

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **027776**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.08.31

(51) Int. Cl. **G02B 1/10** (2015.01)
G02B 1/11 (2015.01)

(21) Номер заявки
201500603

(22) Дата подачи заявки
2010.03.26

(54) **ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА В АНТИБЛИКОВОМ ИЛИ ОТРАЖАЮЩЕМ ПОКРЫТИИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗДЕЛИЯ**

(31) **0901475**

(56) FR-A-2917510
US-A1-2004156110
US-A1-2008213473
FR-A-2913116
US-A1-2007166522
US-A1-2005064152

(32) **2009.03.27**

(33) **FR**

(43) **2015.09.30**

(62) **201101392; 2010.03.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЭССИЛОР ЭНТЕРНАСЬОНАЛЬ
(КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ Д'ОПТИК)
(FR)**

(72) Изобретатель:
**Конт Доминик, Пассар Дельфин,
Шерер Карин, Сиржан Жан-Луи (FR)**

(74) Представитель:
Чекалкин А.Ю. (RU)

(57) Объектом настоящего изобретения является применение электропроводящего слоя, содержащего по меньшей мере 30 мас.% оксида олова (SnO_2) по отношению к общей массе электропроводящего слоя, в антистатическом антибликовом или отражающем покрытии, нанесенном на по меньшей мере одну главную поверхность подложки оптического изделия, которая имеет коэффициент поглощения влаги по меньшей мере 0,6 мас.% по отношению к общей массе указанной подложки, при этом указанный коэффициент поглощения влаги измерен после предварительной сушки указанной подложки и последующей выдержки этой подложки в течение 800 ч в закрытой камере при 50°C, относительной влажности 100% и атмосферном давлении, в качестве средства для сохранения прозрачности указанного покрытия или предупреждения появления косметических дефектов в оптическом изделии.

B1**027776****027776****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

В целом настоящее изобретение относится к применению электропроводящего слоя на основе оксида олова в антистатическом антибликовом или отражающем покрытии, нанесенном на подложку оптического изделия, в частности, офтальмологической линзы, для сохранения прозрачности указанного покрытия или предупреждения появления косметических дефектов в оптическом изделии.

Уровень техники

Как известно, поверхность офтальмологических стекол как минеральных, так и органических, защищают при помощи твердых покрытий (стойких к истиранию и/или к царапинам), как правило, на основе полисилоксана. Известно также, что офтальмологические линзы обрабатывают таким образом, чтобы предупредить появление бликов, создающих неудобство для пользователя линзы и его собеседников. В этом случае линза содержит антибликовое однослойное или многослойное покрытие, как правило, из минерального вещества.

Если в своей структуре линза содержит твердое стойкое к истиранию покрытие, то антибликовое покрытие, как правило, наносят на поверхность стойкого к истиранию слоя. Такое наложение снижает ударную прочность, так как повышает жесткость системы, которая становится ломкой. Эта проблема хорошо известна в области производства офтальмологических линз из органического стекла.

Для устранения этого недостатка было предложено располагать грунтовочный противоударный слой между линзой из органического стекла и твердым стойким к истиранию покрытием.

Известно также, что оптические изделия, выполненные преимущественно из изолирующих материалов, проявляют тенденцию к зарядке своей поверхности статическим электричеством, в частности, когда их чистят в сухих условиях, протирая их поверхность тряпочкой, куском синтетической губки или полиэстера (трибозлектричество). Заряды на их поверхности создают электростатическое поле, которое может притягивать и задерживать находящиеся поблизости (несколько сантиметров) объекты очень небольшой массы, как правило, малоразмерные частицы, такие как пыль, в течение всего времени, пока на изделии остается заряд.

Чтобы уменьшить или устранить притяжение частиц, необходимо снизить интенсивность электростатического поля, то есть уменьшить число статических зарядов, присутствующих на поверхности изделия. Этого можно добиться, сделав заряды подвижными, например, добавив слой из материала, способствующего большой подвижности "носителей заряда". Материалами, способствующими максимальной подвижности, являются проводящие материалы. Таким образом, материал повышенной проводимости позволяет быстрее рассеивать заряды.

Из предшествующего уровня техники известно, что оптическое изделие может приобретать антистатические свойства за счет включения в его поверхность в числе других функциональных покрытий по меньшей мере одного электропроводящего слоя или "антистатического слоя", при этом данные два термина можно применять равнозначно.

Этот антистатический слой может представлять собой внешний слой набора функциональных покрытий, промежуточный (внутренний) слой или может быть слоем, нанесенным непосредственно на подложку оптического изделия. Наличие такого слоя в числе других слоев придает изделию антистатические свойства, даже если электростатическое покрытие расположено между двумя не антистатическими покрытиями или подложками.

Под "антистатическим" следует понимать свойство не удерживать и/или не распространять существенный электростатический заряд. Обычно считают, что изделие обладает приемлемыми антистатическими свойствами, если оно не притягивает и не удерживает пыли и мелких частиц после протирания его поверхности соответствующей тряпочкой. Оно может быстро рассеивать накапливающиеся электростатические заряды, в результате чего такое изделие становится более "чистым" после протирания.

Можно использовать различные методы для количественной характеристики антистатических свойств материала.

Часто антистатическое свойство материала связано с его статическим потенциалом. Когда статический потенциал материала (измеренный, пока изделие еще не заряжено) равен $0 \pm 0,1$ кВ (по абсолютной величине), материал является антистатическим, если же его статический потенциал отличается от $0 \pm 0,1$ кВ (по абсолютной величине), материал называют статическим.

Согласно другому методу способность стекла удалять статический заряд, появившийся в результате протирания тканью или любого другого процесса генерирования заряда (например заряд от коронарного разряда), можно характеризовать количественно посредством измерения времени рассеяния указанного заряда. В настоящей заявке стекло считается антистатическим, если время его разрядки меньше или равно 500 мс. Статические стекла могут иметь время разрядки порядка нескольких десятков секунд и после протирания могут притягивать окружающую пыль в течение всего времени, необходимого для их разрядки.

Известные антистатические покрытия содержат по меньшей мере один антистатический агент, который, как правило, является (полу)проводящим металлическим оксидом, при необходимости, допированным, таким как оксид олова-индия (ИТО), оксид цинка.

Чаще всего используют оксид олова-индия (ITO). При этом речь может идти об оксиде олова, допированном индием, или об оксиде индия, допированном оловом. Как правило, наиболее распространенным материалом является оксид индия, допированный оловом, при этом олово добавляют из расчета 5-17 мас. %.

В заявках или патентах EP 0834092, DE 3942990, DE 4117257, US 6852406, US 2008/028984 и US 2002/018887 описаны оптические изделия, в частности офтальмологические линзы, содержащие антибликовый набор слоев минерального происхождения, в том числе прозрачный электропроводящий слой минерального происхождения, нанесенный вакуумным способом, на основе оксида титана, оксида олова-индия (ITO), оксида цинка, оксида олова и т.д. Слой ITO, описанный в US 6852406, обычно получают из источника, содержащего 90% оксида индия и 10% оксида олова.

В заявке WO 2009/004222, поданной на имя заявителя, описано оптическое изделие с антибликовыми свойствами, содержащее подложку, имеющую по меньшей мере одну главную поверхность, покрытую антибликовым покрытием, которое может содержать по меньшей мере один электропроводящий слой. Предпочтительно этот слой содержит оксид металла, выбираемый из группы, в которую входят оксиды индия, олова, цинка и их смеси, при этом наиболее предпочтительным материалом является оксид олова-индия (ITO).

Однако антибликовые покрытия, содержащие антистатический слой на основе ITO, нельзя признать полностью удовлетворительными.

Недостатком антистатических слоев на основе ITO является значительное поглощение в видимой области спектра, поэтому их толщина должна быть относительно небольшой, чтобы не влиять на свойства прозрачности оптического изделия. Так, слои ITO характеризуются чрезмерным уровнем желтого, когда их наносят на некоторые подложки, такие как подложка ORMA®, что можно обнаруживать невооруженным глазом, если слой ITO имеет толщину более 6,5 нм.

Но самым главным недостатком, связанным с использованием проводящих антистатических слоев, в частности слоев ITO, является появление дефектов, называемых косметическими дефектами, на оптическом изделии по истечении относительно короткого времени после изготовления оптического изделия с антибликовыми и антистатическими свойствами. Такие дефекты препятствуют коммерциализации оптических изделий, на которых они наблюдаются. В зависимости от подложек эти дефекты могут присутствовать с самого начала или появляются после определенного времени использования офтальмологических линз, которое может составлять от нескольких дней до нескольких месяцев. Эти дефекты представляют собой точки или линии на поверхности изделия.

Как правило, проводящие слои наносят ионным напылением (IAD). Авторы изобретения установили, что такое ионное напыление приводит к существенному снижению степени появления дефектов.

Ни один из вышеупомянутых документов не рассматривает проблему появления косметических дефектов.

Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение призвано предложить прозрачное оптическое изделие, в частности, офтальмологическую линзу, которое одновременно обладает антистатическими и антибликовыми или отражающими свойствами, при необходимости, свойствами стойкости к истиранию и/или к царапинам и/или ударной стойкости, но на котором в течение времени не появляются косметические дефекты и которое сохраняет отличные свойства взаимного сцепления различных слоев покрытия.

Другой задачей изобретения является получение оптического изделия, антистатические свойства которого являются стабильными во времени.

Настоящее изобретение призвано предложить также способ изготовления вышеуказанного изделия, который можно легко интегрировать в классический процесс изготовления указанных изделий и который при этом не содержит стадии нагрева подложки.

Авторы изобретения установили, что необходимо учитывать природу материала, образующего антистатический слой, и выбирать специальный материал для решения технической проблемы. Эту проблему невозможно решить путем изменения местонахождения антистатического покрытия в наборе слоев.

Авторы изобретения также определили характеристику подложек, подверженных дефектам этого типа после нанесения антибликового (или отражающего) покрытия, и определили, какие подложки не имеют таких дефектов при любой природе антистатического слоя.

Принципом настоящего изобретения является то, что использование в антибликовом или отражающем покрытии некоторых антистатических слоев на основе SnO_2 не приводит к появлению косметических дефектов на подложках, коэффициент поглощения влаги которых превышает 0,6 мас. %, и позволяет, таким образом, сохранять прозрачность указанного покрытия, в частности, во времени, и препятствовать его ухудшению.

В связи с этим, объектом настоящего изобретения является оптическое изделие с антистатическими и антибликовыми или отражающими свойствами, содержащее подложку, имеющую по меньшей мере одну главную поверхность, покрытую антибликовым или отражающим покрытием, при этом указанное покрытие содержит по меньшей мере один электропроводящий слой, содержащий по меньшей мере 30

мас.%, предпочтительно по меньшей мере 40 мас.% и еще предпочтительнее по меньшей мере 50 мас.% оксида олова (SnO_2) по отношению к общей массе электропроводящего слоя, при этом указанный электропроводящий слой нанесен ионным напылением, и указанная подложка имеет коэффициент поглощения влаги, превышающий или равный 0,6 мас.% по отношению к общей массе указанной подложки, при этом коэффициент поглощения влаги измеряют после предварительной сушки указанной подложки, а затем выдержки этой подложки в течение 800 ч в закрытой камере при 50°C, при относительной влажности 100% и при атмосферном давлении.

Объектом настоящего изобретения также является способ изготовления такого оптического изделия, содержащий, по меньшей мере, следующие стадии, на которых:

обеспечивают оптическое изделие, содержащее подложку, имеющую по меньшей мере одну главную поверхность, при этом указанная подложка имеет коэффициент поглощения влаги, превышающий или равный 0,6 мас.% по отношению к общей массе указанной подложки, который измеряют, как было указано выше;

на указанную главную поверхность подложки наносят антибликовое или отражающее покрытие, которое содержит, по меньшей мере, один электропроводящий слой, содержащий по меньшей мере 30 мас.% оксида олова (SnO_2) по отношению к общей массе электропроводящего слоя, при этом нанесение указанного электропроводящего слоя производят ионным напылением,

получают оптическое изделие, содержащее подложку с главной поверхностью, покрытой указанным антибликовым или отражающим покрытием, которое содержит указанный электропроводящий слой.

Представленное в дальнейшем описание изобретение в основном относится к антибликовым покрытиям, но его можно применять также для отражающих покрытий с учетом некоторых необходимых изменений. Однако предпочтительно изобретение применяют для антибликовых покрытий.

В настоящей заявке, когда оптическое покрытие содержит на своей поверхности одно или несколько покрытий, выражение "наносить слой или покрытие на изделие" означает, что слой или покрытие наносят на внешнюю (открытую) поверхность наружного покрытия изделия, то есть на его покрытие, наиболее удаленное от подложки.

Покрытие, которое находится "на" подложке или которое наносят "на" подложку, определяют как покрытие, которое: (i) располагают над подложкой, которое (ii) не обязательно входит в контакт с подложкой, то есть, между подложкой и рассматриваемым покрытием могут быть нанесены одно или несколько промежуточных покрытий, и которое (iii) не обязательно полностью покрывает подложку. Когда говорят "под слоем 2 находится слой 1", то понятно, что слой 2 находится дальше от подложки, чем слой 1.

Оптическое изделие, полученное в соответствии с настоящим изобретением содержит подложку, предпочтительно прозрачную, имеющую переднюю и заднюю главные стороны, при этом, по меньшей мере, одна из указанных главных сторон (предпочтительно обе главные стороны) содержат антистатическое антибликовое покрытие.

Под задней стороной (как правило, вогнутой) подложки следует понимать сторону, которая во время использования изделия находится ближе всего к глазу пользователя. Под передней стороной (как правило, выпуклой), наоборот, следует понимать сторону, которая во время использования изделия наиболее удалена от глаза пользователя.

Изделие в соответствии с настоящим изобретением может быть любым оптическим изделием, таким как экран или зеркало, но предпочтительно оно является оптической линзой, предпочтительно офтальмологической линзой для очков или заготовкой оптической или офтальмологической линзы. Предпочтительно офтальмологическая линза в соответствии с настоящим изобретением обладает повышенной пропускающей способностью.

Антибликовое покрытие в соответствии с настоящим изобретением можно выполнять по меньшей мере на одной из главных сторон голой, то есть не содержащей покрытия подложки или по меньшей мере на одной из главных сторон подложки, уже содержащей одно или несколько функциональных покрытий.

Подложка оптического изделия в соответствии с настоящим изобретением обязательно является органическим стеклом, например, из термопластического или термореактивного пластического материала.

Она должна иметь коэффициент поглощения влаги, превышающий или равный 0,6 мас.% по отношению к общей массе указанной подложки, предпочтительно превышающий или равный 0,7 мас.%, при этом коэффициент поглощения влаги измеряют после предварительной сушки указанной подложки и ее выдержки в течение 800 ч в закрытой камере при 50°C, при относительной влажности 100% и при атмосферном давлении. Действительно, авторы изобретения установили, что подложки с коэффициентом поглощения влаги менее 0,6 мас.% в вышеуказанных условиях испытания не способствуют появлению косметических дефектов.

Определение коэффициента поглощения влаги подложки производят посредством хорошо известных специалистам методов, которые не создают никаких сложностей в применении. Они будут подробно описаны в экспериментальной части.

Подложку оптического изделия в соответствии с настоящим изобретением можно выбирать из сле-

дующих семейств материалов при условии, что они отвечают вышеуказанной характеристике коэффициента поглощения влаги: (мет)акриловые (со)полимеры, в частности, поли(метилметакрилат) (ПММА), тιο(мет)акриловые (со)полимеры, поливинилбутираль (ПВБ), полиуретаны (ПУ), поли(тиоуретаны), (со)полимеры аллилкарбонатов многоатомных спиртов, термопластические сополимеры винила этилена/ацетата, полиэфир, такие как поли(этилентерефталат) (ПЭТ) или поли(бутилентерефталат) (ПБТ), полиэпоксиды, сополимеры поликарбонатов/ полиэфиров, сополимеры циклоолефинов, такие как сополимеры этилена/норборнена или этилена/циклопентадиена и их комбинации. Разумеется, подложки можно получать посредством полимеризации смесей мономеров, или они могут содержать смеси этих полимеров и сополимеров.

Наиболее предпочтительными классами подложек являются поли(тиоуретаны), полиэписульфиды и смолы, получаемые в результате полимеризации или сополимеризации алкиленгликоль бис-аллилкарбонатов, при условии, что они имеют коэффициент поглощения влаги, превышающий или равный 0,6%.

Примерами подложек, наиболее подходящих для реализации изобретения, являются подложки, получаемые из смол MR6®, MR7® и MR8® (термореактивные политиоуретановые смолы). Различные подложки на основе политиоуретановых смол выпускает компания Mitsui Toatsu Chemicals, и эти подложки, а также мономеры, предназначенные для их получения, описаны, в частности, в патентах US 4689387, US 4775733, US 5059673, US 5087758 и US 5191055.

Подходят также подложки, получаемые посредством (со)полимеризации диэтиленгликоль бис-аллилкарбоната (линзы ORMA® ESSILOR). Базовый мономер для их синтеза продается, например, под товарным знаком CR-39® компанией PPG Industries.

Примерами подложек, которые не подходят для изобретения, так как имеют коэффициент поглощения влаги намного ниже 0,6%, являются минеральные подложки (силикатные стекла), подложка 1,74®, которая выполнена на основе смолы полиэписульфида, и подложки из смолы бисфенол-А гомополикарбоната, выпускаемые, в частности, компанией TEIJIN под товарным знаком PANLITE®, компанией GENERAL ELECTRIC COMPANY под товарным знаком LEXAN®, компанией BAYER под товарным знаком BAYBLEND®, компанией MOBAY CHEMICAL Corp. под товарным знаком MAKROLON® и компанией DOW CHEMICAL Co. под товарным знаком CALIBRE®.

Перед нанесением антибликового покрытия на подложку, которая уже может содержать покрытие, например, покрытие против истирания и/или против царапин, поверхность указанной подложки, возможно содержащую покрытие, подвергают обработке физической или химической активации, предназначенной для повышения сцепления антибликового покрытия. Как правило, эту предварительную обработку осуществляют в вакууме. Речь может идти о бомбардировке энергетическими и/или реакционно-способными частицами, например, ионным пучком ("Ion Pre-Cleaning" или "IPC") или электронным пучком, об обработке коронным разрядом, тлеющим разрядом, обработке ультрафиолетовым излучением или обработке плазмой в вакууме, как правило, кислородной или аргонной плазмой. Речь может также идти о кислотной или щелочной поверхностной обработке и/или обработке растворителями (водой или органическим растворителем). Некоторые из этих видов обработки можно комбинировать. Благодаря этой обработке очистки оптимизируют чистоту и реакционную способность поверхности подложки.

Под энергетическими (и/или реакционноспособными) частицами следует понимать, в частности, ионные частицы с энергией от 1 до 300 эВ, предпочтительно от 1 до 150 эВ, еще предпочтительнее от 10 до 150 эВ и наиболее предпочтительно от 40 до 150 эВ. Энергетическими частицами могут быть химические вещества, такие как ионы, радикалы или частицы, такие как фотоны или электроны.

Предпочтительной предобработкой поверхности подложки является обработка ионной бомбардировкой, осуществляемой при помощи ионной пушки, при этом ионы являются частицами, образованными атомами газа, из которых вырван один или несколько электронов. В качестве ионизированного газа предпочтительно применяют аргон (ионы Ar^+), а также кислород или их смеси под напряжением ускорения, которое, как правило, составляет от 50 до 200 В, при плотности тока, обычно составляющей от 10 до 100 мкА/см² на активируемой поверхности, и, как правило, при остаточном давлении в вакуумной камере, которое может варьировать от 8×10^{-5} до 2×10^{-4} мбар.

Оптическое изделие в соответствии с настоящим изобретением содержит антибликовое (или отражающее) покрытие, предпочтительно нанесенное на стойкое к истиранию покрытие.

В дополнение к одному или нескольким слоям на основе оксида олова, оптическое изделие содержит антибликовое или отражающее покрытие, которое может быть любым антибликовым или отражающим покрытием, классически применяемым в области оптики, в частности, офтальмологической оптики.

Антибликовое покрытие определяют как покрытие, наносимое на поверхность оптического изделия и улучшающее антибликовые свойства конечного оптического изделия. Оно позволяет уменьшить отражение света на границе раздела изделие-воздух в относительной широкой области видимого спектра.

Отражающее покрытие производит обратный эффект, то есть оно увеличивает отражение световых лучей. Такой тип покрытия применяют, например, для получения зеркального эффекта в солнцезащитных линзах. Антибликовые или отражающие покрытия могут также содержать один или несколько сло-

ев, поглощающих в видимом спектре, что позволяет производить оптические изделия для солнцезащитных очков.

Как известно, обычно антибликовые покрытия содержат один слой или многослойный набор диэлектрических материалов. Предпочтительно такими являются многослойные покрытия, содержащие слои с высоким коэффициентом преломления (ВП) и слои с низким коэффициентом преломления (НП).

Отражающие покрытия образованы слоями такой же природы, что и антибликовые покрытия, но их коэффициенты преломления, число и толщину слоев определяют таким образом, чтобы покрытие производило отражающий эффект, что само по себе известно специалистам.

В настоящей заявке слой антибликового покрытия называют слоем с высоким коэффициентом преломления, если его коэффициент преломления превышает 1,55, предпочтительно превышает или равен 1,6, еще предпочтительнее превышает или равен 1,8 и наиболее предпочтительно превышает или равен 2,0. Слой антибликового покрытия называют слоем с низким коэффициентом преломления, если его коэффициент преломления меньше или равен 1,55, предпочтительно меньше или равен 1,50, еще предпочтительнее меньше или равен 1,45. Если только не указано иное, коэффициенты преломления, применяемые в настоящем изобретении, выражены при 25° и для длины волны 550 нм.

Слои ВП являются классическими слоями с высоким коэффициентом преломления, хорошо известными в технике. Как правило, они содержат один или несколько минеральных оксидов, таких как, без ограничения, диоксид циркония (ZrO_2), оксид титана (TiO_2), пентоксид тантала (Ta_2O_5), оксид неодима (Nd_2O_3), оксид празеодима (Pr_2O_3), титанат празеодима ($PrTiO_3$), La_2O_3 , Dy_2O_5 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 . Согласно варианту выполнения изобретения слой на основе SnO_2 в соответствии с настоящим изобретением образует слой ВП антибликового покрытия. Предпочтительными материалами являются TiO_2 , $PrTiO_3$, ZrO_2 , SnO_2 и их смеси.

Согласно частному варианту выполнения изобретения по меньшей мере один слой ВП антибликового покрытия является слоем на основе TiO_2 , повышенный коэффициент преломления которого представляет особый интерес. Предпочтительно его наносят ионным напылением (IAD), что повышает сжатие этого слоя и, следовательно, его коэффициент преломления.

Согласно другому частному варианту выполнения изобретения по меньшей мере один слой ВП антибликового покрытия является слоем на основе $PrTiO_3$, повышенная термостойкость которого представляет особый интерес.

Слои НП тоже хорошо известны и могут содержать, без ограничения, SiO_2 , MgF_2 , ZrF_4 , глинозем (Al_2O_3), в небольшом количестве AlF_3 , хиолит ($Na_3[Al_3F_{14}]$), криолит ($Na_3[AlF_6]$) и их смеси, предпочтительно SiO_2 или SiO_2 , дотированный глиноземом, который способствует повышению термической стойкости антибликового покрытия. Можно также использовать слои $SiOF$ (SiO_2 , допированный фтором).

Если используют слой НП, содержащий смесь SiO_2 и Al_2O_3 , то предпочтительно он содержит от 1 до 10 мас.%, еще предпочтительнее от 1 до 8 мас.% и наиболее предпочтительно от 1 до 5 мас.% Al_2O_3 относительно общей массы $SiO_2 + Al_2O_3$ в этом слое. Большее количество глинозема может отрицательно сказаться на сцеплении антибликового покрытия и приведет к слишком большому коэффициенту преломления этого слоя. Согласно предпочтительному варианту выполнения по меньшей мере один слой НП антибликового покрытия содержит смесь SiO_2 и Al_2O_3 и предпочтительно образован смесью SiO_2 и Al_2O_3 .

В предпочтительном варианте выполнения изобретения используют один или несколько слоев НП, содержащих смесь SiO_2 и Al_2O_3 в антибликовых покрытиях в соответствии с настоящим изобретением, что позволяет получить антибликовые покрытия, одновременно являющиеся антистатическими с оптимизированной критической температурой, то есть обладающие высоким сопротивлением растрескиванию, когда они подвергаются воздействию повышенной температуры.

Авторы изобретения установили, что в наборах слоев в соответствии с настоящим изобретением присутствие одного или нескольких слоев НП, содержащих смесь SiO_2 и Al_2O_3 , может способствовать появлению и даже существенно повысить присутствие косметических дефектов. Авторы изобретения установили, что эти смешанные слои SiO_2/Al_2O_3 лучше наносить, подавая в камеру для их нанесения газ, предпочтительно инертный газ, такой как аргон, ксенон, криптон, неон или кислород или смесь из двух и более таких газов.

Таким образом, изобретение позволяет получить хорошее антибликовое покрытие, содержащее, по меньшей мере, один электропроводящий слой, содержащий по меньшей мере 30 мас.% SnO_2 и по меньшей мере один слой с низким коэффициентом преломления SiO_2/Al_2O_3 , нанесенный с добавлением газа в вакуумную камеру во время указанного нанесения.

Это добавление газа позволяет регулировать давление в камере во время нанесения слоя SiO_2/Al_2O_3 . Интервал рекомендованного давления в камере во время добавления газа или газов, как правило, колеблется от 5×10^{-5} до 3×10^{-4} мбар, предпочтительно от 1×10^{-4} до 3×10^{-4} мбар и еще предпочтительнее от $1,5 \times 10^{-4}$ до 3×10^{-4} мбар.

Это добавление газа отличается от обработки ионной бомбардировкой, такой как ионное напыление (IAD), а также отличается от стадии осаждения в паровой фазе материалов, таких как SiO_2 и Al_2O_3 .

Как правило, слои ВП имеют физическую толщину от 10 до 120 нм, и слои НП имеют физическую толщину от 10 до 100 нм.

Предпочтительно общая толщина антибликового покрытия меньше 1 микрометра, еще предпочтительнее - меньше или равна 800 нм и наиболее предпочтительно - меньше или равна 500 нм. Предпочтительно общая толщина антибликового покрытия превышает 100 нм, еще предпочтительнее превышает 150 нм.

Предпочтительно антибликовое покрытие содержит по меньшей мере два слоя с низким коэффициентом преломления (НП) и по меньшей мере два слоя с высоким коэффициентом преломления (ВП). Предпочтительно общее число слоев антибликового покрытия меньше или равно 8, еще предпочтительнее меньше или равно 6.

Слои ВП и НП не обязательно должны чередоваться в антибликовом покрытии, хотя это можно предусмотреть в варианте выполнения изобретения. Два слоя ВП (или больше) можно наносить друг на друга, точно так же два слоя НП (или больше) можно наносить друг на друга.

Согласно варианту выполнения изобретения антибликовое покрытие содержит один подслой. В этом случае, как правило, он образует первый слой этого антибликового покрытия в порядке нанесения слоев, то есть слой антибликового покрытия, который находится в контакте с нижележащим покрытием (которое, как правило, является покрытием против истирания и против царапин) или с подложкой, если антибликовое покрытие наносят непосредственно на подложку, за исключением частного случая, когда покрытие на основе оксида олова в соответствии с настоящим изобретением образует первый слой антибликового покрытия.

Под подслоем антибликового (или отражающего) покрытия или адгезивным слоем следует понимать покрытие относительно большой толщины, используемое с целью повышения стойкости к истиранию и/или к царапинам указанного покрытия и/или для улучшения его сцепления с подложкой или с нижележащим покрытием.

Учитывая свою относительно большую толщину, подслой практически не участвует в антибликовой (или отражающей) оптической активности, в частности, в случае, когда он имеет коэффициент преломления, близкий к голой подложке, если подслоем наносят на голую подложку, или к покрытию, если подслоем наносят на содержащую покрытие подложку. В остальной части описания подслоем будет отличаться от слоев антибликового покрытия, нанесенных на этот подслой, тем, что последние можно считать оптическими в отличие от подслоя, который не образует слоя с оптическим эффектом.

Подслоем должен иметь достаточную толщину, чтобы обеспечивать стойкость к истиранию антибликового покрытия, но предпочтительно не слишком большую, чтобы избежать светового поглощения, которое в зависимости от природы подслоя может существенно снизить относительный показатель преломления n_r .

Предпочтительно подслоем содержит слой на основе SiO_2 толщиной, предпочтительно превышающей или равной 75 нм, еще предпочтительнее превышающей или равной 80 нм, еще предпочтительнее превышающей или равной 100 нм и наиболее предпочтительно превышающей или равной 150 нм. Как правило, его толщина должна быть меньше 250 нм, предпочтительно меньше 200 нм. Согласно частному варианту выполнения этот подслой представляет собой слой SiO_2 .

Указанный слой на основе SiO_2 может содержать, кроме кремнезема, один или несколько других материалов, обычно используемых в изготовлении подслоев, например, один или несколько материалов, выбираемых из диэлектрических материалов, описанных выше в настоящей заявке.

Предпочтительно используют подслоем в виде только одного слоя (монослой). Вместе с тем, подслоем может быть ламинированным (многослойным). Подслои, используемые в рамках настоящего изобретения, более подробно описаны в заявках WO 2008/107325 и WO 2009/004222, которые указаны здесь в качестве ссылок.

Предпочтительно различные слои антибликового покрытия (в которое входит также антистатический слой) наносят посредством вакуумного способа по одной из следующих технологий:

- i) осаждением из паровой фазы, при необходимости, с использованием ионного пучка;
- ii) посредством распыления при помощи ионного пучка;
- iii) путем катодного распыления;
- iv) химическим осаждением из паровой фазы с участием плазмы.

Эти различные технологии описаны в трудах "TBIIn Film Processes" and "TBIIn Film Processes II", Vossen & Kern, Ed., Academic Press, соответственно 1978 и 1991 г. Наиболее рекомендуемой технологией является вакуумное осаждение из паровой фазы.

Предпочтительно нанесение каждого из слоев антибликового покрытия осуществляют вакуумным осаждением из паровой фазы.

Стадию обработки описанными выше энергетическими частицами можно осуществлять совместно с нанесением одного или нескольких различных слоев антибликового покрытия.

Технология нанесения покрытия ионным напылением или "IAD" (от Ion Assisted Deposition) описана, в частности, в патентной заявке US 2006/017011 и в патенте US 5268781. Она не требует нагрева подложек, что представляет интерес для нанесения покрытия на термочувствительные подложки, такие как

подложки из органического стекла.

Осаждение из паровой фазы с ионным напылением состоит в нанесении пленки материала на подложку вакуумным осаждением из паровой фазы с одновременной бомбардировкой поверхности подложки пучком ионов, испускаемым ионной пушкой, при этом ионы являются частицами, состоящими из атомов газа, из которых удалили один или несколько электронов. Ионная бомбардировка приводит к атомной перекомпоновке в слое во время нанесения, что позволяет уплотнить его во время его формирования. Кроме уплотнения обработка IAD позволяет улучшить сцепление наносимых слоев и повысить их коэффициент преломления.

Предпочтительно она состоит в бомбардировке обрабатываемой поверхности ионами кислорода с плотностью тока, как правило составляющей от 10 до 200 мкА/см², предпочтительно от 30 до 100 мкА/см² на активированной поверхности, и, как правило, при остаточном давлении в вакуумной камере, которое может колебаться от 6×10^{-6} до 2×10^{-4} мбар, предпочтительно от 8×10^{-5} до 2×10^{-4} мбар. Можно также применять другие ионизированные газы в комбинации с кислородом или без него, например, такими как аргон, азот, в частности, смесь O₂ и аргона в объемном соотношении 2:1 или 1:2.

При необходимости обработку физической или химической активации можно производить на поверхности одного или нескольких слоев антибликового покрытия до нанесения последующего слоя, в частности, на поверхности предпоследнего слоя этого покрытия и/или на поверхности подслоя при его наличии.

Обработку физической или химической активации можно выбрать среди видов предобработки, которым можно подвергать подложку и которые уже были представлены выше. Предпочтительной предобработкой является ионная бомбардировка, обычно осуществляемая в вакууме, например, с использованием пучка ионов аргона, генерируемого при помощи ионной пушки, и она позволяет, с одной стороны, улучшить свойства абразивной стойкости антибликового покрытия и, с другой стороны, повысить его адгезивные свойства.

Используемые антибликовые покрытия и способы их получения более подробно описаны в заявке WO 2009/004222, которая приведена здесь в качестве ссылки.

Изделие в соответствии с настоящим изобретением становится антистатическим, благодаря включению в антибликовое покрытие по меньшей мере одного электропроводящего слоя, содержащего по меньшей мере 30 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 40 мас.% и еще предпочтительнее по меньшей мере 50 мас.% оксида олова (SnO₂) по отношению к общей массе электропроводящего слоя. В настоящей заявке этот слой называется также "слоем на основе оксида олова".

Предпочтительно массовое содержание оксида олова в указанном электропроводящем слое превышает или равно одному из следующих значений: 70, 75, 80, 90, 95, 97, 99, 99,5, 99,9, 99,95%. В идеале указанный электропроводящий слой образован слоем SnO₂.

Указанный слой на основе оксида олова в соответствии с настоящим изобретением может содержать другие компоненты, в частности, металлические оксиды, в частности, электропроводящие металлические оксиды, которые предпочтительно обладают высокой прозрачностью. В частности, он может содержать оксид титана и/или оксид цинка.

Предпочтительно электропроводящий слой в соответствии с настоящим изобретением в любом своем виде не содержит индия, например металлического индия или оксида индия.

Электропроводящий слой можно располагать в разных местах антибликового покрытия, при этом он не должен мешать антибликовым свойствам. Например, его можно наносить на подслоя (при его наличии), то есть между подслоем и другими слоями антибликового покрытия. Его можно наносить также под подслоем (при его наличии), то есть между подслоем и подложкой, при необходимости, содержащей функциональные покрытия. В целом он может представлять собой первый слой антибликового покрытия (в порядке нанесения), то есть может быть нанесен непосредственно на подложку, при необходимости, содержащую функциональные покрытия. Предпочтительно его располагают между двумя оптическими диэлектрическими слоями антибликового покрытия и/или под оптическим слоем с низким коэффициентом преломления антибликового покрытия. В оптимальном варианте выполнения изобретения слой на основе SnO₂ представляет собой предпоследний слой антибликового покрытия в порядке формирования набора слоев, при этом последним слоем указанного антибликового покрытия предпочтительно является слой НП.

Согласно частному варианту выполнения изобретения указанный слой на основе SnO₂ не является последним слоем (наружным слоем) антибликового покрытия. Согласно другому частному варианту выполнения изобретения указанный слой на основе SnO₂ не является первым слоем антибликового покрытия.

Электропроводящий слой должен быть достаточно тонким, чтобы не ухудшать прозрачность антибликового покрытия. Как правило, его толщина колеблется от 0,1 до 150 нм, предпочтительно от 0,1 до 50 нм. Толщина менее 0,1 нм не позволяет получить достаточную электропроводимость, тогда как толщина более 150 нм не позволяет получить требуемые характеристики прозрачности и слабого поглощения. Предпочтительно его толщина составляет от 0,1 до 30 нм, предпочтительно от 1 до 20 нм и еще предпочтительнее от 1 до 15 нм. Согласно варианту выполнения изобретения толщина указанного элек-

тропроводящего слоя превышает или равна 6 нм. Все значения толщины, указанные в настоящей заявке, являются значениями физической толщины.

Как правило, электропроводящий слой на основе SnO_2 способствует получению антибликовых свойств, в частности, когда его не располагают под возможным подслоем, и представляет собой слой с высоким коэффициентом преломления в антибликовом покрытии (коэффициент преломления порядка 2).

Согласно существенному отличительному признаку изобретения нанесение указанного электропроводящего слоя производят с использованием ионного напыления, то есть при помощи описанной выше технологии, чтобы снизить поглощение в видимой области слоя на основе SnO_2 и чтобы получить хорошее сцепление.

Авторы изобретения отметили, что можно повысить интенсивность ионной бомбардировки во время нанесения проводящего слоя, содержащего достаточное количество SnO_2 , не рискуя существенно увеличить частотность последующего появления косметических дефектов, тогда как такое повышение интенсивности ионной бомбардировки, как правило, приводит к значительному возрастанию косметических дефектов для слоев, подвергаемых такой бомбардировке, в частности, проводящих слоев на основе проводящих металлических оксидов. Кроме по меньшей мере одного и предпочтительно только одного электропроводящего слоя, который придает изделию антистатические свойства, антибликовое покрытие предпочтительно содержит по меньшей мере четыре, предпочтительно четыре или пять диэлектрических слоев.

Согласно предпочтительному варианту выполнения антибликовое покрытие в соответствии с настоящим изобретением содержит, в порядке нанесения на поверхность подложки, при необходимости, имеющей покрытие, слой ZrO_2 , как правило, толщиной от 10 до 40 нм, предпочтительно от 15 до 35 нм, слой SiO_2 или $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, как правило, толщиной от 10 до 40 нм и предпочтительно от 15 до 35 нм, слой ZrO_2 или TiO_2 , как правило, толщиной от 40 до 150 нм, предпочтительно от 50 до 120 нм, слой на основе SnO_2 в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительно слой SnO_2 , как правило, толщиной от 4 до 25 нм и предпочтительно от 5 до 20 нм и слой ZrO_2 или TiO_2 , как правило, толщиной от 40 до 150 нм, предпочтительно от 50 до 100 нм.

Антибликовое покрытие можно наносить непосредственно на голую подложку. Для некоторых назначений на главную поверхность подложки предпочтительно наносят одно или несколько функциональных покрытий до нанесения антибликового покрытия в соответствии с настоящим изобретением. Эти функциональные покрытия, классически применяемые в оптике, могут быть, без ограничения, грунтовочным противоударным слоем, покрытием против истирания и/или против царапин, поляризованным покрытием, фотохромным покрытием или цветным покрытием, в частности, грунтовочным противоударным слоем, покрытым слоем против истирания и/или царапин.

Предпочтительно антибликовое покрытие наносят на покрытие против истирания и/или против царапин. Покрытие против истирания и/или против царапин может быть любым слоем, классически используемым в качестве покрытия против истирания и/или против царапин в области офтальмологических линз.

Предпочтительно покрытия, стойкие к истиранию и/или к царапинам, являются твердыми покрытиями на основе поли(мет)акрилатов или силанов, как правило, содержащими минеральные наполнители, предназначенные для повышения твердости и/или коэффициента преломления покрытия после его отверждения. Под (мет)акрилатом следует понимать акрилат или метакрилат.

Твердые покрытия против истирания и/или против царапин предпочтительно получают из композиций, содержащих, по меньшей мере, алкоксилан и/или его гидролизат, полученный, например, посредством гидролиза с раствором соляной кислоты, и, при необходимости, катализаторы конденсации и/или отверждения и/или поверхностно-активные вещества.

Среди покрытий, рекомендуемых в рамках настоящего изобретения, можно указать покрытия на основе гидролизатов эпоксисиланов, описанных, например, в патентах EP 0614957, US 4211823 и US 5015523.

Многие примеры используемых катализаторов конденсации и/или отверждения приведены в трудах "Chemistry and Technology of the Epoxy Resins", B. Ellis (Ed.) Chapman Hall, New York, 1993 и "Epoxy Resins Chemistry and Technology" 2nd edition, C. A. May (Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988.

Предпочтительной композицией для покрытия против истирания и/или против царапин является композиция, раскрытая в патенте EP 0614957, зарегистрированном на имя заявителя. Она описана в экспериментальной части.

Композицию покрытия против истирания и/или против царапин можно наносить на главную поверхность подложки посредством смачивания или центрифугирования. После этого она затвердевает в результате соответствующего процесса (предпочтительно термической обработки или обработки УФ-излучением).

Как правило, толщина покрытия против истирания и/или против царапин колеблется от 2 до 10 мкм, предпочтительно от 3 до 5 мкм.

Перед нанесением покрытия против истирания и/или против царапин на подложку можно нанести грунтовочное покрытие, повышающее ударную стойкость и/или сцепление последующих слоев в конеч-

ном продукте.

Это покрытие может быть любым грунтовочным противоударным слоем, обычно используемым в изделиях из прозрачного полимерного материала, таких как офтальмологические линзы.

Среди предпочтительных композиций грунтовочного слоя можно указать композиции на основе термопластических полиуретанов, описанные в патентах JP 63-141001 и JP 63-87223, поли(мет)акриловые композиции грунтовочного слоя, описанные в патенте US 5015523, композиции на основе термореактивных полиуретанов, описанные в патенте EP 0404111, и композиции на основе поли(мет)акриловых латексов или латексов типа полиуретана, описанные в патентах US 5316791 и EP 0680492.

Предпочтительными композициями грунтовочного слоя являются композиции на основе полиуретанов и композиции на основе латексов, в частности полиуретановых и поли(мет)акриловых латексов и их смесей.

Поли(мет)акриловые латексы являются латексами сополимеров, в основном состоящими из (мет)акрилата, например, такого как этил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, метоксиэтил(мет)акрилат или этоксиэтил(мет)акрилат, как правило, с небольшим количеством по меньшей мере одного другого сополимера, например, такого как стирол.

Среди имеющихся на рынке композиций грунтовочного слоя, которые можно использовать в рамках изобретения, можно указать композиции Witcobond® 232, Witcobond® 234, Witcobond® 240, Witcobond® 242 (выпускаемые компанией BAXENDEN CHEMICALS), Neorez® R-962, Neorez® R-972, Neorez® R-986 и Neorez® R-9603 (выпускаемые компанией ZENECAL RESINS).

Эти композиции грунтовочного слоя можно наносить на стороны изделия посредством смачивания или центрифугирования, затем подвергать сушке при температуре не менее 70°C, которая может достигать до 100°C, предпочтительно порядка 90°C в течение времени от 2 мин до 2 ч, как правило, порядка 15 мин для формирования грунтовочных слоев, имеющих после термической обработки толщину от 0,2 до 2,5 мкм, предпочтительно от 0,5 до 1,5 мкм.

Оптическое изделие в соответствии с настоящим изобретением может также содержать покрытия, выполненные на антибликовом покрытии и способные изменять поверхностные свойства, такие как гидрофобные и/или олеофобные покрытия (внешние грязеотталкивающие покрытия). Эти покрытия предпочтительно наносят на внешний слой антибликового покрытия. Как правило, их толщина меньше или равна 10 нм, предпочтительно составляет от 1 до 10 нм, еще предпочтительнее - от 1 до 5 нм.

Как правило, речь идет о покрытиях типа фторсилана или фторсилазана. Их можно выполнять нанесением исходного фторсилана или фторсилазана, предпочтительно содержащих по меньшей мере две способные к гидролизу группы на одну молекулу. Эти фторсиланы хорошо известны и описаны, среди прочих, в патентах US 5081192, US 5763061, US 6183872, US 5739639, US 5922787, US 6337235, US 6277485 и EP 0933377.

Предпочтительную композицию гидрофобного и/или олеофобного покрытия выпускает компания SBIIn-Etsu Chemical под названием KP 801M®. Другую предпочтительную композицию гидрофобного и/или олеофобного покрытия выпускает компания Daikin Industries под названием OPTOOL DSX®. Речь идет о фторсодержащей смоле, имеющей перфторпропиленовые группы.

Обычно оптическое изделие в соответствии с настоящим изобретением содержит подложку, на которую последовательно наносят грунтовочный противоударный слой, покрытие против истирания и/или против царапин, антибликовое (или отражающее) и антистатическое покрытие в соответствии с настоящим изобретением и гидрофобное и/или олеофобное покрытие.

Использование слоя на основе оксида олова в антибликовом покрытии дает ряд преимуществ по сравнению с оптическими изделиями с антибликовыми свойствами, содержащими антистатический слой на основе таких материалов, как ITO, оксид индия или оксид цинка. Действительно, слои ITO, оксида индия (In_2O_3), оксида цинка или допированного оксида цинка приводят к появлению косметических дефектов, когда их включают в антибликовое покрытие, нанесенное на подложку в соответствии с настоящим изобретением, то есть имеющую коэффициент поглощения влаги, превышающий или равный 0,6 мас.%, что не относится к слою на основе SnO_2 в соответствии с настоящим изобретением.

Кроме того, недостатком антистатического слоя на основе ITO является поглощение в видимой области в более значительной степени, чем у слоя SnO_2 такой же толщины, при этом он имеет более высокий уровень желтого. Этот дефект четко проявляется при относительно небольших значениях толщины слоев, при этом, как правило, слой ITO является желтым при значениях толщины порядка 13 нм, несмотря на нанесение с ионным напылением, если смотреть на подложку с торца, тогда как слой SnO_2 толщиной 50 нм остается прозрачным.

Замена классического слоя ITO, обычно содержащего примерно 5% SnO_2 , слоем SnO_2 , который является электропроводящим материалом с высокой степенью прозрачности, приводит к получению эквивалентных антистатических свойств и к сохранению оптических свойств, в частности прозрачности оптических изделий.

Кроме того, способ в соответствии с настоящим изобретением, в котором используют оксид олова,

легче регулировать, чем соответствующий способ с применением ИТО, что позволяет повысить производительность.

Различные слои антибликового покрытия в соответствии с настоящим изобретением обладают хорошими свойствами сцепления, в частности, на границе с подложкой. Свойства сцепления всего антибликового покрытия на подложке были проверены при помощи теста, называемого "n×10 проходов", согласно протоколу, описанному в международной заявке WO 99/49097.

Предпочтительно оптическое изделие в соответствии с настоящим изобретением не поглощает в видимой области или поглощает в незначительной степени в видимой области, что в рамках настоящей заявки означает, что его коэффициент пропускания τ_v в видимой области спектра, называемый также относительным показателем пропускания в видимой области, превышает 90%, предпочтительно превышает 95%, еще предпочтительнее превышает 96% и оптимально превышает 97%.

Коэффициент τ_v отвечает стандартному международному определению (стандарт ISO 13666:1980), и его измеряют согласно стандарту ISO 8980-3. Его определяют в диапазоне длин волн от 380 до 780 нм.

Предпочтительно световое поглощение изделия с покрытием в соответствии с настоящим изобретением меньше или равно 1%.

Предпочтительно средний коэффициент отражения в видимой области (400-700 нм) изделия с антибликовым покрытием в соответствии с настоящим изобретением, обозначаемый R_m , меньше 2,5% на сторону, предпочтительно меньше 2% на сторону и еще предпочтительнее - меньше 1% на сторону изделия. В оптимальном варианте выполнения изделие содержит подложку, обе главные поверхности которой покрыты антибликовым покрытием в соответствии с настоящим изобретением, и характеризуется общим значением R_m (совокупное отражение с учетом двух сторон), меньшим 1%, предпочтительно находящимся в пределах от 0,7 до 0,8%. Средства достижения таких значений R_m хорошо известны специалистам.

Коэффициент светового отражения R_v антибликового покрытия в соответствии с настоящим изобретением меньше 2,5% на сторону, предпочтительно меньше 2% на сторону, еще предпочтительнее меньше 1% на сторону, еще предпочтительнее $\leq 0,75\%$, еще предпочтительнее $\leq 0,5\%$ и оптимально $\leq 0,4\%$.

В настоящей заявке "средний коэффициент отражения" R_m (среднее значение спектрального отражения по всему видимому спектру от 400 до 700 нм) и коэффициент светового отражения R_v являются такими, как они определены в стандарте ISO 13666:1998 и измерены согласно стандарту ISO 8980-4.

Оптические изделия в соответствии с настоящим изобретением характеризуются временем разрядки (или временем рассеяния статического заряда) ≤ 500 мс. Оптические изделия в соответствии с настоящим изобретением позволяют даже достигать времени разрядки ≤ 200 мс, предпочтительно ≤ 100 мс и еще предпочтительнее ≤ 75 мс. Предпочтительно их антистатические свойства являются стабильными во времени, то есть относительные характеристики, связанные с вышеуказанными значениями времени разрядки, остаются по меньшей мере еще 6 месяцев спустя после изготовления оптических изделий.

Нижеследующие не ограничительные примеры подробно иллюстрируют изобретение.

Примеры

1. Общие процедуры.

Применяемые в примерах оптические изделия содержат подложку линзы ORMA® ESSLOR диаметром 65 мм с оптической силой -2,00 диоптрий и толщиной 1,2 мм, покрытую:

i) первичным противоударным покрытием на основе полиуретанового латекса, содержащего полиэфирные звенья, отвержденного при 90°C в течение 1 ч (Witcobond®234 компании BAXENDEN CHEMICALS, нанесение в центрифуге при скорости 1500 об/мин в течение 10-15 с);

ii) покрытием против истирания и/или против царапин (hard coat), раскрытое в примере 3 патента EP 0614957 (с коэффициентом преломления, равным 1,50), на основе гидролизата эпoxситриалкоксисилана (γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, GLYMO) и диалкилдиалкоксисилана (диметилдиэтоксисилан, DMDES), геля кремниевой кислоты и ацетилацетоната алюминия;

iii) антибликовым покрытием и

i) грязеотталкивающим покрытием.

Указанное покрытие против истирания и/или против царапин было получено путем нанесения и отверждения композиции, содержащей 224 частей (массовых) GLYMO, 80,5 частей HCl 0,1 N, 120 частей DMDES, 718 частей геля кремниевой кислоты с концентрацией 30 мас.% в метаноле, 15 частей ацетилацетоната алюминия (катализатор отверждения) и 44 частей этилцеллозоля. Композиция содержит также 0,1 мас.% поверхностно-активного вещества FLUORAD™ FC-430® компании 3M по отношению к общей массе композиции.

Слои антибликового покрытия были нанесены без нагрева подложек путем вакуумного осаждения из паровой фазы, при необходимости, с обработкой пучком ионов кислорода во время нанесения (источник испарения: электронная пушка).

Грязеотталкивающее покрытие было получено путем вакуумного осаждения из паровой фазы соединения Optool DSX® компании Daikin Industries (толщина: 1-5 нм).

Нанесение осуществляют в машине ВАК 760 Physimex, оборудованной электронной пушкой (8 кВ) для испарения оксидов, тиглем с эффектом Джоуля для нанесения *top coat* и ионной пушкой Commonwealth Mark II с источником питания Veeco для предварительной фазы подготовки поверхности подложки при помощи ионов аргона (IPC), а также для нанесения слоев ионным напылением (IAD).

Антистатические слои в соответствии с настоящим изобретением формируют из гранул SnO_2 , поставляемых компанией Ceras (артикул: T-1218, диаметр: 3-12 мм, №: H618828 с чистотой: 99,9%), а в сравнительных примерах - из гранул ИТО (с массовым процентным содержанием олова (%) - оксида индия (95)), поставляемых компанией Optron Inc. Другие слои антибликового покрытия выполняют из гранул ZrO_2 (Umicore) или SiO_2 (Optron Inc.).

В сравнительных примерах были также проведены тесты на монослоях In_2O_3 Ceras 3-12 мм I-1071 №: H608830, ZnO , дотированного B_2O_3 Ceras 3-12 мм Z-2070 №H614757-1, ZnO , допированного Al.

Толщину слоев контролировали при помощи кварцевых микровесов.

Измерения пропускания света через стекла производились с использованием спектрофотометра компании Zeiss через час после получения стекол. При этом проверяли стабильность полученных значений τ , посредством второго измерения неделю спустя.

2. Операционные условия.

Способ получения оптических изделия содержит помещение подложки с описанными выше покрытием из грунтовочного слоя и с устойчивым к истиранию покрытием в камеру для вакуумного нанесения, стадию откачки для получения вторичного вакуума, стадию активации поверхности подложки пучком ионов аргона (IPC: 1 мин, 100 В, 1 А), прекращение ионного облучения и осаждение из паровой фазы

слоя ZrO_2 со скоростью осаждения 0,3 нм/с,

SiO_2 со скоростью 0,7 нм/с,

ZrO_2 со скоростью 0,3 нм/с,

электропроводящего слоя с обработкой ионами кислорода (1,2 А/100 В) со скоростью 0,15 нм/с (SnO_2 , или ИТО для сравнительных примеров),

слоя грязеотталкивающего покрытия (наружное покрытие) (Optool DSX® компании Daikin),

и, наконец, стадию вентиляции.

Значения толщины, указанные выше для скорости нанесения, являются физическими значениями.

3. Характеристики.

а) Характеристика стойкости к истиранию.

Оценку стойкости к истиранию производили путем определения значений BAYER ASTM (Bayer на песке) и Bayer ISTM (Bayer на глиноземе) на подложках с антибликовым покрытием, нанесенным согласно способам, описанным в заявке WO 2008/001011 (стандарт ASTM F 735.81). Чем больше значение, полученное при тесте Bayer, тем выше стойкость к истиранию.

Таким образом, значение Bayer ASTM (Bayer на песке) считается хорошим, если R превышает или равно 3,4 и меньше 4,5. Значение Bayer считается хорошим, если R превышает или равно 3 и меньше 4,5. Значение Bayer Песок или ISTM считается отличным при значениях 4,5 и выше.

б) Характеристики сцепления антибликового покрытия на подложке (тест n x 10 проходов).

Качественный тест, известный под названием теста "n x 10 проходов", позволяет оценить адгезивные свойства пленки, нанесенной на подложку, в частности сцепление антибликового покрытия с подложкой офтальмологической линзы. Его осуществляют на выпуклой стороне линз согласно протоколу, описанному в международной заявке WO 99/49097.

Воздействие (или цикл) представляет собой 10 проходов резины (eraser) в обе стороны. Оператор визуально проверяет состояние тестируемой линзы после каждого 3 проходов до 9 проходов. Оценка состоит в определении числа проходов, которое может выдержать линза до появления дефекта. В рамках настоящей патентной заявки считается, что линза прошла тест успешно, если она остается без изменений после 9 проходов.

в) Оценка времени разрядки.

Время разрядки оптических изделий измеряли при окружающей температуре (25°C) при помощи прибора измерения времени разрядки JCI 155 (John Chubb Instrumentation) в соответствии со спецификациями изготовителя после обработки указанных оптических изделий коронарным разрядом -9000 В в течение 40 мс.

Во время этих экспериментов измерения заряда и разрядки поверхности стекла, на которую воздействовали коронарным разрядом, определяли два следующих параметра: максимальное напряжение, измеренное на поверхности стекла и обозначенное U_{max} , и время для получения $1/e = 36,7$ максимального напряжения, которое соответствует времени разрядки.

Оптическая сила используемых стекол должна быть строго одинаковой, чтобы можно было сравнить эффективность разных стекол, так как значения, измеряемые прибором, зависят от геометрии стекол.

г) Оценка возможного присутствия косметических дефектов.

Речь идет о локализованных оптических дефектах.

Хотя эти дефекты можно наблюдать невооруженным глазом в случае наиболее выраженных дефектов за счет отражения под острым углом, их наблюдение облегчается при использовании дуговой лампы.

Возможное присутствие косметических дефектов на оптических изделиях (изделия в соответствии с настоящим изобретением или контрольные) оценивают визуально при освещении дуговой лампой (лампа большой яркости) после выдержки изделий сразу после их изготовления (контрольное время t) в "климатической" камере, отрегулированной на 40°C при относительной влажности 80% и при атмосферном давлении, в течение определенного времени.

Эти условия выдержки позволяют искусственно состарить оптические изделия и ускорить возможное появление косметических дефектов. Дефекты, просматриваемые при освещении дуговой лампой, представляют собой точки или короткие нити.

Под атмосферным давлением следует понимать давление в 1,01325 бар.

е) Характеристика поглощения влаги подложкой.

Этот тест осуществляют на голой подложке оптического изделия, и он позволяет определить, какие подложки подвержены появлению косметических дефектов в течение времени после нанесения на них антибликового покрытия, содержащего классический антистатический слой, то есть слой, который не содержит оксида олова в количестве, заявленном в настоящем изобретении. Авторы изобретения разработали этот тест, который наглядно показывает взаимосвязь между коэффициентом поглощения влаги подложки и возможностью появления на ней косметических дефектов после ее антибликовой и антистатической обработки.

Перед помещением в камеру для выдержки с целью определения степени поглощения ею влаги, голую подложку сушат (обезвоживают) в сушильном шкафу или камере при 45°C под атмосферным давлением, не используя дополнительного средства обезвоживания. Во время этого обезвоживания степень влажности в сушильном шкафу близка к 0%.

Затем подложку выдерживают в течение 800 ч в камере при 50°C, насыщенной водой, то есть в условиях 100%-й относительной влажности (ОВ) и при атмосферном давлении. Коэффициент поглощения влаги голой подложкой определяют при помощи весов AT261 (Mettler Toledo), взвешивая обезвоженную подложку и подложку примерно через 30 с после ее выхода из влажной камеры, при помощи уравнения:

$$\text{Коэфф.поглощения.влаги(\%)} = \frac{\text{Масса.подложки}(t = 800\text{ч}) - \text{Первонач.масса.обезвожен.подложки}}{\text{Первоначальная.масса.обезвоженной.подложки}}$$

Были проведены тесты на разных подложках с одинаковой геометрией (двухплоскостные диаметром 65 мм и толщиной 2 мм). Они описаны ниже, и различные результаты тестов представлены в табл. 1.

Использовались камеры HERAEUS Instruments D6450 HANAU Type UT 6060.

Таблица 1

Подложка	Коэффициент поглощения влаги (800 ч., 50°C, Атм.Р, ОВ 100%)
MR6®	1,7%
ORMA®	1,5%
MR8®	1,9%
MR7®	0,89%
Поликарбонат (ПК)	0,37%
1,74®	0,12%
Минеральное стекло	< 0,6%

Подложки были изготовлены из смол MR6®, MR7®, MR8®, выпускаемых компанией Mitsui Toatsu Chemicals Inc. MR6®, MR7® и MR8® являются тиоуретановыми смолами (из которых получают термоактивные политиоуретаны). Подложки, полученные из MR6®, имеют коэффициент преломления 1,59 и число Аббе 36. Смола 1,74® является полиэписульфидной смолой с коэффициентом преломления 1,74. Используемой поликарбонатной подложкой является гомополикарбонатная смола на основе бисфенола-А с коэффициентом преломления 1,59, выпускаемая компанией TEIJIN под товарным знаком PANLITE®.

Используемой подложкой из минерального стекла (на основе диоксида кремния) является стекло Essilor с коэффициентом преломления, равным 1,523.

Подложки ORMA® и подложки, полученные из смол MR6®, MR7®, MR8®, являются подложками в соответствии с настоящим изобретением, так как они характеризуются коэффициентом поглощения влаги, превышающим или равным 0,6 мас.%, по отношению к общей массе подложки в вышеуказанных условиях теста.

Подложки 1,74®, из поликарбоната (ПК) и из минерального стекла не являются подложками в соответствии с настоящим изобретением, так как они характеризуются коэффициентом поглощения влаги, меньшим 0,6 мас.%, по отношению к общей массе подложки в вышеуказанных условиях теста. Для этих подложек проблема появления косметических дефектов не стоит. Они не имеют никаких косметических

дефектов как при антистатическом слое на основе SnO_2 , так и на основе ИТО (см. табл. 3).

4. Результаты.

а) Подложка ORMA®.

Состав оптических изделий, полученных в примерах 1, 2 и в сравнительных примерах С1 и С2, представлен ниже (табл. 2). Здесь указаны также их характеристики с точки зрения сцепления, абразивной стойкости, антистатических свойств, возможного присутствия косметических дефектов, а также следующие оптические параметры этих оптических изделий: средний коэффициент преломления в видимой области R_m , средний коэффициент преломления, взвешенный чувствительностью глаза (коэффициент светового преломления) R_v , коэффициент пропускания в видимой области τ_v , угол цветового тона h и цветокоррекция C^* в колориметрической системе CIE $L^*a^*b^*$. Представленные результаты являются усреднением на совокупности идентичных изделий, полученных в одинаковых условиях.

Таблица 2

Пример 1	
Подложка+грунтовочный слой+твердое покрытие	
ZrO ₂	30 нм
SiO ₂	20 нм
ZrO ₂	80 нм
SnO₂	6,5 нм
SiO ₂	80 нм
Наружное покрытие	
Bayer песок	4,3
Bayer ISTM	8,7
n x 10 проходов	≥ 9
τ_v (%)	98,4
R_v (%)	0,67
R_m (%)	0,73
C^*	7,3
h (°)	144
Время разрядки (мс)	30
Косметический дефект в t+24 ч	Нет
Косметический дефект в t + 2 месяца	Нет
Пример 2	
Подложка+грунтовочный слой+твердое покрытие	
ZrO ₂	30 нм
SiO ₂	20 нм
ZrO ₂	80 нм
SnO₂	13 нм
SiO ₂	80 нм
Наружное покрытие	
Bayer песок	4,1
Bayer ISTM	8,3
n x 10 проходов	≥ 9
τ_v (%)	98,6
R_v (%)	0,64
R_m (%)	0,72
C^*	6,8
h (°)	136
Время разрядки (мс)	57
Косметический дефект в t+24 ч	Нет
Косметический дефект в t + 2 месяца	Нет
Сравнительный пример С1	
Подложка+грунтовочный слой+твердое покрытие	
ZrO ₂	30 нм
SiO ₂	20 нм
ZrO ₂	80 нм
SnO₂	6,5 нм
SiO ₂	80 нм

Наружное покрытие	
Байер песок	4,5
Байер ISTM	8,5
n x 10 проходов	≥ 9
τ_v (%)	98,1
R_v (%)	0,75
R_m (%)	0,70
C^*	7
h (°)	135
Время разрядки (мс)	50
Косметический дефект в t+24 ч	Нет
Косметический дефект в t + 2 месяца	Иногда

Сравнительный пример С2	
Подложка+грунтовочный слой+твердое покрытие	
ZrO ₂	30 нм
SiO ₂	20 нм
ZrO ₂	80 нм
SnO₂	13 нм
SiO ₂	80 нм
Наружное покрытие	
Байер песок	4,5
Байер ISTM	8,5
n x 10 проходов	≥ 9
τ_v (%)	98,1
R_v (%)	0,75
R_m (%)	0,70
C^*	7
h (°)	135
Время разрядки (мс)	50
Косметический дефект в t+24 ч	Да
Косметический дефект в t + 2 месяца	Да

Физико-химические тесты на долговечность изделий в соответствии с настоящим изобретением дают результаты, эквивалентные полученным на наборах слоев на основе ИТО (n×проходов, Байер). Можно также сравнить следующие параметры: R_m , R_v , C^* , h, τ_v , время разрядки.

Все полученные оптические изделия являются исключительно прозрачными и одновременно обладают антистатическими свойствами, антибликовыми свойствами, хорошей термостойкостью и хорошими свойствами сцепления. Было отмечено, что продолжительность разрядки полученных оптических изделий является стабильной во времени (после проверки, произведенной через 6 месяцев после получения, не отмечается никаких изменений).

Линзы в соответствии с настоящим изобретением являются вполне удовлетворительными с косметической точки зрения, так как они не имеют видимых поверхностных дефектов, в частности, при подсвечивании дуговой лампой.

Этого нельзя сказать о сравнительных линзах, содержащих слой ИТО.

Сравнительные примеры С1 и С2 были осуществлены путем воспроизведения примеров 1 и 2, но с заменой проводящего материала SnO₂ материалом ИТО (материал, описанный в общей процедуре в п.1 выше). Все линзы из сравнительного примера С2 имеют косметические дефекты как в самом начале (t + 24 ч), так и спустя 2 месяца (t + 2 месяца), тогда как по истечении 2 месяцев косметические дефекты проявляются только на некоторых линзах из сравнительного примера С1.

Этого нельзя сказать о подложках, содержащих монослой ИТО, нанесенный в тех же условиях нанесения, указанных выше в п.2 (при обработке ионами кислорода (1,2 А/100 В) со скоростью 0,15 нм/с), для In₂O₃, ZnO, допированного В₂O₃, ZnO, допированного Al, а не SnO₂ (материалы, указанные в "общей процедуре" в п.1 выше).

б) Оценка других подложек.

Пример 2 и сравнительный пример С2 были воспроизведены с использованием других подложек, отличных от ORMA® (примеры 3 и 4 и сравнительные примеры С3-С10). Результаты представлены в табл. 3, в которой для напоминания приведены также результаты примера 2 и сравнительного примера С2.

Таблица 3

Подложка	Пример	Антистатический слой	Косметический дефект в t + 2 месяца
ORMA®	2	SnO ₂	Нет
	C2	ITO	Да
MR7®	3	SnO ₂	Нет
	C3	ITO	Да
MR8®	4	SnO ₂	Нет
	C4	ITO	Да
1,74®	C5	SnO ₂	Нет
	C6	ITO	Нет
Поликарбонат (ПК)	C7	SnO ₂	Нет
	C8	ITO	Нет
Минеральное стекло	C9	SnO ₂	Нет
	C10	ITO	Нет

Отмечается, что линзы в соответствии с настоящим изобретением, содержащие слой SnO₂ в антибликовом покрытии и подложку с коэффициентом поглощения влаги, превышающим или равным 0,6 мас.% по отношению к общей массе подложки, в вышеуказанных условиях теста не имеют косметических дефектов (примеры 2-4). В этих же условиях сравнительные линзы, содержащие слой ITO в антибликовом покрытии и подложку с коэффициентом поглощения влаги, превышающим или равным 0,6 мас.% по отношению к общей массе подложки, в вышеуказанных условиях теста имеют косметические дефекты (сравнительные примеры C2-C5).

Наконец, как было указано выше, подложки на основе 1,74®, из поликарбоната (ПК) и из минерального стекла не имеют никаких косметических дефектов после двух месяцев как со слоем на основе SnO₂, так и на основе ITO.

с) Влияние толщины слоя SnO₂

Был воспроизведен пример 2, но с изменением материала подложки (MR8® вместо ORMA®) и с изменением толщины антистатического слоя SnO₂ в пределах от 3 до 75 нм. Было произведена проверка на возможное наличие косметических дефектов, и результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Пример	Толщина слоя SnO ₂ (нм)	Дата наблюдения	Косметический дефект
5	3	t + 5 недель	Нет
6	6,5	t + 5 недель	
7	13	t + 6 месяцев	
8	20	t + 5 недель	
9	26	t + 4 недели	
10	32	t + 4 недели	
11	50	t + 4 недели	
12	75	t + 2 недели	

Отмечается, что даже при больших значениях толщины электропроводящего слоя SnO₂ никаких косметических дефектов не наблюдается.

d) Пример 4 был воспроизведен с заменой слоя SnO₂ с чистотой 99,9% на следующие смеси: SnO₂ 25% In₂O₃ 75% SnO₂ 50% In₂O₃ 50% SnO₂ 75% In₂O₃ 25%.

Результаты представлены в нижеследующей таблице.

Таблица 5

Пример	Соотношение SnO ₂ -In ₂ O ₃	Косметический дефект после одной недели
C11	25-75	Да
13	50-50	Нет
14	75-25	Нет

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение электропроводящего слоя, содержащего по меньшей мере 30 мас.% оксида олова (SnO₂) по отношению к общей массе электропроводящего слоя, в антистатическом антибликовом или отражающем покрытии, нанесенном по меньшей мере на одну главную поверхность подложки оптического изделия, которая имеет коэффициент поглощения влаги по меньшей мере 0,6 мас.% по отношению к общей массе указанной подложки, при этом указанный коэффициент поглощения влаги измерен после предварительной сушки указанной подложки и последующей выдержки этой подложки в течение 800 ч в закрытой камере при 50°C, относительной влажности 100% и атмосферном давлении, в качестве средства для сохранения прозрачности указанного покрытия или предупреждения появления косметических дефектов в оптическом изделии.

2. Применение по п.1, в котором указанный электропроводящий слой осажден ионным напылением, предпочтительно путем бомбардировки поверхности подложки пучком ионов, испускаемым ионной

пушкой.

3. Применение по п.2, в котором плотность тока ионной бомбардировки составляет от 10 до 200 мкА/см², предпочтительно от 30 до 100 мкА/см².

4. Применение по любому из пп.1-3, в котором указанный электропроводящий слой содержит по меньшей мере 40 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительней по меньшей мере 70 мас.% и еще более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% SnO₂ по отношению к общей массе электропроводящего слоя.

5. Применение по любому из пп.1-4, в котором электропроводящий слой представляет собой слой, состоящий из SnO₂.

6. Применение по любому из пп.1-5, в котором электропроводящий слой не содержит индия.

7. Применение по любому из пп.1-6, в котором оптическое изделие представляет собой оптическую линзу, предпочтительно офтальмологическую линзу.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
