780043519. 6

Y · 勒克莱尔

(22) 申请日 2007. 11. 22

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(30) 优先权数据

代理人 林柏楠 刘金辉

0655085 2006. 11. 23 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2009. 05. 22

G02B 1/10 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

G02B 1/04 (2006. 01)

PCT/FR2007/052383 2007. 11. 22

(56) 对比文件

(87) PCT申请的公布数据

WO 96/00403 A1, 1996. 01. 04,

W02008/062142 FR 2008. 05. 29

EP 0614957 B1, 1997. 09. 17,

(73) 专利权人 埃西勒国际通用光学公司

US 2002/0034630 A1, 2002. 03. 21,

地址 法国沙朗通

US 6489028 B1, 2002. 12. 03,

(72) 发明人 F · 贝里 - 德巴 C · 博韦

CN 1639588 A, 2005. 07. 13,

J-P · 卡诺 A · 库德拉

审查员 肖远

权利要求书 5 页 说明书 24 页

(54) 发明名称

n、m、n' 和 m' 是满足 n 和 n' = 1 或 2 且 n+m 和 n' +m' = 1 或 2 的整数。

包括双层耐刮和耐磨涂层的光学制品及其制造方法

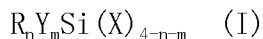
(57) 摘要

本发明涉及包括涂有耐磨和耐刮涂层的基材的光学制品,所述耐磨和耐刮涂层由彼此粘附的下层和上层组成,所述上层和下层是固化上层组合物层和固化下层组合物层,所述上层组合物包含至少一种通式 $R_n Y_m Si(X)_{4-n-m}$ 的有机硅烷,或其水解产物,和至少一种通式 $M(Z)_x$ 的化合物或其水解产物,以下比例小于 2.3 : R_s = 上层组合物中化合物 I 的理论干物质重量 / 上层组合物中化合物 II 的理论干物质重量。所述下层组合物包含至少一种通式 $R'_{n'} Y'_{m'} Si(X')_{4-n'-m'}$ 的有机硅烷或其水解产物和,任选地,至少一种通式 $M'(Z')_y$ 的化合物或其水解产物,以下比例大于 2.3 : R_i = 下层组合物中化合物 III 的理论干物质重量 / 下层组合物中化合物 IV 的理论干物质重量。在上述通式中, M 和 M' 是化合价 x 和 y 至少等于 4 的金属或准金属, R 和 R' 基团是经由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机基团, X、X'、Z 和 Z' 基团是可水解基团, Y 和 Y' 是经由碳原子与硅连接的一价有机基团,

1. 包括基材的光学制品,所述基材具有至少一个涂有耐磨和耐刮涂层的主表面,所述涂层从基材开始由互相粘附的下层和上层组成,上层是固化的上层组合物的层,下层是固化的下层组合物的层,

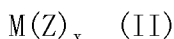
其中所述上层组合物包含:

- 至少一种以下通式的有机硅烷化合物,或其水解产物:



其中 R 基团相同或不同,是经由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机基团, X 基团相同或不同,是可水解基团, Y 是经由碳原子与硅连接的一价有机基团, n 和 m 是满足 $n = 1$ 或 2 且 $n+m = 1$ 或 2 的整数,和

- 至少一种以下通式的化合物,或其水解产物:

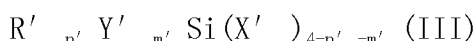


其中 M 表示金属或准金属, Z 基团相同或不同,是可水解基团,和 x 是金属或准金属 M 的化合价,等于或大于 4,以下比例 R_s 小于或等于 2.3,

$$R_s = \frac{\text{上层组合物中化合物 I 的理论干物质重量}}{\text{上层组合物中化合物 II 的理论干物质重量}}$$

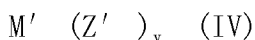
并且其中所述下层组合物包含:

- 至少一种以下通式的有机硅烷化合物,或其水解产物:



其中 R' 基团相同或不同,是经由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机基团, X' 基团相同或不同,是可水解基团, Y' 是经由碳原子与硅连接的一价有机基团, n' 和 m' 是满足 $n' = 1$ 或 2 且 $n' + m' = 1$ 或 2 的整数,和

- 任选地,至少一种以下通式的化合物,或其水解产物:



其中 M' 表示金属或准金属, Z' 基团相同或不同,是可水解基团,和 y 是金属或准金属 M' 的化合价,等于或大于 4,以下比例 R_i 大于 2.3,

$$R_i = \frac{\text{下层组合物中化合物 III 的理论干物质重量}}{\text{下层组合物中化合物 IV 的理论干物质重量}}。$$

2. 根据权利要求 1 的制品,其中 x 是 4-6。

3. 根据权利要求 1 的制品,其中 y 是 4-6。

4. 根据权利要求 1 的制品,其中化合物 (II) 具有通式 $Si(Z)_4$,其中 Z 基团相同或不同,是可水解基团,和 / 或其中化合物 (IV) 具有通式 $Si(Z')_4$,其中 Z' 基团相同或不同,是可水解基团。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中 R_s 小于或等于 2.0,且大于或等于 0.85。

6. 根据权利要求 5 的制品,其中 R_s 小于或等于 1.5。

7. 根据权利要求 5 的制品,其中 R_s 小于或等于 1.25。

8. 根据权利要求 5 的制品,其中 R_s 小于或等于 1.1。

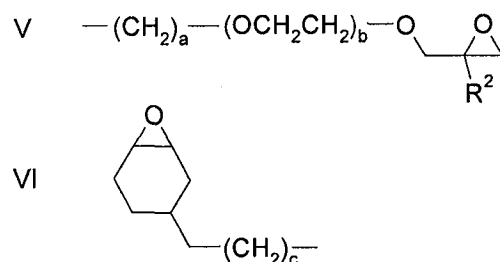
9. 根据权利要求 5 的制品,其中 R_s 大于或等于 0.9。

10. 根据权利要求 5 的制品,其中 R_s 大于或等于 0.95。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中 R_i 大于或等于 3.0。
12. 根据权利要求 11 的制品,其中 R_i 大于或等于 3.5。
13. 根据权利要求 11 的制品,其中 R_i 大于或等于 4.5。
14. 根据权利要求 11 的制品,其中 R_i 大于或等于 10。
15. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中化合物 I 的理论干物质重量占上层组合物干物质重量的 30-60%。
16. 根据权利要求 15 的制品,其中化合物 I 的理论干物质重量占上层组合物干物质重量的 40-55%。
17. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中化合物 III 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的多于 40%。
18. 根据权利要求 17 的制品,其中化合物 III 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的多于 50%。
19. 根据权利要求 17 的制品,其中化合物 III 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的多于 60%。
20. 根据权利要求 17 的制品,其中化合物 III 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的多于 65%。
21. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中化合物 IV 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的小于 30%。
22. 根据权利要求 21 的制品,其中化合物 IV 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的小于 25%。
23. 根据权利要求 21 的制品,其中化合物 IV 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的小于 20%。
24. 根据权利要求 21 的制品,其中化合物 IV 的理论干物质重量占下层组合物干物质重量的小于 10%。
25. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中耐磨和耐刮涂层的厚度为 1-15 μm 。
26. 根据权利要求 25 的制品,其中耐磨和耐刮涂层的厚度为 1-10 μm 。
27. 根据权利要求 25 的制品,其中耐磨和耐刮涂层的厚度为 2-8 μm 。
28. 根据权利要求 25 的制品,其中耐磨和耐刮涂层的厚度为 3-6 μm 。
29. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中下层与上层的厚度比大于或等于 1.5。
30. 根据权利要求 29 的制品,其中下层与上层的厚度比大于或等于 2.0。
31. 根据权利要求 29 的制品,其中下层与上层的厚度比大于或等于 3.0。
32. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中 X、X'、Z、Z' 可水解基团彼此独立地选自 $-O-R^1$ 烷氧基,其中 R^1 是线性或支化烷基,或烷氧基烷基, $-O-C(O)R^3$ 酰氧基,其中 R^3 是烷基,卤素以及任选被一个或两个烷基或硅烷基取代的氨基。
33. 根据权利要求 32 的制品,其中 R^1 是 C_1-C_4 烷基。
34. 根据权利要求 32 的制品,其中 R^3 是 C_1-C_6 烷基。
35. 根据权利要求 32 的制品,其中 R^3 是甲基或乙基。
36. 根据权利要求 32 的制品,其中 R^3 是 Cl 或 Br。
37. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中 Y 或 Y' 基团彼此独立地选自 C_1-C_4 烷基、

烯基、 C_6-C_{10} 芳基、甲基丙烯酰氧基烷基、丙烯酰氧基烷基、氟代烷基、全氟烷基、(多) 氟代烷氧基 [(多) 亚烷氧基] 烷基和全氟烷氧基 [(多) 亚烷氧基] 烷基。

38. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品, 其中 R 或 R' 基团彼此独立地选自通式 V 和 VI 的基团:



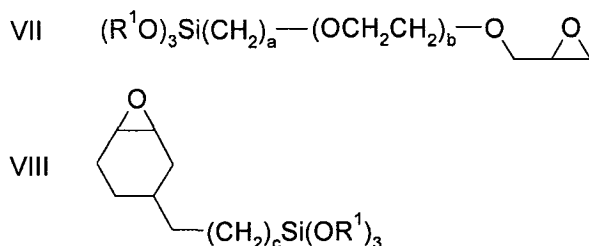
其中 R^2 是烷基, 或氢原子, a 和 c 是 1-6 的整数, b 是 0、1 或 2。

39. 根据权利要求 38 的制品, 其中 R^2 是甲基。

40. 根据权利要求 38 的制品, 其中 R 或 R' 基团彼此独立地选自 γ -环氧丙氧基丙基、 β -(3,4-环氧环己基) 乙基和 γ -环氧丙氧基乙氧基丙基。

41. 根据权利要求 40 的制品, 其中 R 或 R' 基团表示 γ -环氧丙氧基丙基。

42. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品, 其中通式 I 和 / 或 III 的化合物彼此独立地选自通式 VII 和 VIII 的化合物:



其中 R^1 是含 1-6 个碳原子的烷基结构部分, a 和 c 是 1-6 的整数, 且 b 是 0、1 或 2。

43. 根据权利要求 42 的制品, 其中 R^1 是甲基或乙基结构部分。

44. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品, 其中通式 II 和 / 或 IV 的化合物彼此独立地选自四烷氧基硅烷。

45. 根据权利要求 44 的制品, 其中通式 II 和 / 或 IV 的化合物彼此独立地选自四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四(正丙氧基)硅烷、四(异丙氧基)硅烷、四(正丁氧基)硅烷、四(仲丁氧基)硅烷和四(叔丁氧基)硅烷。

46. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品, 其中所述下层和 / 或上层组合物包含至少一种缩合催化剂和 / 或至少一种固化催化剂。

47. 根据权利要求 46 的制品, 其中所述缩合催化剂选自多官能饱和或不饱和酸的酸或酸酐。

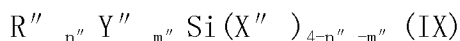
48. 根据权利要求 47 的制品, 其中所述缩合催化剂选自马来酸、衣康酸、偏苯三酸和偏苯三酸酐。

49. 根据权利要求 46 的制品, 其中所述固化催化剂选自咪唑衍生物和它们的咪唑鎓盐, N-氰基胍, 通式 $M(CH_3COCHCOCH_3)_n$ 的乙酰丙酮金属盐, 其中 M 是金属离子, n 是 1-3 的整数, 四硫氰酸根二胺合铬(III) 酸铵, 基于铝的化合物, 基于金属的羧酸盐, 碘鎓盐和铊盐。

50. 根据权利要求 49 的制品, 其中 M 是 Zn^{2+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} 。

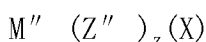
51. 根据权利要求 49 的制品,其中基于金属的羧酸盐中的金属为锌、钛、锆、锡或镁。
52. 根据权利要求 49 的制品,其中基于金属的羧酸盐为辛酸锌或辛酸亚锡。
53. 根据权利要求 49 的制品,其中所述基于铝的化合物选自铝螯合物,铝(III)酰化物和醇化物。
54. 根据权利要求 53 的制品,其中所述基于铝的化合物选自乙酰丙酮合铝、单(乙酰乙酸乙酯)双乙酰丙酮合铝、单乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)合铝、二正丁氧基单(乙酰乙酸乙酯)合铝和二异丙氧基单(乙酰乙酸乙酯)合铝。
55. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中所述下层和/或上层组合物包含由乙酰丙酮合铝组成或由衣康酸和 N- 氰基胍的混合物组成的催化体系。
56. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中所述下层和/或上层组合物相对于组合物的总重量包含小于 10wt% 填料。
57. 根据权利要求 56 的制品,其中所述下层和/或上层组合物不含任何填料。
58. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中该制品从基材开始包括涂有所述耐磨和耐刮涂层的耐冲击底漆层。
59. 根据权利要求 58 的制品,其中所述底漆层包含胶体填料。
60. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中该制品包括与所述上层接触的耐磨和/或耐刮涂层附加层,所述耐磨和/或耐刮附加层是固化的附加耐磨和/或耐刮层组合物的层,所述附加层组合物包含:

- 至少一种以下通式的有机硅烷化合物,或其水解产物:



其中 R'' 基团相同或不同,是经由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机基团, X'' 基团相同或不同,是可水解基团, Y'' 是经由碳原子与硅连接的一价有机基团, n'' 和 m'' 是满足 $n'' = 1$ 或 2 且 $n'' + m'' = 1$ 或 2 的整数,和

- 至少一种以下通式的化合物,或其水解产物:



其中 M'' 表示金属或准金属, Z'' 基团相同或不同,是可水解基团,和 z 是金属或准金属 M'' 的化合价,等于或大于 4,以下比例 R_{ss} 小于或等于 2.3 且严格地小于比例 R_s ,

$$R_{ss} = \frac{\text{附加层组合物中化合物 IX 的理论干物质重量}}{\text{附加层组合物中化合物 X 的理论干物质重量}}$$

化合物 X 的附加理论干物质重量占所述附加耐磨和/或耐刮层组合物的干物质重量的至少 45% 且所述附加耐磨和/或耐刮层的厚度小于所述上层的厚度。

61. 根据权利要求 60 的制品,其中 z 是 4-6。
62. 根据权利要求 60 的制品,其中 R_{ss} 小于或等于 2.0。
63. 根据权利要求 62 的制品,其中 R_{ss} 小于或等于 1.5。
64. 根据权利要求 62 的制品,其中 R_{ss} 小于或等于 1.25。
65. 根据权利要求 62 的制品,其中 R_{ss} 小于或等于 1.1。
66. 根据权利要求 62 的制品,其中 R_{ss} 大于或等于 0.85。
67. 根据权利要求 66 的制品,其中 R_{ss} 大于或等于 0.9。
68. 根据权利要求 66 的制品,其中 R_{ss} 大于或等于 0.95。

69. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,其中在所述耐磨和耐刮涂层上沉积抗反射涂层。

70. 根据权利要求 1-4 中任一项的制品,进一步定义为是光学透镜。

71. 根据权利要求 70 的制品,进一步定义为是眼用透镜。

72. 制造包括基材的耐磨和耐刮光学制品的方法,包括:

- a) 提供包括具有至少一个主表面的基材的光学制品;
- b) 将如权利要求 1-57 中任一项限定的下层组合物的层沉积到基材主表面上;
- c) 利用热法至少部分固化所述下层组合物;
- d) 将如权利要求 1-57 中任一项限定的上层组合物的层沉积到由前一步骤得到的层上;
- e) 利用热法固化所述上层组合物;
- f) 回收包括基材的光学制品,所述基材具有涂有耐磨和耐刮涂层的主表面,所述耐磨和耐刮涂层由相互粘附的下层和上层组成。

73. 根据权利要求 72 的方法,其中在步骤 c) 期间利用热法在 80-150°C 的温度下完全地固化所述下层组合物 30 分钟至 4 小时。

74. 根据权利要求 72 或 73 的方法,其中由步骤 c) 得到的制品表面在步骤 d) 之前经历表面预处理,以增强所述上层的粘附。

75. 根据权利要求 74 的方法,其中所述表面预处理选自高能物质轰击,电晕放电处理,离子散裂,紫外线处理,在真空下的等离子体处理,酸性或碱性处理和 / 或用溶剂处理,或这些处理的任意组合。

76. 根据权利要求 75 的方法,其中所述高能物质为离子束或电子束。

77. 根据权利要求 75 的方法,其中所述表面预处理是碱性溶液处理。

78. 权利要求 72 的方法,其中在步骤 c) 期间利用热法在 70-120°C 的温度下部分固化所述下层组合物 1-30 分钟,以及其中由步骤 c) 得到的制品表面在步骤 d) 之前不经历任何表面预处理。

79. 权利要求 78 的方法,其中在 80-120°C 的温度下部分固化所述下层组合物。

80. 权利要求 78 的方法,其中部分固化所述下层组合物 3-20 分钟。

81. 权利要求 78 的方法,其中部分固化所述下层组合物 5-10 分钟。

包括双层耐刮和耐磨涂层的光学制品及其制造方法

[0001] 本发明涉及涂有双层涂层的光学制品,例如有机玻璃的眼用透镜,所述双层涂层特别基于热固性聚硅氧烷组合物,所述涂层同时提供耐磨和耐刮性(接近于无机玻璃的所述性能),本发明还涉及此种光学制品的制造方法。

[0002] 由比无机玻璃轻的透明有机材料,或有机玻璃制成的眼用透镜如今被广泛地使用。然而,有机玻璃的缺点是与传统无机玻璃相比对刮擦和磨损更敏感。

[0003] 用各种涂层涂覆各种眼用透镜从而为这种透镜提供改进的机械和/或光学性能是常见的。因此,传统上,依次将涂层沉积到眼用透镜上,例如耐冲击涂层、耐磨涂层和/或耐刮和抗反射涂层。

[0004] 用来保护有机玻璃表面的耐磨和/或耐刮涂层的通常是聚(甲基)丙烯酸类型的硬的单层涂层或基于硅烷水解产物的硬的单层涂层。

[0005] 已知的耐磨涂层的制造方法是在固化催化剂例如铝衍生物存在下使烷氧基硅烷聚合。作为涵盖此种技术的一些文献的示例,可以提及美国专利 US 4,211,823,它描述了包含在溶剂介质中的硅烷水解产物,二氧化硅细粒,一些铝螯合物的组合物,所述硅烷具有环氧基结构部分和至少两个直接与硅原子连接的烷氧基结构部分,所述溶剂介质包含多于 1wt% 水,所述组合物用于涂覆呈塑料材料的基材。

[0006] 美国专利 US 5,916,669 描述了一种双层涂层,它的聚(尿烷-丙烯酸酯)型上层是硬层,比下层更易损坏,所述下层是丙烯酸酯性质的更柔层。所述上层是提供防刮擦保护的层,而下层使得提高上层耐磨性而不损害其耐刮性能成为可能。该专利提到这两个层的组合使得同时获得好的耐磨和耐刮性能成为可能。

[0007] 专利 US 5,254,395 和 US 5,114,783 也描述了双层耐磨和耐刮涂层,包括硬、高度交联的丙烯酸系共聚物基上层,与之粘结的柔性下层,该柔性下层由交联、脂族氨基甲酸酯和丙烯酸酯共聚物在少量多官能丙烯酸系单体中的混合物形成。

[0008] 美国专利 US 6,808,812 描述了用于耐磨或耐刮涂层的组合物,其包含草酸与有机金属衍生物,优选钛酸酯例如四异丙氧基钛、环氧基烷氧基硅烷如 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO) 和非必要的第二烷氧基硅烷如二甲基二乙氧基硅烷 (DMDES) 的反应产物。

[0009] 根据该专利中描述的实施方案,所述组合物可以沉积到已经涂有(甲基)丙烯酸系或聚硅氧烷性质的耐磨涂层的基材上,所述涂层例如基于环氧基烷氧基硅烷和胶态二氧化硅水解产物。此种双层涂层提供耐磨和耐刮性能的优异组合。

[0010] 法国专利 FR 2721720 公开了包括上层和耐磨下层的双层涂层,所述上层是聚硅氧烷类型(甲基-GLYMO 或 GLYMO)的耐冲击底漆,所述耐磨下层也具有聚硅氧烷类型,包含其中分散了胶态二氧化硅的甲基-GLYMO(γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)基体。

[0011] 仍需要改进此类涂层的耐刮性能。

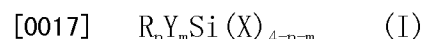
[0012] 因此,本发明的一个目的是提供透明光学制品,尤其是眼用透镜,其包括无机或有机玻璃材料的基材和为其提供显著改进的耐刮性和耐磨性的涂层,其中获得这两种性能之一不应损害另一性能,并且即使当将所述涂层与抗反射涂层结合时仍如此。

[0013] 本发明的另一目的是提供上述耐刮和耐磨涂层,所述涂层不使被它们沉积的基材易损。所述耐刮和耐磨涂层必须具有可应用到光学领域所要求的透明性,以及对基材的良好粘附,尤其是对由有机材料制成的那些。此外,形成所述涂层的层必须具有良好的彼此粘附性。

[0014] 本发明还一个目的是提供此种光学制品的制造方法,所述方法可以容易地集成到光学制品的一般生产工艺中。

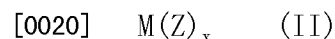
[0015] 上述确定的目标根据本发明针对这样的光学制品,所述光学制品包括具有至少一个涂有耐磨和耐刮涂层的主表面的基材,所述涂层从基材开始由互相粘附的下层和上层组成,所述上层是固化的上层组合物的层,所述下层是固化的下层组合物的层,所述上层组合物包含:

[0016] - 至少一种以下通式的有机硅烷化合物,或其水解产物:



[0018] 其中 R 基团相同或不同,是经由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机基团, X 基团相同或不同,是可水解基团, Y 是经由碳原子与硅连接的一价有机基团, n 和 m 是满足 $n = 1$ 或 2 且 $n+m = 1$ 或 2 的整数,和

[0019] - 至少一种以下通式的化合物,或其水解产物:



[0021] 其中 M 表示金属或准金属, Z 基团相同或不同,是可水解基团,以及 x 是金属或准金属 M 的化合价,等于或大于 4,其中比例 R_s 小于或等于 2.3,

[0022]

$$R_s = \frac{\text{上层组合物中化合物 I 的理论干物质重量}}{\text{上层组合物中化合物 II 的理论干物质重量}}$$

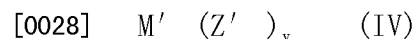
[0023] 并且所述下层组合物包含:

[0024] - 至少一种以下通式的有机硅烷化合物,或其水解产物:



[0026] 其中 R' 基团相同或不同,是经由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机基团, X' 基团相同或不同,是可水解基团, Y' 是经由碳原子与硅连接的一价有机基团, n' 和 m' 是满足 $n' = 1$ 或 2 且 $n' + m' = 1$ 或 2 的整数,和

[0027] - 任选地,至少一种以下通式的化合物,或其水解产物:



[0029] 其中 M' 表示金属或准金属, Z' 基团相同或不同,是可水解基团,以及 y 是金属或准金属 M' 的化合价,等于或大于 4,比例 R_i 大于 2.3。

[0030]

$$R_i = \frac{\text{下层组合物中化合物 III 的理论干物质重量}}{\text{下层组合物中化合物 IV 的理论干物质重量}}$$

[0031] 在本申请中,当光学制品在其表面上包括一个或多个涂层时,“层或涂层沉积到所述制品上”是指层或涂层已经被沉积在所述制品外涂层的暴露表面上,即,沉积在所述制品的与基材相距最远的涂层上。

[0032] 在基材“上”或已经沉积到基材“上”的涂层定义为是 (i) 位于基材上面, (ii) 不

一定与基材接触,即,可在基材和所考虑的涂层之间设置一个或多个中间涂层,和 (iii) 不一定完全覆盖基材的涂层。

[0033] 本发明的光学制品包括有机或无机玻璃的基材,优选透明基材,具有前和后主面,所述主面中至少一个带有双层耐刮和耐磨涂层,优选两个主面都带有。在整个下面申请中,本发明的耐磨和耐刮涂层通常将简称为“耐磨涂层”或“双层涂层”。

[0034] 一般而言,本发明光学制品的耐磨涂层可以沉积到任何基材,优选有机玻璃基材,例如热塑性或热固性塑料上。

[0035] 适用于基材的热塑性材料包括(甲基)丙烯酸系(共)聚合物,尤其是聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),硫代(甲基)丙烯酸系(共)聚合物,聚乙烯醇缩丁醛(PVB),聚碳酸酯(PC),聚氨酯(PU),聚硫氨酯,多元醇烯丙基碳酸酯(共)聚合物,乙烯和乙酸乙烯酯的热塑性共聚物,聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),聚环硫化物,聚环氧化物,聚碳酸酯和聚酯的共聚物,环烯的共聚物例如乙烯和降冰片烯或乙烯和环戊二烯的共聚物,和它们的组合。

[0036] 本文所使用的“(共)聚合物”是指共聚物或聚合物。“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0037] 根据本发明,优选的基材可以包括通过使以下物质聚合获得的基材:(甲基)丙烯酸烷基酯,尤其是(甲基)丙烯酸 C_1-C_4 烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯,芳族聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯例如聚乙氧基化双酚二(甲基)丙烯酸酯,烯丙基衍生物例如脂族或芳族、线性或支化多元醇的烯丙基碳酸酯,硫代(甲基)丙烯酸酯,环硫化物和多元硫醇和多异氰酸酯基前体混合物(用于制造聚硫氨酯)。

[0038] 本文所使用的“聚碳酸酯(PC)”同样是指均聚碳酸酯和共聚碳酸酯和嵌段共聚碳酸酯。聚碳酸酯是可商购的并且例如由GENERAL ELECTRIC COMPANY以商品名**LEXAN**[®],由TEIJIN以商品名**PANLITE**[®],由BAYER以商品名**BAYBLEND**[®],由MOBAY CHEMICAL Corp.以商品名**MAKROLON**[®]和由DOW CHEMICAL Co.以商品名**CALIBRE**[®]销售。

[0039] 多元醇烯丙基碳酸酯的(共)聚合物的适合的实例包括如下单体的(共)聚合物:乙二醇双(烯丙基碳酸酯)、二乙二醇双2-甲基碳酸酯、二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)、乙二醇双(2-氯烯丙基碳酸酯)、三乙二醇双(烯丙基碳酸酯)、1,3-丙二醇双(烯丙基碳酸酯)、丙二醇双(2-乙基烯丙基碳酸酯)、1,3-丁二醇双(烯丙基碳酸酯)、1,4-丁二醇双(2-溴烯丙基碳酸酯)、二丙二醇双(烯丙基碳酸酯)、三亚甲基二醇双(2-乙基烯丙基碳酸酯)、五亚甲基二醇双(烯丙基碳酸酯)、异亚丙基双酚A双(烯丙基碳酸酯)。

[0040] 尤其推荐的基材是通过例如由PPG Industries以商品名**CR-39**[®]销售的二乙二醇双烯丙基碳酸酯(共)聚合获得的那些基材(ESSILOR的**ORMA**[®]透镜)。

[0041] 尤其推荐的基材还包括通过硫代(甲基)丙烯酸系单体聚合获得的那些基材,例如法国专利申请FR2734827中描述的那些。

[0042] 自然,可以通过聚合此前提到的单体的混合物获得基材,或它们也可以包含这些聚合物和(共)聚合物的混合物。

[0043] 根据本发明一个实施方案,基材包括前面和后面,并且可以在所述面的至少一个上施加耐磨涂层。优选在基材的前面和后面上施加。

[0044] 本文所使用的基材的“后面”(通常凹面)是指在制品使用期间最接近佩带者的眼睛的面。相反,基材的“前面”(通常凸面)是指在制品使用期间与佩带者的眼睛最远的面。

[0045] 在将耐磨涂层沉积到已经任选地涂有例如耐冲击底漆层的基材上之前,通常对所述基材的任选涂覆的表面进行增强所述耐磨下层的粘附性的处理,这通常在真空下进行,例如用高能物质,例如用离子束轰击(“离子预清洗”或“IPC”),电晕放电处理,通过在真空下离子散裂或等离子体处理。由于这些清洗处理,优化了基材表面清洁度。优选离子轰击处理,使用氩、氧或其混合物作为电离气体,在通常 50-200V 的加速电压下进行。

[0046] 本文所使用的“高能物质”是指能量为 1-150eV,优选 10-150eV,更优选 40-150eV 的物质。高能物质可以是化学物质例如离子、自由基或如光子或电子的物质。

[0047] 还可以进行表面酸性或碱性化学预处理,或使用溶剂或溶剂的混合物。

[0048] 根据本发明,可以将双层耐刮和耐磨涂层直接地沉积到裸露基材上。在一些应用中,优选在沉积本发明耐磨涂层之前基材主表面涂有一个或多个功能性涂层。这些功能性涂层可以是,但不限于,耐冲击底漆层、偏振涂层、光致变色涂层、抗静电涂层、额外耐磨和/或耐刮涂层或着色涂层。

[0049] 优选将本发明的耐磨双层涂层沉积到裸露基材、涂有优选具有单个层的额外耐磨和/或耐刮涂层的基材、或涂有改进最终产物中的随后层的耐冲击性和/或粘附性的底漆层的基材上。

[0050] 这些涂层可以是传统上用于由透明聚合物材料制成的制品,例如眼用透镜的任何耐冲击底漆层。

[0051] 作为优选的底漆组合物,可以提及基于热塑性聚氨酯的组合物,例如日本专利 JP 63-141001 和 JP 63-87223 中描述的那些,聚(甲基)丙烯酸系底漆组合物,例如美国专利 US 5,015,523 中描述的那些,基于热固性聚氨酯的组合物,例如欧洲专利 EP 0404111 中描述的那些和基于聚(甲基)丙烯酸系胶乳或聚氨酯型胶乳的组合物,例如专利 US 5,316,791 和 EP 0680492 中描述的那些。

[0052] 优选的底漆组合物是基于聚氨酯的那些组合物和基于胶乳,尤其是聚氨酯型胶乳的那些组合物。

[0053] 聚(甲基)丙烯酸系胶乳是由(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸乙基、丁基、甲氧基乙基或乙氧基乙基酯,与通常少量的至少一种其它共聚单体,例如苯乙烯构成的共聚物胶乳。

[0054] 优选的聚(甲基)丙烯酸系胶乳是丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物胶乳。丙烯酸酯和苯乙烯的此种共聚物胶乳可从 ZENACA RESINS 以商品名 **NEOCRIL**[®] 商购。

[0055] 聚氨酯胶乳也是已知的并且可商购。例如,可以提及含聚酯单元的聚氨酯胶乳。这些胶乳也由 ZENACA RESINS 以商品名 **NEOREZ**[®] 和由 BAXENDEN CHEMICALS 以商品名 **WITCOBOND**[®] 销售。

[0056] 适合用于本发明的商业底漆组合物包括 **Witcobond**[®] 232、**Witcobond**[®] 234、**Witcobond**[®] 240、**Witcobond**[®] 242、**Neorez**[®] R-962、**Neorez**[®] R-972、**Neorez**[®] R-986 和 **Neorez**[®] R-9603 组合物。

[0057] 这些胶乳的混合物也可以用于底漆组合物,尤其是聚氨酯胶乳和聚(甲基)丙烯

酸系胶乳的混合物。

[0058] 底漆组合物优选包含填料,通常是纳米颗粒,以便提高固化涂层的硬度和 / 或折射率,还防止刚沉积到底漆上的层的任何可能的扩散。这些纳米颗粒性质上可以是有机或无机的。还可以使用有机和无机纳米颗粒的混合物。

[0059] 优选使用无机纳米颗粒,尤其是金属氧化物或准金属、氮化物或氟化物类型,或其混合物的纳米颗粒。

[0060] 适合用于本发明的纳米颗粒的实例包括以下化合物的纳米颗粒: SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 ZnO_2 、氧化锡、氧化铟、二氧化铈、 WO_3 、 Y_2O_3 和它们的混合物。

[0061] 填料优选以胶体形式使用,即分散在分散介质例如水、醇、酮、酯或它们的混合物,优选醇中的细颗粒形式,所述颗粒直径(或最长边)小于 $1\text{ }\mu\text{m}$,优选小于 150nm ,更优选小于 100nm ,甚至更优选包括 $10\text{--}80\text{nm}$ 。

[0062] 填料优选是高折射率胶体(或其前体),即折射率大于 1.55 的材料制成的胶体。填料可以尤其是 TiO_2 、 ZrO_2 、 Sb_2O_5 、 SnO_2 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 胶体和它们的混合物。底漆组合物优选包含 $5\text{wt}\%$ – $65\text{wt}\%$,优选 $5\text{--}50\text{wt}\%$ 填料。

[0063] 填料还可以是复合颗粒,优选复合颗粒胶体,例如基于下列氧化物: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 。这些复合颗粒胶体可以从 Catalysts and Chemical Company 获得。

[0064] 尤其推荐的复合颗粒在专利 EP 730168、JP 11310755、JP 200204301 和 JP 2002363442 中进行了描述。

[0065] 可以通过浸涂或旋涂将这些底漆组合物沉积到制品面上,然后在至少 70°C 且至多 100°C ,优选大约 90°C 的温度下干燥 2 分钟至 2 小时,通常大约 15 分钟的时间,从而形成固化后厚度为 $0.2\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$,优选 $0.5\text{--}1.5\text{ }\mu\text{m}$ 的底漆层。

[0066] 本发明双层耐刮和耐磨涂层可以沉积到其上的任选的耐磨和 / 或耐刮涂层通常被称作“额外耐磨和 / 或耐刮涂层”。这种额外耐磨和 / 或耐刮涂层优选是单层涂层。

[0067] 它可以用通常用作眼用透镜领域中的耐磨和 / 或耐刮涂层的任何层形成。优选是基于聚(甲基)丙烯酸酯或聚硅氧烷的硬涂层,其通常包含一种或多种旨在提高涂层固化后的涂层硬度和 / 或折射率的无机填料。根据本发明推荐的额外耐磨和 / 或耐刮硬涂层包括例如由包含至少一种硅烷,优选一种烷氧基硅烷和 / 或一种其水解产物的组合物获得的涂层,所述水解产物例如通过用盐酸溶液和任选地用缩合和 / 或固化催化剂进行水解获得。

[0068] 本发明中优选的额外耐磨和 / 或耐刮涂层是基于环氧基硅烷水解产物的涂层,尤其是法国专利申请 FR2702486 和美国专利 US 4,211,823 和 US5,015,523 中描述的那些,或是基于聚(甲基)丙烯酸酯的涂层例如国际申请 WO 2007/051841 中描述的那些。

[0069] 可以通过浸涂或旋涂将额外的耐磨和 / 或耐刮涂层组合物沉积到基材主面上。然后使用适合的模式(优选热模式或使用紫外辐射)将其固化。

[0070] 在最终光学制品中,这种额外耐磨和 / 或耐刮涂层的厚度通常为 $2\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$,优选 $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0071] 本发明的耐磨和耐刮涂层由两个具有不同特性并彼此强粘附的相邻层构成。配制用于制备这两个层的组合物,即耐磨上层的组合物和耐磨下层的组合物,以使所述涂层具

有硬度梯度,其中上层比下层硬。

[0072] 本文所使用的“耐磨涂层上层”(将简称为“上层”)是指离基材最远的耐磨涂层。

[0073] 本文所使用的“耐磨涂层下层”(将简称为“下层”)是指最接近基材的耐磨涂层。

[0074] 本发明的两种耐磨涂层组合物都是热固性组合物,它们在施加到光学制品的基材主表面上并且经固化后产生双层耐刮和耐磨涂层,优选聚硅氧烷类型的双层耐刮和耐磨涂层。

[0075] 上层组合物必须包含通式 II 的交联剂,而通式 IV 的交联剂的存在在下层组合物中仅是任选的。有意限制用量以获得比上层更柔性的下层,所述上层由于其更高的交联率又具有更高的硬度。

[0076] 在本申请中,对通式 I-IV 的化合物给出的特征和优选也适用于它们的水解产物。

[0077] 将首先同时地描述通式 I 和 III 的环氧基硅烷化合物。当然,上层中存在的化合物 I 的性质和下层中存在的化合物 III 的性质彼此独立。例如,这是指 n 和 m 整数的值与 n' 和 m' 整数的值彼此独立。

[0078] 通式 I 或 III 的化合物包含两个或三个直接与硅原子连接的可水解 X 或 X' 基团,各自在水解之后产生 OH 基,一个或两个由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机 R 或 R' 基团,和零或一个有机一价 Y 或 Y' 基团(m 和 $m' = 0$ 或 1)。应该指出的是, Si-OH 官能团可以初始存在于通式 I 或 III 的化合物中,并且如果是这样的话,它们被认为是水解产物。

[0079] 例如如上所限定的 n 和 m 整数限定了三类化合物 I。通式 $RYSi(X)_2$ 的化合物,通式 $R_2Si(X)_2$ 的化合物,最后是通式 $RSi(X)_3$ 的化合物。在它们当中,通式 $RSi(X)_3$ 的环氧基硅烷(它们包含三个与硅原子连接的可水解基团)是优选的。相同的结论适用于由 n' 和 m' 整数限定的通式 III 的化合物。

[0080] X 或 X' 可水解基团可以彼此独立且没有限制地表示 $-O-R^1$ 烷氧基,其中 R^1 优选是线性或支化烷基,优选 C_1-C_4 烷基,或烷氧基烷基, $-O-C(O)R^3$ 酰氧基,其中 R^3 是烷基,优选 C_1-C_6 烷基,优选甲基或乙基,卤素例如 Cl 和 Br,和任选被一个或两个官能团例如烷基或硅烷基取代的氰基,例如 $-NHSiMe_3$ 基。

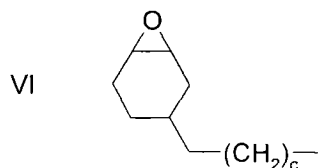
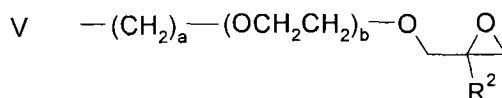
[0081] 优选地, X 或 X' 基团是烷氧基,尤其是甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基,更优选甲氧基或乙氧基,因此使通式 I 或 III 的化合物定义为环氧基烷氧基硅烷。

[0082] 由碳原子与硅连接的一价 R 或 R' 基团是有机基团,它们含有至少一个环氧官能团,优选仅一个环氧官能团。

[0083] 本文所使用的“环氧官能团”是指这样的原子团,其中氧原子直接地与碳链或环状碳体系中的两个相邻或非相邻碳原子连接。在环氧官能团当中,优选环氧乙烷官能团,即,三元饱和环状醚基团。

[0084] 优选的 R 或 R' 基团对应于下列通式 V 和 VI:

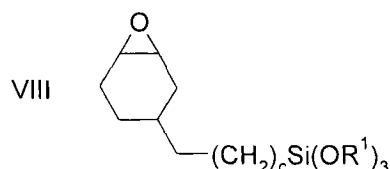
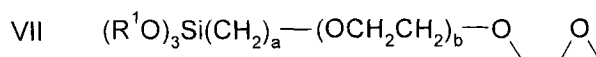
[0085]



[0086] 其中 R^2 是烷基, 优选甲基, 或氢原子, 最优选氢原子, a 和 c 是 1-6 的整数, b 是 0、1 或 2。

[0087] 优选的通式 V 基团是 γ -环氧丙氧基丙基 ($\text{R}^2 = \text{H}, a = 3, b = 0$), 优选的通式 VI 的 (3,4-环氧环己基) 烷基是 β -(3,4-环氧环己基) 乙基 ($c = 1$)。也可以使用 γ -环氧丙氧基乙氧基丙基 ($\text{R}^2 = \text{H}, a = 3, b = 1$)。

[0088] 优选的通式 I 或 III 的环氧基硅烷是优选含一个 R 或 R' 基团和三个烷氧基的环氧基烷氧基硅烷, 所述三个烷氧基直接地与硅原子连接。尤其优选的环氧基三烷氧基硅烷对应于下列通式 VII 和 VIII:



[0090] 其中 R^1 是含 1-6 个碳原子的烷基结构部分, 优选甲基或乙基结构部分, a 、 b 和 c 例如以上所限定。

[0091] 此类环氧基硅烷的实例包括 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基) 乙基三乙氧基硅烷。有用的环氧基三烷氧基硅烷的其它适合的实例在美国专利 US 4, 294, 950 中给出。在它们当中, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (GLYMO) 是最优选的。

[0092] 环氧基硅烷 I 或 III 可以任选地包含一价有机 Y 或 Y' 基团, 它们经由 Si-C 连接键直接地与硅原子连接。这些基团可以是饱和或非饱和的烃基, 优选 C_1 - C_{10} , 更优选 C_1 - C_4 基团, 例如烷基, 优选 C_1 - C_4 烷基, 例如甲基或乙基, 烯基例如乙烯基, C_6 - C_{10} 芳基, 例如任选取代的, 尤其被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基, (甲基) 丙烯酰氧基烷基, 或它们可以表示以上提及的烃基的氟化或全氟化类似基团, 例如氟代烷基或全氟烷基, 或 (多) 氟代或全氟代烷氧基 [(多) 亚烷氧基] 烷基。

[0093] Y (或 Y') 基团优选不包含任何可能与上 (或下) 层组合物中存在的水解硅烷反应, 尤其是与这些硅烷的 SiOH 和 / 或环氧基结构部分反应的官能团。最优选地, Y (或 Y') 表示烷基, 优选 C_1 - C_4 烷基, 更优选甲基。

[0094] 含 Y 或 Y' 基团的优选的环氧基硅烷 I 或 III 是环氧基二烷氧基硅烷例如 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) 二乙氧基硅烷和 γ -环氧丙氧基乙氧基丙基 (甲基) 二甲氧基硅烷。当使用时, 环氧基二烷氧基硅烷优选与例如以上所述那些环氧基三烷氧基硅烷相组合, 并且此外优选按比所述环氧基三烷氧基硅烷低

的量使用。

[0095] 现将同时地描述通式 II 和 IV 的化合物。自然地,上层中存在的化合物 II 的性质和下层中存在的化合物 IV 的性质是独立的。例如,这是指 Z 基团的性质与 Z' 基团的性质相互独立。

[0096] Z 或 Z' 基团是可水解基团,它们可以彼此独立地选自此前对 X 和 X' 基团的描述所提及的可水解基团。应该指出的是,M-OH 或 M' -OH 官能团可以初始存在于通式 II 或 IV 的化合物中,如果是这样的话,它们被认为是水解产物。

[0097] M 和 M' 彼此独立地表示金属或准金属,它们各自的化合价 x 或 y 等于或大于 4,并且通常为 4-6。它们优选是四价或五价的。优选地,化合物 II 或 IV 是四价物质 ($x = 4, y = 4$)。M 或 M' 表示例如选自金属例如 Sn,过渡金属例如 Zr、Hf、Nb、Cr、Ta、W 或 Ti,或准金属例如硅或锗的原子。五价形式的锑也是适合的。M 或 M' 优选对应于硅、锗、铝或钛,最优选硅。

[0098] 因此,优选的化合物 II 是通式 $\text{Si}(Z)_4$ 的化合物,其中 Z 基团相同或不同,是可水解基团,优选的化合物 IV 是通式 $\text{Si}(Z')_4$ 的化合物,其中 Z' 基团相同或不同,是可水解基团。

[0099] 在那些化合物当中,优选的化合物 II 或 IV 是四烷基原硅酸酯(或四烷氧基硅烷)。有利地采用称为 TEOS 的四乙氧基硅烷(或四乙基原硅酸酯) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,以及称为 TMOS 的四甲氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$,四(正丙氧基)硅烷,四(异丙氧基)硅烷,四(正丁氧基)硅烷,四(仲丁氧基)硅烷或四(叔丁氧基)硅烷,优选 TEOS。

[0100] 发明人惊奇地发现,使用氧化硅基体前体例如 TEOS 好于使用胶态二氧化硅,这在以下实施例的描述中将明了。基于包含环氧基烷氧基硅烷和胶态二氧化硅的混合物的组合物的在现有技术中广泛使用的涂层产生在耐磨和/或耐刮性,特别是耐磨性方面的表现低于根据本发明的耐磨涂层的那些的涂层。

[0101] 在本发明的上层或下层组合物中,化合物 I-IV 可以是部分或完全地水解的。有利地,它们是完全水解的。优选对于水解使用至少化学计量的水,即,水的摩尔量至少相当于可水解基团的摩尔数。

[0102] 按本身已知的方式制备水解产物。专利 FR 2702486 和 US 4,211,823 中说明的方法尤其可以采用。

[0103] 化合物 I-IV 的水解产物可以如下制备:向组合物中添加水或有机溶剂或水和有机溶剂的混合物,和优选使 X、X'、Z 或 Z' 基团水解的催化剂,例如无机酸,通常是盐酸、硫酸、硝酸或磷酸或有机酸例如乙酸,优选 HCl 或 H_3PO_4 的水溶液。

[0104] 适合用于水解步骤的有机溶剂或有机溶剂的混合物优选是极性溶剂,尤其是烷醇例如甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、正丁醇、丙二醇甲醚和它们的混合物。可以使用其它溶剂,例如酮类例如丙酮,醚类例如四氢呋喃或 1,4-二噁烷,乙腈,芳族溶剂例如甲苯或二甲苯,或烷基氯。甲醇是最优选的有机溶剂。

[0105] 根据本发明的耐磨涂层的组合物在水解之后优选包含至少 1wt% 水,相对于所述组合物的重量。这种水可以由初始硅烷的部分水解产生,由在这种水解期间形成的硅烷醇的缩合反应产生或由使用过量水产生。

[0106] 在使前体化合物 I-IV 水解的步骤(所述步骤通常持续 1h-24h,优选 2h-6h)之后,

可以任选地将至少一种缩合催化剂和 / 或至少一种固化催化剂添加到下和 / 或上耐磨层的组合物中以降低温度以及缩合和固化时间。有用的缩合和 / 或固化催化剂的许多实例在以下文献中给出: " Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", B. Ellis (Ed.) Chapman Hall, New York, 1993 和 " Epoxy Resins Chemistry and Technology" 2d Ed., C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988。

[0107] 作为水解化合物 I-IV 的有用的缩合催化剂,可以提及多官能、饱和或不饱和酸或酸酐。本文所使用的“多官能酸或酸酐”是指含数个酸或酸酐官能团的酸或酸酐。优选存在羧酸性质的化合物,包括例如马来酸、氯代马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、四氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、草酸、氯菌酸(1,4,5,6,7,7-六氯双环[2.2.1]-庚-5-烯-2,3-二甲酸),以及马来酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、柠康酸酐、1,2-偏苯三酸酐(1,2,4-苯三甲酸酐)、1,2-环己烷二甲酸酐、二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酸酐、甲基双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酸酐、二环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酸酐、十二碳烯琥珀酸酐、二氯马来酸酐、均苯四酸二酐和它们的混合物。也可以使用非羧酸或酸酐例如五氧化二钒。优选的缩合催化剂是马来酸、衣康酸、偏苯三酸和偏苯三酸酐。

[0108] 固化催化剂尤其作用于环氧官能团的聚合并且帮助缩合催化剂的作用。可以采用的化合物包括咪唑衍生物和它们的咪唑鎓盐,N-氰基胍($\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NHCN}$, 氨脒二聚体,也称为双氰胺),通式 $\text{M}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_n$ 的乙酰丙酮金属盐(其中M是金属离子,优选 Zn^{2+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 或 Cr^{3+} ,n是通常1-3的整数,优选对应于金属M氧化水平),四硫氰酸根二胺合铬(III)酸铵 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ (也称为Reinecke盐),基于铝的化合物,基于金属例如锌、钛、锆、锡或镁的羧酸盐,例如辛酸锌或辛酸亚锡,碘鎓盐例如六氟锑酸和二芳基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐,铊盐例如三芳基铊六氟磷酸盐和六氟锑酸盐,和它们的混合物。

[0109] 可以用作固化催化剂的咪唑衍生物的非限制性实例是2-烷基咪唑例如2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑或2-丙基-4-甲基咪唑,1-氰基烷基咪唑例如1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2,4-二甲基咪唑或1-氰乙基-2-苯基-4,5-二氰基乙氧基甲基咪唑,和5-羟烷基咪唑例如2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑或2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑。此类化合物的其它实例在美国专利US4,294,950中给出。

[0110] 可以用作固化催化剂的基于铝的化合物的非限制性实例是铝螯合物和优选的通式 $\text{Al}(\text{OC}(\text{O})\text{R})_n(\text{OR}')_{3-n}$ 和 $\text{Al}(\text{OSiR}'')_3(\text{OR}')_{3-n}$ 的铝(III)酰化物和醇化物,其中R和R'是含1-10个碳原子的线性或带支链烷基,R''是含1-10个碳原子的线性或带支链烷基,苯基结构部分,通式 $\text{OC}(\text{O})\text{R}$ 的酰化物结构部分,其中R如以上所限定,n是1-3的整数。优选地,R'是异丙基或乙基,R和R''是甲基。

[0111] 铝螯合物可以通过使铝醇化物或酰化物与不含氮或硫,含氧作为配位原子的螯合剂,例如乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯反应而形成。它们可以选自称为 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 的乙酰丙酮合铝、单(乙酰乙酸乙酯)双乙酰丙酮合铝、双(乙酰乙酸乙酯)单乙酰丙酮合铝、二正丁氧基单(乙酰乙酸乙酯)合铝和二异丙氧基单(乙酰乙酸乙酯)合铝。此类化合物的其它实例在专利EP 0614957中给出。当固化催化剂是铝螯合物时,涂料组合物优选包含常压下沸腾温度为70-140℃的有机溶剂,例如乙醇、异丙醇、乙酸乙酯、甲乙酮或四氢吡喃。

[0112] 优选地, 衣康酸和 N- 氰基胍或铝螯合物例如乙酰丙酮合铝的组合用作本发明耐磨涂层组合物中的催化体系。包含化合物 I/II 或 III/IV 的混合物的耐磨涂层组合物, 例如上层组合物或下层组合物优选包含衣康酸和 N- 氰基胍的组合作为催化体系。

[0113] 不希望受到任何理论的束缚, 发明人认为, 超过 II 或 IV 型交联剂的一定量, 使用活性如铝螯合物那样的催化体系导致固化层具有过高交联率。

[0114] 因此优选包含多于 10wt% 化合物 IV 的下层组合物不包含任何铝螯合物, 所述量相对于组合物重量。

[0115] 按通常量使用固化和缩合催化剂以在大约 100°C 的温度下在大约数小时的时期内达到本发明组合物的缩合和硬化。相对于上 (或下) 层组合物的总重, 通常按 0-5wt%, 优选 0.1-3wt% 的量使用固化催化剂。相对于上 (或下) 层组合物的总重, 通常按 0-10wt%, 优选 0-8wt% 的量使用缩合催化剂。

[0116] 本发明的两种耐磨涂层组合物可以含有通常用于耐磨和 / 或耐刮涂层组合物的添加剂, 例如改进沉积光学制品质量的表面活性剂, 优选氟或硅型表面活性剂, 稳定剂例如延长组合物保存限期的添加剂例如 β -二酮或 β -酮酯型螯合剂, 例如乙酰丙酮或乙酰乙酸乙酯, 填料, 颜料, 染料, UV 吸收剂, 抗氧化剂, 额外的交联剂, 以及任选地, 组合物含有可光聚合化合物的情况下, 光引发剂。

[0117] 本发明的上或下层组合物可以含有少量填料, 通常一种或多种旨在提高经固化涂层的硬度和 / 或折射率的无机填料。

[0118] 无机填料可以选自金属或准金属氧化物或氟化物例如 Si、Sb、Ti、Ta、Zr、Al、Ce、Sn、In、W 和它们的混合物, 优选二氧化硅、二氧化钛、 Sb_2O_5 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 / 或混合氧化物例如 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (这些氧化物的复合颗粒)。优选地, 无机填料以胶体形式使用, 即, 以分散在分散介质, 例如水、醇、酮、酯或其混合物, 优选醇中的直径 (或最长边) 优选小于 $1\mu\text{m}$, 更优选小于 150nm, 甚至更优选小于 100nm 的细颗粒形式。胶态二氧化硅是此种填料的合适实例, 例如得自 Nissan Sun Colloid Mast 的二氧化硅, 它包含 30wt% SiO_2 , 作为固体物质悬浮在甲醇中。

[0119] 根据一个优选的实施方案, 本发明的上层组合物和 / 或下层组合物相对于组合物的总重量包含小于 10wt% 填料 (固体), 更优选不含任何填料。具体来说, 优选本发明的上层组合物和 / 或下层组合物相对于组合物的总重量包含小于 10wt% 胶态二氧化硅, 更优选不含任何胶态二氧化硅。

[0120] 优选地, 上层组合物和 / 或下层组合物中存在的填料总重量, 换言之填料的理论干物质重量占组合物的理论干物质重量的不到 30%, 更优选不到 20%, 甚至更优选不到 10%。此种优选也适用于胶态二氧化硅理论干物质重量。

[0121] 本文所使用的“组合物组分的理论干物质重量”是指由所述组合物中这种组分代表的固体的理论重量, 即, 其对组合物理论干物质重量的重量贡献。

[0122] 组合物的理论干物质重量定义为所有组分理论干物质重量之和。

[0123] 在本发明上下文中, “组分 I、II、III 或 IV 的理论干物质重量”是指:

[0124] - 对于化合物 I 和 III, 所述化合物的重量按 $\text{R}_n\text{Y}_m\text{Si}(\text{O})_{(4-n-m)/2}$ 或 $\text{R}'_{n'}\text{Y}'_{m'}\text{Si}(\text{O})_{(4-n'-m')/2}$ 单元计算, 其中 R、Y、n、m、R'、Y'、n' 和 m' 例如此前所限定;

[0125] - 对于化合物 II 和 IV, 所述化合物的重量按 $\text{M}(\text{O})_{x/2}$ 或 $\text{M}'(\text{O})_{y/2}$ 单元计算, 其中

M、M'、x 和 y 例如此前所限定。

[0126] 组分 I、II、III 或 IV 的理论干物质重量小于实际使用的组分 I、II、III 或 IV 的重量。催化剂或无机填料的理论干物质重量通常等于实际使用的化合物的重量。

[0127] 在一些实施方案中,本发明的耐磨上层组合物和耐磨下层组合物可以含有相同化合物类别,但是它们在它们的组分含量方面不同。

[0128] 因此, Rs 比例小于或等于 2.3, 优选小于或等于 2.0, 更优选小于或等于 1.5, 甚至更优选小于或等于 1.25, 最优选小于或等于 1.1, Rs 定义如下:

[0129]

$$Rs = \frac{\text{上层组合物中化合物 I 的理论干物质重量}}{\text{上层组合物中化合物 II 的理论干物质重量}}$$

[0130] Rs 比例的这种定义暗示不含任何组分 II 的上层组合物不符合本发明的定义。Rs 优选大于或等于 0.85, 更优选大于或等于 0.9, 甚至更优选大于或等于 0.95。

[0131] 化合物 I 的理论干物质重量优选占上层组合物干物质重量的 30-60%, 更优选 40-55%。化合物 II 的理论干物质重量优选占上层组合物干物质重量的 30-60%, 更优选 40-55%。化合物 I 和 II 的理论干物质重量之和优选占下层组合物干物质重量的至少 75%, 更优选至少 80%, 甚至更优选至少 85%。

[0132] 上层组合物干物质重量占组合物总重量的 5-40wt%, 更优选 15-25wt%。

[0133] 上层组合物优选包含 5-30wt% 化合物 I, 优选 10-25wt%, 更优选 10-20wt%, 相对于所述组合物重量。上层组合物优选包含 15-50wt% 化合物 II, 优选 20-40wt%, 更优选 25-40wt%, 相对于所述组合物重量。

[0134] 化合物 I 和 II 的重量之和优选占上层组合物重量的 25-65%, 优选 30-60%, 更优选 35-55%。这种组合物中化合物 I 与化合物 II 的重量比优选为 0.25-0.60, 更优选 0.30-0.60, 甚至更优选 0.35-0.45。

[0135] 比例 Ri 大于 2.3, 优选大于或等于 3.0, 更优选大于或等于 3.5, 甚至更优选大于或等于 4.5, 最优选大于或等于 10, Ri 限定如下:

[0136]

$$Ri = \frac{\text{下层组合物中化合物 III 的理论干物质重量}}{\text{下层组合物中化合物 IV 的理论干物质重量}}$$

[0137] 比例 Ri 的这种定义暗示不含任何组分 IV 的下层组合物符合本发明的定义, 其中 Ri 确实可以无穷大。

[0138] 化合物 III 的理论干物质重量优选占下层组合物干物质重量的多于 40%, 更优选多于 50%, 甚至更优选多于 60%, 最优选多于 65%。化合物 IV 的理论干物质重量优选占下层组合物干物质重量的小于 30%, 更优选小于 25%, 甚至更优选小于 20%, 最优选小于 10%。化合物 III 和 IV 的理论干物质重量之和优选占下层组合物干物质重量的至少 70%, 更优选至少 75%, 甚至更优选至少 80%。

[0139] 下层组合物的理论干物质重量优选占组合物总重量的 10-50wt%, 更优选 25-40wt%。

[0140] 下层组合物优选包含 15-70wt% 化合物 III, 优选 20-60wt%, 更优选 25-55wt%, 相对于所述组合物重量。下层组合物优选包含 0-35wt% 化合物 IV, 优选 0-25wt%, 更优选

0-15wt%，甚至更优选 0-10wt%，相对于所述组合物重量。根据一个特定的实施方案，下层组合物不包含任何通式 IV 的化合物或任何通式 IV 的化合物的水解产物。

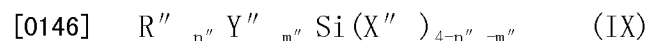
[0141] 化合物 III 和 IV 的重量之和优选占下层组合物重量的 25-75%，优选 30-70%，更优选 35-65%。该组合物中化合物 III 与化合物 IV 的重量比优选大于或等于 1.25，更优选大于或等于 1.50，甚至更优选大于或等于 1.75。根据一个特定的实施方案，这种比例大于或等于 4。

[0142] 在最终光学制品中，本发明耐磨和耐刮涂层的厚度通常为 1-15 μm，优选 1-10 μm，更优选 2-8 μm，甚至更优选 3-6 μm。耐磨涂层下层的厚度优选为 1-6 μm，更优选 2-5 μm，甚至更优选 3-5 μm，耐磨涂层上层的厚度独立地优选为 0.5-4 μm，更优选 0.7-2 μm，甚至更优选 0.7-1.5 μm。下层与上层的厚度比优选大于或等于 1.5，更优选大于或等于 2.0，甚至更优选大于或等于 3.0。

[0143] 可以任选地在本发明双层涂层的上层上沉积附加耐磨和 / 或耐刮涂层。它通常将称作“附加耐磨和 / 或耐刮层”。这一附加层和所述上层优选彼此邻接，即，直接地接触并且彼此粘附。

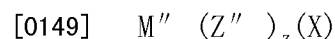
[0144] 附加耐磨和 / 或耐刮层是附加耐磨和 / 或耐刮组合物的固化层，所述组合物包含：

[0145] - 至少一种以下通式的有机硅烷化合物，或其水解产物：



[0147] 其中 R'' 基团相同或不同，是经由碳原子与硅连接并且含有至少一个环氧官能团的一价有机基团，其中 X'' 基团相同或不同，是可水解基团，Y'' 是经由碳原子与硅连接的一价有机基团，n'' 和 m'' 是满足 n'' = 1 或 2 且 n'' + m'' = 1 或 2 的整数，和

[0148] - 至少一种以下通式的化合物，或其水解产物：



[0150] 其中 M'' 表示金属或准金属，Z'' 基团相同或不同，是可水解基团，和 z 是金属或准金属 M'' 的化合价，等于或大于 4，优选 4-6，比例 Rss 小于或等于 2.3 并且严格地小于此前所限定的比例 Rs，

[0151]

$$R_{ss} = \frac{\text{附加层组合物中化合物 IX 的理论干物质重量}}{\text{附加层组合物中化合物 X 的理论干物质重量}}$$

[0152] 化合物 X 的理论干物质重量占所述附加耐磨和 / 或耐刮层组合物的干物质重量的至少 45% 并且所述附加耐磨和 / 或耐刮层的厚度小于本发明双层涂层的上层的厚度。

[0153] 附加耐磨和 / 或耐刮层的结构特征，和涉及其制备的那些特征可以从此前已经对本发明双层涂层的上层描述的那些中选择，因此不再重复，然而涉及比例 Rss，所述层的厚度和通式 X 的环氧基硅烷相对于组合物的干物质重量的理论干物质重量含量的特征是不同的。

[0154] 因此，例如，通式 IX 的环氧基硅烷可以选自此前对通式 I 的化合物描述时提及的化合物，并且通式 X 的化合物可以选自此前对通式 II 的化合物描述时提及的化合物。

[0155] 优选地，化合物 X 的理论干物质重量占附加耐磨和 / 或耐刮层组合物干物质重量的至少 50%，优选 65% 或更少，更优选 60% 或更少，最优选 55-60%。

[0156] 在最终光学制品中,额外耐磨和 / 或耐刮层的厚度在小于本发明双层涂层的上层的同时,优选为 0.5-2 μm ,更优选 0.5-1.5 μm 。

[0157] 比例 R_{ss} 严格地小于比例 R_s ,这使得通过提高 II/IV/X 型化合物的比例获得从耐磨下层到附加耐磨和 / 或耐刮层的硬度梯度成为可能。 R_{ss} 优选小于或等于 2.0,更优选小于或等于 1.5,甚至更优选小于或等于 1.25,最优选小于或等于 1.1。 R_{ss} 优选大于或等于 0.85,更优选大于或等于 0.9,甚至更优选大于或等于 0.95。

[0158] 优选地,本发明光学制品包括 4 个或更少耐磨和 / 或耐刮涂层,更优选 3 个或更少耐磨和 / 或耐刮涂层,甚至更优选 2 个耐磨和耐刮涂层,即它除本发明双层涂层的那些外不包括任何其它耐磨和 / 或耐刮层。

[0159] 可以任选地在耐磨和耐刮涂层上沉积抗反射涂层,即,在耐磨和耐刮涂层上层上,或附加耐磨和 / 或耐刮层上沉积。抗反射涂层定义为沉积在光学制品的表面上改进最终光学制品的抗反射性能的涂层。它使得在可见光谱的较宽部分内减少制品-空气界面处的光反射成为可能。

[0160] 抗反射涂层是熟知的并且通常包括介电材料的单层或多层堆叠体,所述介电材料例如为 SiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgF_2 、 LiF 、 Si_3N_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 HfO_2 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Pr_2O_3 或它们的混合物。

[0161] 还众所周知的是,抗反射涂层优选是交替地包括高折射率 (HI) 层和低折射率 (LI) 层的多层涂层。有利地,抗反射涂层的 LI 层包含 SiO_2 和 Al_2O_3 的混合物。

[0162] 在本申请中,当折射率大于 1.55,优选大于或等于 1.6,更优选大于或等于 1.8,甚至更优选大于或等于 2.0 时,抗反射堆叠体的层认为是高折射率层。当折射率小于或等于 1.55,优选小于或等于 1.50,更优选小于或等于 1.45 时,抗反射堆叠体的层认为是低折射率层。

[0163] 除非另有规定,本发明中涉及的折射率是在 25°C 下对于 550nm 的波长而言的。

[0164] 优选地,抗反射涂层的总物理厚度小于 1 微米,更优选小于或等于 500nm,甚至更优选小于或等于 250nm。抗反射涂层的总物理厚度通常大于 100nm,优选大于 150nm。

[0165] 有可能在抗反射涂层和下方涂层 (通常是耐磨和耐刮涂层) 之间插入亚层,通常是 SiO_2 亚层,以改进抗反射涂层的耐磨和 / 或耐刮性和提高其对下方涂层的粘附。

[0166] 通常通过真空沉积根据下列程序中任一种施加抗反射涂层: i) 通过蒸发,任选地离子束辅助的蒸发; ii) 通过离子束溅射; iii) 通过阴极溅射; iv) 通过等离子体辅助的化学蒸气沉积。

[0167] 除了真空沉积方法之外,还可以使用湿法,尤其是通过旋涂含有具有高或低折射率的硅烷水解产物和胶体材料的液体组合物施加多层抗反射涂层。其层包含基于硅烷的有机 / 无机杂合基体且所述基体中分散了胶体材料以调节每一层的折射率的这些涂层例如在法国专利 FR 2858420 中进行了描述。

[0168] 然而,包括仅含无机介电层的堆叠体的抗反射涂层是优选的。它优选包括至少三个介电层的堆叠体,所述至少三个介电层交替地具有高折射率和低折射率。

[0169] 本发明的光学制品还可以包括形成于抗反射涂层上能够改进表面性能的涂层,例如疏水性涂层和 / 或疏油性涂层 (防污面层)。这些涂层优选施加到抗反射涂层的外层上。它们的厚度通常小于或等于 10nm,优选为 1-10nm,更优选 1-5nm。

[0170] 它们通常是氟代硅烷或氟代硅氮烷型涂层。它们可以通过沉积氟代硅烷或氟代硅氮烷前体来获得,所述前体优选每分子包含至少两个可水解基团。氟代硅烷前体优选包含氟代聚醚结构部分,更优选全氟代聚醚结构部分。这些氟代硅烷是众所周知的并且尤其描述在美国专利 US 5,081,192、US 5,763,061、US 6,183,872、US 5,739,639、US 5,922,787、US6,337,235、US 6,277,485 和欧洲专利申请 EP 0933377 中。

[0171] 优选的疏水性和 / 或疏油性涂料组合物由 Shin-Etsu Chemical 以商品名 KP **801M**[®] 销售。另一种优选的疏水性和 / 或疏油性涂料组合物由 Daikin Industries 以商品名 OPTOOL **DSX**[®] 销售。它是包含全氟代亚丙基的氟化树脂。

[0172] 通常,本发明的光学制品包括依次涂有耐冲击底漆层、本发明的双层耐刮和耐磨涂层、抗反射堆叠体和疏水性和 / 或疏油性涂层的基材。本发明的制品优选是光学透镜,更优选眼镜的眼用透镜,或光学或眼用透镜坯件。透镜可以是偏振透镜或光致变色透镜。

[0173] 本发明还涉及制造耐磨和耐刮光学制品,例如以上所限定的耐磨和耐刮光学制品的方法,至少包括以下步骤:

[0174] a) 提供包括具有至少一个主表面的基材的光学制品;

[0175] b) 将例如此前所限定的下层组合物的层沉积到基材主表面上;

[0176] c) 利用热法至少部分固化所述下层组合物;

[0177] d) 将例如此前所限定的上层组合物的层沉积到由前一步骤得到的层上;

[0178] e) 利用热法固化所述上层组合物;

[0179] f) 回收包括基材的光学制品,所述基材具有涂有耐磨和耐刮涂层的主表面,所述耐磨和耐刮涂层由相互粘附的下层和上层组成。

[0180] 可以根据任何已知的合适方法将下层组合物沉积到光学制品的基材上,例如浸涂,旋涂,喷涂,润湿或辊或刷涂,优选通过浸涂或旋涂。

[0181] 在所述方法的第一个备选方案中,在沉积上层组合物之前在步骤 c) 期间利用热法完全地固化下层组合物。所述固化优选在 80-150℃,更优选 90-120℃ 的温度下进行通常 30 分钟至 4 小时。

[0182] 优选地,由步骤 c) 产生的光学制品表面,也就是下层,在将上层组合物沉积到其表面上的步骤(步骤 d)) 之前经历表面预备处理。

[0183] 这种物理或化学活化处理(所述活化处理旨在增强上层粘附)通常在真空下进行。它可以包括用此前所限定的高能物质轰击,例如使用离子束(“离子预清洗”或“IPC”)或电子束轰击,通过电晕放电处理,通过离子散裂,紫外线处理,在真空下的等离子体处理,通常氧或氩等离子体处理,酸性或碱性处理和 / 或使用溶剂(水或有机溶剂)处理。这些处理中的数种可以联用。

[0184] 表面处理中间步骤优选是使用碱性溶液的处理,通常包括在接近 40-50℃ 的温度下在任选含表面活性剂的 5wt% 纯碱浴中长达几分钟的蚀刻步骤(1-3 分钟)。

[0185] 可以根据与下层组合物相同的方法将上层组合物沉积到耐磨涂层下层上并且可以利用热法在与所述下层组合物相似的条件中固化所述上层组合物。

[0186] 在所述方法的第二个备选方案中,在沉积上层组合物之前在步骤 c) 期间利用热法仅部分地固化下层组合物。这一步骤(可以定义为预聚合或预固化步骤)通常在 70-120℃,优选 80-120℃,更优选 85-110℃,甚至更优选 90-100℃ 的温度下进行较短时间,

通常 1-30 分钟,更优选 3-20 分钟,甚至更优选 5-10 分钟。

[0187] 本发明发明人惊奇地观察到,过长固化时间可能导致最终涂层的耐磨性能劣化。

[0188] 本发明方法的第二个备选方案令人惊奇地能够省略沉积下层和上层之间的此前描述的中间表面处理,这在以工业规模实施上是尤其有利的。尽管省略制处理下层表面的中间步骤,但是最终产品在耐磨涂层的两个层之间获得非常好的粘附。

[0189] 因此,根据所述方法的第二个备选方案,由步骤 c) 产生的制品的表面在步骤 d) 之前不经历表面预处理并且可以根据与以上提及的相同方法将上层组合物直接地沉积到由步骤 c) 产生的耐磨涂层下层上。

[0190] 然后可以利用热法优选在 80-150℃,优选 90-120℃ 的温度下固化上层组合物通常 30 分钟-4 小时,这也实现下层组合物的固化。

[0191] 当要求附加耐磨和 / 或耐刮涂层沉积到本发明双层涂层的上层上时,则本发明方法的步骤 e) 和 f) 变成:

[0192] e) 利用热法至少部分固化所述上层组合物;

[0193] e1) 将例如此前所限定的附加耐磨和 / 或耐刮层组合物的层沉积到由前一步骤产生的层上;

[0194] e2) 利用热法固化所述附加层组合物;

[0195] f) 回收包含具有主表面的基材的光学制品,所述主表面涂有由相互粘附的下层和上层组成的耐磨和耐刮涂层,和涂有与所述上层粘附的附加耐磨和 / 或耐刮涂层的层。

[0196] 所述上层可以在将附加层组合物沉积到其表面上之前经历表面预处理。此种物理或化学活化处理(旨在增强附加层的粘附)可以选自,但不限于,以上所述的下层活化处理。

[0197] 在第一个备选方案中,在沉积附加耐磨和 / 或耐刮层组合物之前利用热法完全地固化所述上层组合物。它的固化优选在 80-150℃,更优选 90-120℃ 的温度下进行通常 30 分钟-4 小时。

[0198] 在第二个备选方案中,可以在沉积附加层的组合物之前利用热法仅部分地固化所述上层组合物。这一步骤(可以定义为预聚合或预固化步骤)通常在 80-120℃,优选 85-110℃,更优选 90-100℃ 的温度下进行较短时间,通常 1-30 分钟,更优选 3-20 分钟,甚至更优选 5-10 分钟。在该第二备选方案中,本发明的双层涂层的上层表面在沉积附加耐磨和 / 或耐刮层的步骤之前优选不经历任何表面预处理并且所述附加层组合物可以直接地沉积到所述双层涂层的上层上。

[0199] 尽管省略下层表面的预处理中间步骤,但是最终产品在耐磨涂层上层和所述附加层之间获得优异的粘附。

[0200] 然后可以利用热法优选在 80-150℃,优选 90-120℃ 的温度下固化附加层组合物通常 30 分钟至 4 小时,从而还完成上层组合物,和任选地,下层组合物的固化。

[0201] 可以根据任何已知的合适方法沉积耐磨和 / 或耐刮附加层组合物,例如浸涂,旋涂,喷涂,润湿或辊或刷涂,优选通过浸涂或旋涂。

[0202] 包括其上已经形成了本发明耐磨和耐刮涂层的基材的光学制品也可以是存放所述涂层的临时性支撑体,所述涂层等待转移至另一个基材,通常是最终基材,例如眼用透镜的基材。在这种情况下,应该与最终支撑体上的预期堆叠顺序相反的顺序将双层涂层的下

层和上层沉积到所述临时性支撑体上。

[0203] 本发明因此还涉及制造耐磨和耐刮光学制品,例如以上所限定的耐磨和耐刮光学制品的方法,至少包括以下步骤:

[0204] a) 提供具有至少一个主表面的临时性支撑体;

[0205] b) 将例如此前所限定的上层组合物的层沉积到支撑体主表面上;

[0206] c) 利用热法至少部分固化所述上层组合物;

[0207] d) 将例如此前所限定的下层组合物的层沉积到由前一步骤产生的层上;

[0208] e) 利用热法固化所述下层组合物;

[0209] f) 将存在于所述临时性支撑体主表面上的层转移到光学制品基材主表面上;

[0210] g) 回收包括基材的光学制品,所述基材具有涂有耐磨和耐刮涂层的主表面,所述耐磨和耐刮涂层由相互粘附的下层和上层组成。

[0211] 所述临时性支撑体可以是刚性或柔性,优选柔性的。它是可移除支撑体,即,计划一旦将本发明耐磨和耐刮涂层已经转移到通常是最终支撑体的支撑体上就将它移除。

[0212] 可以使用预先涂有脱模剂层以便于转移的临时性支撑体。可以任选地在转移步骤结束时移除此种层。

[0213] 柔性临时性支撑体通常是数毫米厚的精细元件,即优选 0.2-5mm 厚,更优选 0.5-2mm 厚,由塑性材料制成,优选热塑性材料。

[0214] 更薄的膜也可以用作临时性支撑体。

[0215] 可以适合地用于制造临时性支撑体的热塑性(共)聚合物的实例包括聚砜,脂族聚(甲基)丙烯酸酯,例如聚(甲基)丙烯酸甲酯,聚乙烯,聚丙烯,聚苯乙烯,SBM 嵌段共聚物(苯乙烯、丁二烯和甲基丙烯酸甲酯),聚苯硫醚(PPS),聚亚芳基氧化物,聚酰亚胺,聚酯,聚碳酸酯例如双酚 A 型聚碳酸酯,聚氯乙烯,聚酰胺例如尼龙,它们的共聚物和它们的混合物。聚碳酸酯是优选的热塑性材料。

[0216] 临时性支撑体主表面可以包括一个或多个(已经描述的)功能性涂层的堆叠体,它们将与本发明耐磨和耐刮涂层,尤其是例如此前所限定的附加耐磨和/或耐刮层同时地转移在最终支撑体上。当然,待转移的涂层已经与最终支撑体上的预期堆叠顺序相反的顺序沉积到所述临时性支撑体上。

[0217] 此外,在进行转移之前可以在双层涂层的下层上形成其它功能性涂层。

[0218] 本发明还涉及将本发明耐磨和耐刮涂层(或包括所述耐磨和耐刮涂层的涂层堆叠体)从临时性支撑体转移到最终基材的方法。

[0219] 可以根据本领域技术人员已知的任何合适方法转移施加在临时性支撑体上的涂层。

[0220] 也可以将已形成于临时性支撑体上的耐磨和耐刮涂层结合到最终基材上,而不是将它转移,其中支撑体因此与最终基材集成。

[0221] 可以调整传统的沉积方法的备选方案以适合于包括转移步骤的过程。因此,例如,可以在沉积下层组合物之前利用热法完全地固化上层组合物,所述上层在其表面上沉积下层组合物的步骤之前可以经历表面预处理,并且可以利用热法在沉积下层组合物之前仅部分地固化上层组合物。

[0222] 此外,可以分别地将本发明的双层耐刮和耐磨涂层的两个层,以及任何其它涂层

例如附加耐磨和 / 或耐刮层转移至基材上。

[0223] 以下实施例将更详细地说明本发明,但无论如何是非限制性的。除非另有规定,表示的所有百分数是重量百分数。

[0224] 实施例

[0225] 1. 一般程序

[0226] 实施例 1-8 和 11-15 中使用的光学制品包括得自 ESSILOR 的 **ORMA**[®] 透镜基材,所述基材具有 65mm 直径, -2.00 屈光度和 1.2mm 厚度,在其凸面依次涂有:

[0227] - 任选地, 1 μ m 厚的, 任选填充的, 基于 **Witcobond**[®] 234 的聚氨酯型耐冲击底漆层 (实施例 15、19、21、22);

[0228] - 任选地, 2.5 μ m 厚的, 基于环氧基硅烷水解产物的额外耐磨和 / 或耐刮单层涂层 (仅实施例 18)。此种涂层的配方和制备方法将在下文更详细地进行描述;

[0229] - 根据本发明的双层耐刮和耐磨涂层, 其中通过提高从耐磨下层到耐磨上层的四乙氧基硅烷比率获得硬度梯度。

[0230] - 任选地, 附加耐磨和 / 或耐刮涂层 (实施例 20); 和

[0231] - 任选地, 由在真空中蒸发形成的分别厚 27、21、80 和 81nm 的 $ZrO_2/SiO_2/ZrO_2/SiO_2$ 四层的堆叠体组成的涂层 (仅实施例 1、2、4 和 5)。

[0232] 实施例 9、10、16 和 17 是使用没有根据本发明的下和 / 或上层组合物的对比实施例。

[0233] a) 耐磨下层组合物的制备

[0234] 下层组合物 A:

[0235] 将 180g 0.1N 盐酸滴入含 280g Glymo 和 150g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 的溶液。在水解期间, 温度升至 45°C。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时, 然后向其中添加 45g 衣康酸, 14g N- 氰基胍, 330g 甲醇和 1.5g 表面活性剂 FC 430, 以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 30wt%。

[0236] 下层组合物 A1:

[0237] 将 102.8g 0.1N 盐酸滴入含 385.8g Glymo 的烧杯。在水解期间, 温度升至 40-42°C。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时, 然后向其中添加 61.6g 衣康酸, 15.4g N- 氰基胍, 432.9g 甲醇和 1.5g 表面活性剂 FC 430。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 35wt%。

[0238] 下层组合物 A2:

[0239] 将 101.8g 0.1N 盐酸滴入含 445.2g Glymo 的烧杯。在水解期间, 温度升至 43°C。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时, 然后向其中添加 18.9g 乙酰丙酮合铝, 333g 甲醇和 1.5g 表面活性剂 FC 430。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 35wt%。

[0240] 下层组合物 A3:

[0241] 将 151.5g 0.1N 盐酸滴入含 365g Glymo 和 196.6g 四乙氧基硅烷 (TEOS) 的溶液。在水解期间, 温度升至 42°C。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时, 然后向其中添加 18.9g 乙酰丙酮合铝, 166.6g 甲醇和 1.35g 表面活性剂 FC 430。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 35wt%。

[0242] 下层组合物 A4 (对比组合物):

[0243] 在搅拌下将 64g 0.1N 盐酸滴入含 183g Glymo 的烧杯。在水解期间,温度升至 46℃。在 30 分钟之后,水解产物温度降低到 28℃,然后滴加 91g DMDES(二甲基二乙氧基硅烷)。这种添加略微放热(29℃)。

[0244] 在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 583.3g 得自 NISSAN 的胶态二氧化硅分散体 Suncolloid MAST(在甲醇中,30%干物质),10.5g 乙酰丙酮合铝,31.5g 甲乙酮,35.2g 甲醇和 1.5g 表面活性剂 FC 430。该组合物的理论干物质(TDM)为大约 35wt%。

[0245] 下层组合物 A5:

[0246] 将 2.15g 磷酸(纯度:99%)滴入含 271.3g Glymo 和 166.4g TEOS 的溶液。在水解期间,温度升至 45℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 9.6g N-氰基胍,239.3g 去离子水,110.4g 由 Dow Chemical 以商品名 DOWANOL **PM**[®] 销售的 1-甲氧基丙-2-醇和 0.8g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034(Ciba Specialty Chemicals),以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质(TDM)为大约 31.2wt%。

[0247] 备注:在对比实施例 16 中,组合物 A5 用作上层组合物。

[0248] 下层组合物 A6:

[0249] 将 77.6g 0.1N 盐酸滴入含 339.2g Glymo 的烧杯。在水解期间,温度升至 40-42℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 10.8g 衣康酸,3.4g N-氰基胍,367.9g 甲醇和 1.2g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034(Ciba Specialty Chemicals)。该组合物的理论干物质(TDM)为大约 31.35wt%。

[0250] 下层组合物 A7:

[0251] 将 102.4g 0.1N 盐酸滴入含 224g Glymo 和 120g TEOS 的烧杯。在水解期间,温度升至 45℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 36g 衣康酸,11.2g N-氰基胍,264g 甲醇和 0.8g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034(Ciba Specialty Chemicals)。该组合物的理论干物质(TDM)为大约 30wt%。

[0252] 下层组合物 A8:

[0253] 通过混合下表中所提及的组分获得该组合物。所得的层由于钛基胶体而具有高折射率。

[0254]	组分	克
	Glymo	174.88
	HCl 0.1N	71.99
	TiO ₂ /SiO ₂ /ZrO ₂ 复合颗粒胶体(得自 CCIC)	609.61
	Al(Acac) ₃	9.08
	甲乙酮	27.23
	甲醇	9.36
	EFKA [®] 3034	1.50

[0255] b) 耐磨上层组合物的制备

[0256] 上层组合物 B:

[0257] 将 130.5g 0.1N 盐酸滴入含 126.1g Glymo 和 294.4g TEOS 的溶液。在水解期间,

温度升至 49℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 20.8g 衣康酸,5g N-氰基胍,423.1g 甲醇和 1.5g 表面活性剂 FC 430,以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 20wt%。

[0258] 上层组合物 B1:

[0259] 将 152.3g 0.1N 盐酸滴入含 141.3g Glymo 和 346.7g TEOS 的溶液。在水解期间,温度升至 47℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 12g 乙酰丙酮合铝,346g 甲醇和 1.5g 表面活性剂 FC 430,以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 20wt%。

[0260] 上层组合物 B2(对比组合物):

[0261] 将 29.1g 0.1N 盐酸滴入含 127.2g Glymo 的溶液。在水解期间,温度升至 45℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 366.7g 得自 NISSAN 的胶态二氧化硅分散体 Suncolloid MAST(在甲醇中,30%干物质),6.3g 乙酰丙酮合铝,18.9g 甲乙酮,450.4g 甲醇和 1.5g 表面活性剂 FC 430。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 20wt%。

[0262] 上层组合物 B3:

[0263] 将 2.43g 磷酸(纯度:99%)滴入含 169.6g Glymo 和 277.4g TEOS 的溶液。在水解期间,温度升至 45℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 9.6g N-氰基胍,269.5g 去离子水,72.3g 由 Dow Chemical 以商品名 DOWANOL **PM**[®] 销售的 1-甲氧基丙-2-醇和 0.8g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034(Ciba Specialty Chemicals),以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 26wt%。

[0264] 备注:在对比实施例 17 中,组合物 B3 用作下层组合物。

[0265] 上层组合物 B4(对比组合物):

[0266] 将 2.45g 磷酸(纯度:99%)滴入含 90.4g Glymo 和 332.9g TEOS 的溶液。在水解期间,温度升至 45℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 9.6g N-氰基胍,271.7g 去离子水,95.3g 由 Dow Chemical 以商品名 DOWANOL **PM**[®] 销售的 1-甲氧基丙-2-醇和 0.8g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034(Ciba Specialty Chemicals),以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 20.8wt%。

[0267] 上层组合物 B5:

[0268] 将 1.92g 磷酸(纯度:99%)滴入含 102.4g Glymo 和 249.6g TEOS 的溶液。在水解期间,温度升至 45℃。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 5.6g N-氰基胍,219.2g 去离子水,220.5g 由 Dow Chemical 以商品名 DOWANOL **PM**[®] 销售的 1-甲氧基丙-2-醇和 0.8g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034(Ciba Specialty Chemicals),以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 18wt%。

[0269] c) 耐磨双层涂层的沉积程序

[0270] 程序 1

[0271] 通过用下层组合物浸涂涂覆 **ORMA**[®] 眼用透镜基材(任选涂有底漆层,实施例 15)。以使沉积厚度为 3.5 μm 的方式调节这些透镜的反润湿率。然后在烘箱中在 100℃ 下聚合所述下层组合物 3h。

[0272] 在此种聚合之后,使所述涂有耐磨下层的透镜经历旨在激活所述耐磨下层的表面

的表面中间预处理以致促进所述耐磨上层的固定。

[0273] 然后通过用上层组合物浸涂涂覆所述透镜,通过调节反润湿率以获得 $1\mu\text{m}$ 厚的沉积物。然后在烘箱中在 100°C 下聚合此种上层组合物 3h。

[0274] 程序 2

[0275] 通过用下层组合物浸涂涂覆 **ORMA**[®] 眼用透镜基材。以使沉积厚度为 $3.5\mu\text{m}$ 的方式调节这些透镜的反润湿率。然后在烘箱中在 90°C 下预聚合所述下层组合物 10min。

[0276] 然后在室温下冷却所述透镜 15 分钟,然后通过浸涂直接地涂覆上层组合物,通过调节反润湿率以获得 $1\mu\text{m}$ 厚的沉积物。

[0277] 然后在烘箱中在 100°C 下聚合该上层组合物 3h,因此所述下层组合物的聚合也完成。

[0278] 程序 3

[0279] 与程序 2 相同,只是下层的预聚合步骤在 90°C 下进行 15min。

[0280] 程序 4

[0281] 与程序 2 相同,只是下层的预聚合步骤在 100°C 下进行 5min。

[0282] 程序 5

[0283] 与程序 2 相同,只是下层的预聚合步骤在 100°C 下进行 10min。

[0284] 程序 6

[0285] 与程序 2 相同,只是下层的预聚合步骤在 100°C 下进行 30min,聚合步骤在 100°C 下进行 30 分钟。

[0286] 此外,以使沉积的下层组合物为 $3\mu\text{m}$ 厚且沉积的上层组合物为 $1.5\mu\text{m}$ 厚的方式调节透镜反润湿率。

[0287] 程序 7

[0288] 与程序 6 相同,只是在沉积下层组合物之前,通过浸涂用额外耐磨和 / 或耐刮涂层的单层 (以使沉积厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的方式调节透镜的反润湿率) 涂覆 **ORMA**[®] 眼用透镜基材,在烘箱中在 100°C 下预聚合 30min。

[0289] 此外,以使沉积的下层组合物为 $2\mu\text{m}$ 厚且沉积的上层组合物为 $1.5\mu\text{m}$ 厚的方式调节透镜反润湿率。

[0290] 所述额外的单层耐磨和 / 或耐刮涂层由如下获得的组合物形成:

[0291] 将 77.6g 0.1N 盐酸滴入含 339.2g Glymo 的烧杯。在水解期间,温度升至 $40-42^{\circ}\text{C}$ 。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 10.8g 衣康酸,3.4g N- 氰基胍,367.9g 甲醇和 1.2g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034 (CibaSpecialty Chemicals)。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 31.35wt%。

[0292] 程序 8

[0293] 与程序 2 相同,只是在沉积下层组合物之前,通过浸涂用 $8\mu\text{m}$ 厚的耐冲击底漆层涂覆 **ORMA**[®] 眼用透镜基材,在 90°C 下预聚合 30 分钟。

[0294] 所述底漆层由如下制备的组合物形成:依次混合 225.7g 聚氨酯胶乳 **Witcobond**[®] 234, 774.4g 软化水, 370.8g 由 CCIC 销售的胶体填料 HX305W1 (SnO_2 胶体) 和 3g 表面活性剂 Silwet **L-77**[®]。这种底漆组合物的理论干物质为 20%。

[0295] 此外,以使沉积的下层组合物为 $3\mu\text{m}$ 厚的方式调节透镜反润湿率并且在 90°C 下进行下层的预聚合步骤 30min。

[0296] 程序 9

[0297] 通过浸涂用下层组合物涂覆 **ORMA**[®] 眼用透镜基材。以使沉积厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的方式调节这些透镜的反润湿率。然后在烘箱中在 100°C 下预聚合所述下层组合物 30min。

[0298] 然后在室温下冷却所述透镜 15 分钟,然后通过浸涂直接地涂覆上层组合物,通过调节反润湿率以获得 $1.5\mu\text{m}$ 厚的沉积物。然后在烘箱中在 90°C 下预聚合所述上层组合物 30min。

[0299] 在室温下冷却所述透镜 15 分钟,然后通过浸涂直接地涂覆耐磨和 / 或耐刮涂层额外层 (以使沉积厚度为 $1\mu\text{m}$ 的方式调节透镜的反润湿率),此种沉积之后是整体的聚合最后步骤,在 90°C 下进行 30 分钟。

[0300] 这种单层耐磨和 / 或耐刮涂层额外层由如下获得的组合物形成:

[0301] 将 2.45g 磷酸 (纯度:99%) 滴入含 90.4g Glymo 和 332.9g TEOS 的溶液。在水解期间,温度升至 45°C 。在室温下搅拌所述水解溶液 24 小时,然后向其中添加 9.6g N- 氰基胍,271.7g 去离子水,95.3g 由 Dow Chemical 以商品名 DOWANOL **PM**[®] 销售的 1- 甲氧基丙 -2- 醇和 0.8g 表面活性剂 **EFKA**[®] 3034 (Ciba Specialty Chemicals),以改进此种配方的铺展能力。该组合物的理论干物质 (TDM) 为大约 20.8wt%。

[0302] 程序 10:

[0303] 与程序 8 相同,只是底漆层由如下制备的组合物形成:依次混合 171.81g 聚氨酯胶乳 **Witcobond**[®] 234,201.8g 软化水,196.98g 胶态二氧化硅填料 LUDOX H540 (二氧化硅含量 40wt%),531.2g 软化水和 1.844g 表面活性剂 Silwet L-77。这种底漆组合物的理论干物质为 15%。

[0304] d) 耐磨下层的表面预处理程序

[0305] 使用纯碱的表面预处理

[0306] 将涂有耐磨下层的透镜浸入在 50°C 的温度下的 5wt% 纯碱浴中 (试验 1 和 15 例外,其中温度是 40°C),施加超声波,保持 1 分钟。然后在软化水中冲洗它们,并干燥。

[0307] 使用等离子体的表面预处理

[0308] 使涂有耐磨下层的透镜经历氧等离子体处理 (功率 1200W,保持 4.5 分钟,气体流速 O_2 :200mL/min,压力 0.2 巴)。

[0309] 使用电晕的表面预处理

[0310] 使涂有耐磨下层的透镜经历电晕放电处理 (玻璃和电极之间的距离 1cm 至 2cm,处理时间 10 秒,发射器功率 100W)。

[0311] 2. 表征

[0312] 为了评价实施例中获得的涂覆玻璃的性能,利用 BAYER ISTM 试验中获得的值测量耐磨性,使用钢丝绒试验测量耐刮性,使用“交叉划线试验”测量耐磨涂层粘附。

[0313] 在 BAYER ISTM 试验中获得高值指示耐磨性水平高,而在钢丝绒试验中获得低值指示耐刮性水平高。

[0314] 采用的三种试验在下面进行描述。

[0315] a) 耐磨性的表征 :BAYER ISTM 试验 (Bayer 氧化铝)

[0316] 对于涂有本发明耐磨涂层或对比耐磨涂层的基材,对于涂有本发明耐磨涂层和抗反射涂层的基材(实施例 1、2、4、5),对于涂有底漆涂层和本发明耐磨涂层的基材(实施例 15、19、21、22),对于涂有额外耐磨和 / 或耐刮涂层和本发明耐磨双层涂层的基材(实施例 18)或对于涂有本发明耐磨双层涂层和附加耐磨和 / 或耐刮涂层的基材(实施例 20),通过测定 BAYERISTM 值评价耐磨性。

[0317] 基于 ASTM F735-81 标准测定这种 BAYER 值,作出以下修改:进行 300 个循环而不是 200 个并且磨料粉不是沙子而是由 Ceramic Grains(前 Norton Materials, New Bond Street, PO Box 15137 Worcester, Mass. 01615-00137)提供的氧化铝 (Al_2O_3) ZF 152412。

[0318] 这种试验在于在含有限定颗粒尺寸的磨料粉(大约 500g)的容器中在 100 循环 / 分钟的频率下用确定的往复运动同时搅拌样品玻璃和标准玻璃 3 分钟。将样品玻璃的散射测量 H “之前 / 之后”与标准玻璃,特别是 **CR-39[®]**基空白玻璃相比较,所述空白玻璃的 BAYER ISTM 值固定到 1。BAYERISTM 值计算为 $R = H_{\text{标准}} / H_{\text{样品玻璃}}$ 。

[0319] 使用 Pacific Scientific 制造的 Hazeguard 系统模型 XL-211 进行散射测量。

[0320] 当 R 大于或等于 3 且低于 4.5 时,评价 BAYERISTM 值为好,当 R 等于或大于 4.5 时,评价为优异。

[0321] b) 硬度表征 - 耐刮性 (人工试验)

[0322] 使用钢丝绒试验测量耐刮性,所述试验在于用钢丝绒按纤维方向沿着根据本发明涂覆的玻璃的面层手工摩擦 4-5cm 进行 5 次向前和向后移动,同时在这一操作期间在钢丝绒上施加恒压(向前 5kg,向后 2.5kg)。使用对折的一块大约 3cm×3cm 特细号钢丝绒 STARWAX(级别 000)。

[0323] 然后用干布擦拭所述玻璃,用酒精冲洗,然后目测。根据以下分级给出记录(3 种得分:1、3 或 5):

[0324] 1:在玻璃上没有观察到可见刮痕或几乎没有可见刮痕(1-10 条刮痕)

[0325] 3:轻刮伤的玻璃(11-50 条刮痕)

[0326] 5:强刮伤玻璃(多于 50 条刮痕)

[0327] c) 耐磨涂层粘附的表征 (“交叉划线试验”)

[0328] 基于 ASTM D3359-93 标准进行粘附试验并且结果按 0-5 定性排序,0 是最佳结果。

[0329] 所述试验在于使用精密刀具,根据切口线的交叉划线图案切割沉积到基材上的本发明耐磨双层涂层,将粘合带施加到所得交叉划过的涂层上并试图将它们撕下。如果切口的边缘保持特别光滑且没有正方形(在它们划界的那些当中)脱落,则认为结果好,处于水平零。

[0330] 也可以在已经将涂有本发明耐磨双层涂层的透镜基材浸入沸水浴中保持 30 分钟之后,进行这种粘附试验。

[0331] 3. 结果

[0332] 制备的各种光学制品的耐磨和耐刮性能在表 1 中给出。对比试验的结果以粗体示出。

[0333]

表1

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15*	16	17	18	19*	20	21*	22*
下层组合物	A	A	A	A1	A2	A3	A	A1	A	A4	A	A	A	A	A	A6	B3	A7	A7	A5	A7	A8
中间表面 预处理	S	P	C	S	S	S	S	S	S	S	—	—	—	—	S	—	—	—	—	—	—	—
上层组合物	B	B	B	B	B	B	B1	B1	B2	B2	B	B	B	B	B	A5	B4	B5	B5	B3	B5	B5
AR涂层	有	有	无	有	有	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无
Ri	4,7	4,7	4,7	+∞	+∞	4,6	4,7	+∞	4,7	+∞	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	+∞	1,5	4,6	4,6	4	4,6	4,5
Rs	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	4,7	+∞	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	4	0,67	1	1	1,5	1	1
耐磨涂层 沉积程序	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	1	6	6	7	8	9	10	8
Bayer ISTM 试验, 无AR涂层	19,2	12,6	9,8	15,8	17,1	8,1	7,6	9,1	6,4	5,2	16,5	13,5	18,2	14,2	19,4	0,9	6,6	12,5	12,2	11,7	12,7	9,7
钢丝绒试验, 无AR涂层	1	1	1	1	1	1	1	3	1	3	1	1	1	1	1				3		3	3
Bayer ISTM 试验, 无AR涂层	11,2	4,8		6,1	5,8														10			

S = 纯碱, P = 等离子体, C = 电晕, AR = 抗反射。 * 预涂有耐冲击涂层的基材。

[0334] 根据本发明的耐磨涂层提供的性能与如果使用单层涂层会获得的那些相比高得多。在沉积抗反射涂层到耐磨涂层上之后,性能也比如果使用单层涂层会获得的那些高得多。

多。

[0335] 实施例 1-3 表明使用纯碱的中间表面预处理与等离子体或电晕放电处理相比是优选的。

[0336] 组合物 A 和 B (它们含有 GLYMO 和 TEOS 混合物并且使用衣康酸 /N- 氰基胍催化剂体系) 比使用 $\text{Al}(\text{acac})_3$ 催化剂的组合物 A3 和 B1 更有效。

[0337] 对比实施例 9 和 10 (它们使用胶态二氧化硅而不是 TEOS) 的结果在耐磨和耐刮性方面差得多。按相同方式,对比实施例 16 和 17 (它们不提供根据本发明的那些的 R_s 和 / 或 R_i 比例) 的制品具有差的耐磨性。

[0338] 进行的粘附试验 (交叉划线试验) 显示非常强烈的层间粘附 (得分:零),甚至在玻璃保持浸在 100°C 的水中 30 分钟之后仍如此,无论进行本发明方法的第一备选方案 (实施例 1-8 和 15,具有中间表面预处理) 或本发明方法的第二备选方案 (实施例 11-14,没有中间表面预处理),都获得这种结果。在后一种情况下,耐磨涂层的两个层间的粘附通过使下层预聚合获得。

[0339] 引入底漆涂层不改变光学制品的耐磨和耐刮性性能 (实施例 1、15、19、21 和 22 的结果)。

[0340] 在基材和本发明双层涂层之间引入额外的耐磨涂层也产生具有非常高耐磨性的制品 (实施例 18),引入与本发明双层涂层的上层接触的附加耐磨和 / 或耐刮涂层也是一样 (实施例 20)。

[0341] 实施例 19、21 和 22 举例说明了本发明的堆叠体,其包括胶体填充的底漆 (对于实施例 21 为 SiO_2 ,对于实施例 19 和 22 为 SnO_2) 和本身填充有胶体的双层涂层的下层 (实施例 22)。