(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112840237 A
(43)申请公布日 2021.05.25

(21)申请号 201980067813.3
(22)申请日 2019.10.18
(30)优先权数据
18306373.4 2018.10.18 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/078406 2019.10.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/079241 EN 2020.04.23
(71)申请人 依视路国际公司
地址 法国沙朗通勒蓬
(72)发明人 Y·莫伊桑
J·阿尔伯克基达席尔瓦
Y·费尔腾 N·迈特尔
C·瓦伦蒂
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 刘娜 张振军
(51)Int.Cl.
G02B 1/11(2015.01)

权利要求书2页 说明书20页

(54)发明名称

具有干涉涂层的高耐磨性光学制品

(57)摘要

本发明涉及一种光学制品，所述光学制品具有根据ASTM F735-81标准确定的、大于或等于7的拜耳值，所述光学制品包括具有至少一个主面的基材，所述至少一个主面依次涂覆有厚度大于或等于250nm的单层子层、以及多层干涉涂层，所述多层干涉涂层包括折射率高于1.55的至少一个高折射率层和折射率为1.55或更小的至少一个低折射率层的堆叠体。比率：(I)大于或等于1.5，和/或在离子辅助下执行所述干涉涂层的、折射率大于1.55且厚度大于或等于15nm、距所述基材最远的高折射率层的沉积。

$$R_D = \frac{\text{干涉涂层的最外侧低折射率层的厚度}}{\text{干涉涂层的最外侧高折射率层的厚度}} \quad (I)$$

CN 112840237 A

1.一种光学制品,所述光学制品包括具有至少一个主面的基材,所述至少一个主面依次涂覆有:

-厚度大于或等于250nm的单层子层,

-多层干涉涂层,所述多层干涉涂层包括折射率高于1.55的至少一个高折射率层和折射率为1.55或更小的至少一个低折射率层的堆叠体,其中:

所述光学制品具有根据ASTM F735-81标准确定的大于或等于7的拜耳值,并且

a)比率:

$$R_D = \frac{\text{干涉涂层的最外侧低折射率层的厚度}}{\text{干涉涂层的最外侧高折射率层的厚度}}$$

大于或等于1.5,和/或

b)所述干涉涂层包括至少一个折射率大于1.55且厚度大于或等于15nm的高折射率层,并且通过在所述高折射率层形成时借助于离子束轰击所述高折射率层在离子辅助下执行所述干涉涂层的、折射率大于1.55且厚度大于或等于15nm、距所述基材最远的所述高折射率层的沉积。

2.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述子层具有大于或等于300nm、优选地大于或等于350nm的厚度。

3.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述子层是基于SiO_2的层。

4.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述子层与所述干涉涂层直接接触。

5.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述子层的沉积是在低于1.6×10^{-4}mBar的压力下在真空室中进行的。

6.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述子层的沉积是在真空室中进行的,在所述沉积过程中不向所述真空室中供应补充气体。

7.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述比率R_D大于或等于2、优选地大于或等于2.1。

8.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述光学制品具有根据所述ASTM F735-81标准确定的大于或等于8的拜耳值。

9.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中:

a)所述比率R_D大于或等于1.5,并且

b)通过在所述高折射率层形成时借助于离子束轰击所述高折射率层在离子辅助下执行所述干涉涂层的、折射率大于1.55并且厚度大于或等于15nm、距所述基材最远的所述高折射率层的沉积。

10.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述干涉涂层是减反射涂层。

11.根据前述权利要求中任一项所述的光学制品,其中,所述光学制品是眼科镜片。

12.一种制造根据前述权利要求中任一项所述的光学制品的方法,所述方法包括:

-提供光学制品,所述光学制品包括具有至少一个主面的基材,

-将具有外露表面且厚度大于或等于250nm的单层子层沉积到所述基材的主表面上,

-将多层干涉涂层沉积到所述子层的所述外露表面上,所述多层干涉涂层包括折射率

大于1.55的至少一个高折射率层和折射率为1.55或更小的至少一个低折射率层，由此，获得有涂层的光学制品，所述光学制品具有根据所述ASTM F735-81标准确定的、大于或等于7的拜耳值，并且

a)比率：

$$R_D = \frac{\text{干涉涂层的最外侧低折射率层的厚度}}{\text{干涉涂层的最外侧高折射率层的厚度}}$$

大于或等于1.5，和/或

b)通过在所述高折射率层形成时借助于离子束轰击所述高折射率层在离子辅助下执行所述干涉涂层的、折射率大于1.55并且厚度大于或等于15nm、距所述基材最远的所述高折射率层的沉积。

13.根据权利要求12所述的方法，其中，在沉积所述多层干涉涂层之前，使所述子层的所述外露表面经受离子轰击处理，并且其中，在真空室中进行所述子层的沉积，在所述沉积过程中不向所述真空室中供应补充气体。

14.根据权利要求12或13所述的方法，其中，所述多层干涉涂层的至少一个层、优选地除了距所述基材最远的层之外的每个层的外露表面经受离子轰击处理，然后沉积所述多层干涉涂层的后续层。

具有干涉涂层的高耐磨性光学制品

[0001] 本发明涉及一种光学制品，所述光学制品包括涂覆有多层透明干涉涂层、典型地减反射涂层的基材，具有改进的耐磨性和良好的耐热性，特别是涉及一种眼科镜片，并且涉及一种制造这种光学制品的方法。

[0002] 对光学基材的至少一个主表面涂覆若干涂层以便为成品制品赋予附加的或改进的光学特性或机械特性是本领域的惯常做法。这些涂层通常指定为功能涂层。

[0003] 可以用于赋予多种机械特性和/或光学特性的各种涂层可以是耐冲击涂层、耐磨涂层和/或耐划伤涂层、减反射涂层和/或反射涂层、和/或防污层和/或防雾层。

[0004] 在文献中可以找到改进对环境引起的划伤敏感的光学制品的耐磨性的不同方法。例如，比如在JP 2003-195003和JP 2003-294906中已经提出了增加减反射涂层的总厚度，其中描述了一种镜片，所述镜片涂覆有底漆涂层、硬涂层、以及7层减反射涂层，所述减反射涂层包括交替的SiO_2层和TiO_2层，后者在离子辅助下沉积并且已知对于光降解作用是敏感的。

[0005] US 8982466涉及一种光学镜片，所述光学镜片具有硬涂层和多层减反射涂层，其中，由TiO_2制成的高折射率层总共具有小于40nm的厚度。

[0006] EP 2775341披露了一种眼镜镜片，所述眼镜镜片具有硬涂层、360-390nm厚的SiO_2子层、以及由SiO_2、ZrO_2和/或Ta_2O_5制成的4层干涉涂层，其中，所述层具有特定的纳米压痕硬度和压应力，并且通常通过离子辅助气相沉积来沉积。这种沉积技术增加了压应力，并且因此可能导致分层。

[0007] JP 2002-122820描述了一种有硬涂层的基材，所述有硬涂层的基材涂覆有物理厚度为89-178nm(光学厚度：在520nm，为0.25-0.5λ)的SiO_2子层和4层减反射涂层(ZrO_2/SiO_2/ZrO_2/SiO_2)。根据本文件，通过能够使涂层厚度和各种材料层之间的应力平衡，可以达到高临界温度。然而，研究的唯一参数是子层的厚度。其厚度应使得比率(SiO_2层(包括子层)的物理厚度之和)/(ZrO_2层的物理厚度之和)的范围是2到3。认为较高的比率是不希望的，因为减反射涂层的耐久性会降低。

[0008] US 7692855披露了一种具有减反射特性和高耐热性的光学制品，所述光学制品包括具有至少一个主面的基材，所述至少一个主面涂覆有多层减反射涂层，其中，低折射率层的物理厚度/高折射率层的物理厚度的比率一般大于2.1。

[0009] US 2008/206470涉及一种用于制造具有减反射特性或反射特性的光学制品的方法，光学制品包括子层、子层和多层堆叠体。为了增加光学制品的耐磨性，必须在沉积步骤期间在真空室中在供应附加气体的情况下沉积子层，并且必须使子层的外露表面经受离子轰击处理，然后沉积多层堆叠体。

[0010] 欧洲专利申请EP 3392680提出控制干涉涂层中的层的厚度，以便增加光学制品的耐磨性，即，使用大于或等于2的外部低折射率层/外部高折射率层的物理厚度之比。

[0011] 本发明的目的是提供一种透明光学制品，所述透明光学制品包括带有干涉涂层的有机或无机玻璃基材、优选地是镜片、更优选地是用于眼镜的眼科镜片，具有改进的耐磨性、与基材的良好粘附性以及对热和温度变化的良好耐受性(即，临界温度高)，可替代已知

的有反射或减反射涂层的光学制品。应该在不降低所述制品的比如减反射性能或反射性能等光学性能和其他机械性能的情况下获得这些特性。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种制造以上限定的制品的工艺，所述工艺可以容易地集成到传统制造链中并且可以避免加热基材。

[0013] 发明人确认了几种杠杆，这些杠杆尤其可以提高光学制品的耐磨性，并发现可以通过组合这些杠杆来实现上述目的：使用厚的子层，选择(干涉涂层的最外侧低折射率层的物理厚度)/(干涉涂层的最外侧高折射率层的物理厚度)的特定比率和/或在离子辅助下沉积干涉涂层的距基材最远的、厚度大于或等于15nm的高折射率层，以及可选地在低压(压力优选低于1.6×10^{-4}mBar)下、更有选地在所述沉积期间没有供应任何补充气体的情况下在真空室中沉积子层。通常以协同的方式，将最高数量的耐磨增强体组合会产生最高的耐磨性改进。

[0014] 与经典干涉涂层相比，本发明的干涉涂层临界温度更高、粘附性更好并且耐磨性更高。

[0015] 因此，本发明涉及一种光学制品，其具有根据ASTM F735-81标准(拜耳砂)确定的大于或等于7的拜耳值，该光学制品包括具有至少一个主面的基材，主面依次涂覆有：

[0016] -厚度大于或等于250nm的单层子层，

[0017] -多层干涉涂层，所述多层干涉涂层包括折射率高于1.55的至少一个高折射率层和折射率为1.55或更小的至少一个低折射率层的堆叠体，其中：

[0018] a)比率：

[0019] $$R_D=\frac{\text{干涉涂层的最外侧低折射率层的厚度}}{\text{干涉涂层的最外侧高折射率层的厚度}}$$

[0020] 大于或等于1.5，和/或

[0021] b)所述干涉涂层包括至少一个折射率大于1.55且厚度大于或等于15nm的高折射率层，并且通过在所述高折射率层形成时借助于离子束轰击所述高折射率层在离子辅助下执行所述干涉涂层的、折射率大于1.55且厚度大于或等于15nm、距所述基材最远的所述高折射率层的沉积。

具体实施方式

[0022] 术语“包含”(及其任何语法变化形式，例如“包含有(comprises)”和“包含了(comprising)”)、“具有”(及其任何语法变化形式，例如“具有(has)”和“具有(having)”)、“含有”(及其任何语法变化形式，例如“含有(contains)”和“含有了(containing)”)、以及“包括”(及其任何语法变化形式，例如“包括(includes)”和“包括(including)”)都是开放式连接动词。它们用于指明其所述特征、整数、步骤或组分或群组的存在，但不排除其一种或多种其他特征、整数、步骤或组分或群组的存在或加入。因此，“包含”、“具有”、“含有”或“包括”一个或多个步骤或要素的方法或方法中的步骤具备那一个或多个步骤或要素，但不限于仅那一个或多个步骤或要素。

[0023] 除非另外指明，否则本文使用的所有关于成分、范围、反应条件等的数量的数字或表述应被理解为在所有情况下均受术语“约”修饰。

[0024] 当光学制品包含一个或多个表面涂层时，短语“将涂层或层沉积到光学制品上”意

指将涂层或层沉积到所述光学制品的最外涂层(即最接近空气的涂层)上。

[0025] 在镜片的一侧“上”的涂层被定义为(a)放置在那一侧上,(b)不需要与那一侧接触,即可以将一个或多个介于中间的涂层布置于那侧与所讨论的涂层之间(然而,它优选地与那一侧接触),并且(c)不需要完全覆盖那一侧的涂层。

[0026] 术语“涂层”理解为意指可以与基材和/或与另一个涂层(例如,溶胶-凝胶涂层或由有机树脂制成的涂层)接触的任何层、层堆叠体或膜。可以通过各种方法(包括湿法处理、气体处理和膜转移)沉积或形成涂层。

[0027] 根据本发明制备的光学制品是透明光学制品、优选是光学镜片或镜片毛坯、并且更优选是眼科镜片或镜片毛坯。光学制品可以在其凸主面(前侧)、凹主面(背/后侧)、或两个面上用根据本发明的多层干涉涂层涂覆,但优选在凸(前)主面上。如本文中使用的,在镜片的情况下,基材的后面旨在意指当使用所述制品时离配戴者的眼睛最近的面。所述面通常是凹面。相反,基材的前面是当使用所述制品时离配戴者的眼睛最远的面。所述面通常是凸面。所述光学制品还可以是平光制品。

[0028] 本文中,术语“镜片”意指有机或无机玻璃镜片,包含镜片基材(可以涂覆有一个或多个具有不同性质的涂层)。

[0029] 术语“眼科镜片”用于指适配于眼镜架例如以保护眼睛和/或矫正视力的镜片。所述镜片可以选自无焦点镜片、单焦点镜片、双焦点镜片、三焦点镜片以及渐进式镜片。尽管眼科光学是本发明优选的领域,但是应理解的是本发明可以应用于其他类型的光学制品,例如像在摄影或天文学中用于光学仪器的镜片、光学瞄准镜片、眼睛护目镜、照明系统的光学器件等。

[0030] 在本说明书中,除非另外指明,否则当穿过所述光学制品观察图像没有感知到显著对比度损失时,即当获得穿过所述光学制品的图像形成,而没有不利地影响图像的品质时,光学制品/材料应理解为是透明的。除非另外指明,否则术语“透明的”的这一定义可以应用于本说明书中如此限定的所有物体。

[0031] 在本发明的意义上,基材应理解为意指未经涂覆的基材并且通常具有两个主面。基材特别地可以是具有光学制品(例如注定安装在眼镜上的眼科镜片)的形状的光学透明材料。在此上下文中,术语“基材”应理解为意指光学镜片并且更特别地眼科镜片的基础构成材料。这种材料充当用于一个或多个涂层或层的堆叠体的支撑物。

[0032] 基材可以由矿物玻璃或有机玻璃、优选有机玻璃制得。有机玻璃可以是热塑性材料(如聚碳酸酯和热塑性聚氨酯),或热固性(交联的)材料,如二乙二醇双(碳酸烯丙酯)聚合物和共聚物(具体地来自PPG工业公司(PPG Industries)的CR-39®)、热固性聚氨酯、聚硫氨酯(优选折射率为1.60或1.67的聚硫氨酯树脂)、聚环氧化物、聚环硫化物(如折射率为1.74的那些)、聚(甲基)丙烯酸酯,以及基于共聚物的基材,如包含衍生自双酚A、聚硫代(甲基)丙烯酸酯、以及其共聚物和共混物的(甲基)丙烯酸聚合物和共聚物的基材。用于镜片基材的优选材料是聚碳酸酯(PC)和二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)聚合物,特别是由聚碳酸酯制成的基材。

[0033] 适用于本发明的基材的具体示例是由热固性聚硫胺甲酸酯树脂获得的基材,聚硫胺甲酸酯树脂由三井东压化学公司(Mitsui Toatsu Chemicals company)以MR系列销售,

特别是MR6®、MR7®和MR8®树脂。这些基材以及用于制备其的单体尤其描述于专利US 4,689,387、US 4,775,733、US 5,059,673、US 5,087,758和US 5,191,055中。

[0034] 在沉积子层、干涉涂层或其他功能涂层之前，通常使制品表面经受物理或化学表面活化和清洁预处理，以便改善待沉积层的粘附性，比如在WO 2013/013929中披露的。这种预处理通常在耐磨和/或耐划伤涂层(硬涂层)的表面上进行。

[0035] 这种预处理通常在真空下进行。预处理可以是用高能物种、例如用离子束方法(“离子预清洁”或“IPC”)或用电子束方法进行的轰击、电晕处理、离子散裂处理、紫外线处理或真空下等离子体处理(典型地使用氧或氩等离子体)。预处理还可以是酸或碱表面处理和/或在有或没有超声波处理的情况下的溶剂表面处理(使用水或有机溶剂)。许多处理可以组合。由于这些清洁处理，基材表面的清洁度得以优化。

[0036] 高能物种是指具有范围从1至300eV、优选地从10至150eV、更优选地从10至150eV、最优选地从40至150eV的能量的物种。高能物种可以是化学物种，比如离子、自由基，或比如光子或电子等物种。

[0037] 干涉涂层实际上可以是光学器件、特别是眼科光学器件领域中常规使用的任何干涉涂层。非限制性地，干涉涂层可以是减反射涂层、反射(镜像)涂层、红外线滤光片或紫外线滤光片，但优选地是减反射涂层。

[0038] 减反射涂层是沉积在制品的表面上的涂层，所述涂层改善了最终制品的减反射特性。减反射涂层减少了制品/空气界面处在相对宽的可见光谱部分上的光的反射。

[0039] 本发明的多层干涉涂层包括折射率高于1.55的至少一个高折射率层和折射率为1.55或更小的至少一个低折射率层的堆叠体。

[0040] 更优选地，所述减反射涂层包括具有低折射率(LI)的至少两个层和具有高折射率(HI)的至少两个层。优选地，干涉涂层中的总层数优选地大于或等于3、更优选地大于或等于4、并且优选地小于或等于以下值中的任一个：8、7，优选地小于或等于6，甚至更优选地小于或等于5，最优选地等于5个层。

[0041] 如本文使用的，所述干涉涂层的层被限定为具有大于或等于1nm的厚度。因此，当对所述干涉涂层中的层数计数时，将不考虑具有小于1nm厚度的任何层。当对干涉涂层的层数计数或指示其厚度时，不考虑子层和可选的阻抗层。

[0042] HI层和LI层不必在堆叠体中彼此交替，但是根据本发明的一个实施例它们也可以交替。两个HI层(或更多)可以彼此上下沉积，以及两个LI层(或更多)也可以彼此上下沉积。

[0043] 在本申请中，当干涉涂层的层的折射率高于1.55、优选地高于或等于1.6、甚至更优选地高于或等于1.8或1.9、最优选地高于或等于2时，其被称为高折射率(HI)层。所述HI层优选地具有低于或等于2.2或2.1的折射率。当干涉涂层的层的折射率低于或等于1.55、优选地小于或等于1.52、更优选低于或等于1.48或1.47时，其被称为低折射率(LI)层。所述LI层优选地具有高于或等于1.1的折射率。

[0044] HI层通常包含一种或多种金属氧化物，比如但不限于氧化锆(ZrO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、五氧化二钽(Ta_2O_5)、氧化钕(Nd_2O_5)、氧化镨(Pr_2O_3)、钛酸镨($PrTiO_3$)、La_2O_3、Nb_2O_5、Y_2O_3，其条件是干涉涂层的一个或多个最外侧高折射率层中不存在TiO_2。在本发明的一些方面，干涉涂层的一个或多个最外侧高折射率层不包含氧化钛。在优选实施例中，干涉涂层不包含任何包含TiO_2、或更一般地氧化钛的层。如本文所使用的，氧

化钛旨在是指二氧化钛或亚化学计量的氧化钛(TiOx,其中x＜2)。含氧化钛的层事实上对于光降解作用是敏感的。

[0045] 可选地,HI层可以进一步包含具有低折射率的二氧化硅或其他材料,条件是它们具有上文所指示的高于1.55的折射率。优选的材料包括ZrO_2、$PrTiO_3$、Nb_2O_5、Ta_2O_5、Y_2O_3及其混合物。

[0046] LI层也是公知的并且可以包括但不限于SiO_2、MgF_2、或二氧化硅和氧化铝的混合物(尤其是掺有氧化铝的二氧化硅),氧化铝有助于提高干涉涂层耐热性。LI层优选地是相对于层总重量包含至少80％重量的二氧化硅、更优选地至少90％重量的二氧化硅的层,甚至更优选地包括二氧化硅层。

[0047] 可选地,LI层可以进一步包含具有高折射率的材料,条件是产生的层的折射率低于或等于1.55。

[0048] 当使用包含SiO_2与Al_2O_3的混合物的LI层时,所述层相对于这种层中的SiO_2+Al_2O_3总重量优选地包含按重量计1％至10％、更优选地1％至8％、甚至更优选地1％至5％的Al_2O_3。

[0049] 例如,可以采用掺有按重量计4％或者更少的Al_2O_3的SiO_2或者掺有8％Al_2O_3的SiO_2。可以使用市场上可获得的SiO_2/Al_2O_3混合物,比如由优美科材料AG公司(Umicore Materials AG company)销售的LIMA®(在550nm下,折射率n＝1.48-1.50),或由德国默克公司(Merck KGaA company)销售的L5®(在500nm下,折射率n＝1.48)。

[0050] 所述干涉涂层外层(即,其距基材最远的层)通常是基于二氧化硅的层,相对于层总重量优选地包含按重量计至少80％的二氧化硅、更优选地按重量计至少90％的二氧化硅(例如,掺有氧化铝的二氧化硅层),甚至更优选地包括二氧化硅层。

[0051] 通常,HI层和LI层具有范围从10nm至120nm、优选地从20nm至110nm的物理厚度。

[0052] 通常,干涉涂层的总厚度加上子层的厚度加上阻抗层的厚度(在本申请中后面定义)(如果存在的话)小于1微米、优选地小于或等于800nm、更优选地小于或等于以下值中的任一个:700nm、650nm、600nm。干涉涂层总厚度通常大于100nm、优选地大于200nm。

[0053] 在本发明的一个实施例中,本发明的干涉涂层的R_D比率大于或等于1.5、优选地大于或等于以下值中的任一个:1.6、1.7、1.8、1.9、2、2.05、2.1、2.15、2.2、2.25、2.3、2.35、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、3、3.25和3.5。R_D被定义为:

[0054] $$R_D = \frac{\text{干涉涂层的最外侧低折射率层的厚度}}{\text{干涉涂层的最外侧高折射率层的厚度}}$$

[0055] 干涉涂层的一个或多个最外侧高折射率层或低折射率层是指干涉涂层的距基材最远的层。通常,在干涉涂层中仅存在一个最外侧高(或低)折射率层,即,高折射率层和低折射率层在堆叠体中彼此交替的情况。然而,在一些实施例中,在干涉涂层中的最外侧位置可以存在两个或更多个相邻的高(或低)折射率层。在这种情况下,认为在干涉涂层中存在多个最外侧高(或低)折射率层,并且在计算R_D比率时通过将它们相应的厚度相加来考虑这一点。

[0056] 当干涉涂层的高折射率层是导电层、尤其是导电氧化物层(比如ITO层、SnO_2层)并且被定位为最外侧高折射率层但是不与一个或多个非导电高折射率层(比如ZrO_2层、Ta_2O_5

层)相邻时,这种高折射率导电层在计算R_D时不被考虑在内,并且不被认为是干涉涂层的一部分。

[0057] 举例来讲,对于包含以下层的干涉涂层:空气/疏水性涂层/SiO_2(厚度a)/ITO(厚度b)/SiO_2(厚度c)/ZrO_2(厚度d)/SiO_2……R_D=(a+c)/d。

[0058] 将两个SiO_2层的厚度相加,因为导电层不被认为是涂层的一部分。因此,应用以上定义的一般规则进行计算。

[0059] 然而,如果被识别为最外侧高折射率层的导电层与一个或多个非导电高折射率层(多个相邻的高折射率层)相邻,则将这些多个高折射率层的厚度相加来计算R_D比率。

[0060] 例如,对于包括以下层的干涉涂层,空气/疏水涂层/SiO_2(厚度a')/ITO(厚度b')/ZrO_2(厚度c')/SiO_2…

[0061] R_D=a'/(b'+c')

[0062] 应注意,这种高折射率导电层(比如ITO或SnO_2)通常是薄的或非常薄(典型地小于以下厚度值中的任一个:20nm、15nm、10nm)。

[0063] 在本发明的优选实施例中,干涉涂层被设计成具有大于或等于2、优选地尽可能高的比率R_D,以便提高光学制品的耐磨性。这是根据本发明的用于获得具有改进的耐磨性的制品的第一替代方式。

[0064] 实际上,已经建立了耐磨性与上述比率R_D之间的关系。发明人已经发现,限制最外侧高折射率材料层的厚度和/或增加最外侧低折射率材料层的厚度有利于光学制品的耐磨性。标准拜耳磨损试验可以用于确定光学制品的耐磨性。

[0065] 此外,光学制品对热和温度变化具有良好的耐受性,即如实验部分所定义的临界温度高。根据本发明的有涂层的制品的临界温度优选地≥50℃、更优选地≥60℃、65℃或70℃。

[0066] 还可以定义R_T比,其与在US 7692855中定义的R_T比相同:

[0067] $$R_T = \frac{\text{减反射涂层的低折射率层的物理厚度的总和}}{\text{减反射涂层的高折射率层的物理厚度的总和}}$$

[0068] 前提是当减反射涂层包括至少一个具有≥100nm物理厚度的低折射率层(其不是减反射涂层的离基材最远的层)时,计算所述比率R_T要考虑的减反射涂层的层仅是位于物理厚度≥100nm的低折射率层(n≤1.55)上方而不是离基材最远的最外层的层。

[0069] 对整个减反射涂层计算比率R_T,除非是减反射堆叠体中存在具有100nm或更大的厚度的至少一个内部LI层(即,不是离基材最远的LI层)。实际上,如果减反射涂层内部存在大厚度LI层(大于100nm),则可以阻止裂纹的传播。在这种情况下,必须对堆叠体的上部部分计算比率R_T,即,不考虑所述大厚度LI层和位于其下方的层。如果存在若干大厚度LI层,则对堆叠体的位于厚的低折射率层上方的部分计算R_T,该低折射率层的物理厚度≥100nm且不是减反射涂层的离基材最远的最外层。

[0070] 在一个实施例中,R_T大于或等于0.8,优选地高于或等于1、1.5、1.9、2、2.2、2.5、3或3.4。在一个实施例中,R_T小于5、优选地小于以下值中的至少一个值:4.5、4.0、3.5。在另一个实施例中,R_T的范围是0.8到3.5。为了使制品显示出更高的临界温度,同时展现出高耐磨性,优选的是具有高RT比。

[0071] 也可以定义R1比:

[0072] R1＝干涉涂层的最外侧低折射率内层的厚度/干涉涂层的最外侧高折射率内层的厚度

[0073] 干涉涂层的最外侧高折射率内层或低折射率内层是指干涉涂层的距基材最远的、但刚好位于干涉涂层的如之前定义的最外侧低折射率层和高折射率层之前的层。通常，在干涉涂层中仅存在一个最外侧高(或低)折射率内层，即，高折射率层和低折射率层在堆叠体中彼此交替的情况。然而，在一些实施例中，在干涉涂层中的最外侧内部位置可以存在两个或更多个相邻的高(或低)折射率层。在这种情况下，认为在干涉涂层中存在多个最外侧高(或低)折射率层，并且在计算R1比率时通过将它们相应的厚度相加来考虑这一点。

[0074] 当干涉涂层的高折射率层是导电层、尤其是导电氧化物层(比如ITO层、SnO_2层)并且被定位为最外侧高折射率内层但是不与一个或多个非导电高折射率层(比如ZrO_2层、Ta_2O_5层)相邻时，这种导电层在计算R1时不被考虑在内，并且不被认为是干涉涂层的一部分。

[0075] 举例来讲，对于包含以下层的干涉涂层：空气/疏水性涂层/……/SiO_2(厚度a")/ITO(厚度b")/SiO_2(厚度c")/ZrO_2(厚度d")/SiO_2……，R1＝(a"+c")/d"。

[0076] 将两个内部SiO_2层的厚度相加，因为导电层不被认为是涂层的一部分。因此，应用以上定义的规则进行计算。

[0077] 然而，如果被识别为最外侧内层的导电层与一个或多个非导电高折射率层(多个相邻的高折射率层)相邻，则将这些多个高折射率层的厚度相加来计算R1比率。

[0078] 例如，对于包括以下层的干涉涂层，空气/……/SiO_2(厚度a"')/ITO(厚度b"')/ZrO_2(厚度C"'/SiO_2)……，R1＝a"'/(b"'+c"')。

[0079] 应注意，这种高折射率导电层(比如ITO或SnO_2)通常是薄的或非常薄(典型地小于以下厚度值之一：20nm、15nm、10nm)。

[0080] 在实施例中，R1大于或等于1，优选地大于或等于1.25、1.4、1.5、1.75、1.9、2、2.5或3。在实施例中，R1小于5、优选地小于以下值中的至少一个：4.5、4.0、3.5。这些值提供了良好的特性折衷。在另一个实施例中，R1在1到3.5的范围内。

[0081] 在本发明中，将多层干涉涂层沉积到厚度大于或等于250nm的单层子层上。应注意，这种子层不属于干涉涂层。所述子层优选地与干涉涂层直接接触。

[0082] 如本文使用的，干涉涂层子层或粘附层旨在是指为了提高干涉涂层的机械特性(比如耐磨性和/或耐划伤性)和/或为了增强其与基材或底层涂层的粘附性而使用的相对厚的涂层。

[0083] 由于其相对大的厚度，子层通常不参与减反射涂层的反射或减反射光学活性，尤其是当它具有的折射率接近于下面的涂层(通常是阻抗层或防磨损和/或抗划伤涂层)的折射率时。

[0084] 子层的厚度通常小于或等于以下值中的任一个：600nm、500nm、450nm、400nm，优选地小于375nm并且通常大于或等于275nm、更优选地大于或等于300nm、325nm或350nm。增加子层的厚度使耐磨性提高。

[0085] 子层优选地是基于SiO_2的层，此层相对于层总重量优选地包含至少80％重量的二氧化硅、更优选地至少90％重量的二氧化硅，甚至更优选地由二氧化硅层组成。在另一个实施例中，这个基于SiO_2的层是按如上文所定义的量掺有氧化铝的二氧化硅层，优选地由掺

有氧化铝的二氧化硅层组成。

[0086] 当设计根据本发明的干涉堆叠体，机械应力是需要考虑的特性。子层中的应力优选为负，即子层处于压缩状态。此压缩应力优选地低于-250MPa、更优选低于以下值中的任一个：-275MPa、-290MPa、-300MPa、-350MPa、-400MPa、-450MPa。其优选地高于-500MPa。其是在20℃的温度下并在50％的相对湿度下以在WO 2014/199103中描述的方式测量的。沉积条件，特别是在子层的沉积期间的压力，允许获得这些应力值。对于至少150nm的子层厚度，优选在大约150nm的子层厚度处测量应力。

[0087] 在本发明的一些实施例中，特别是当子层和底层涂层(或基材，如果在基材与子层之间没有功能涂层)具有显著不同的折射率时，可以在底层涂层(或基材)与子层之间插入一个或多个所谓的“阻抗层”(或光学缓冲层或光学调整层)，从而形成阻抗涂层，所述阻抗涂层限制由于子层与底层涂层或基材之间的折射率差异而引起的干涉条纹。当底层涂层(通常是防磨损涂层和/或防划伤涂层)或基材具有高折射率，即高于或等于1.55、优选地高于或等于1.57的折射率时，本实施例是优选的。

[0088] 在这种情况下，光学制品可以优选地包括至多三个附加层、更优选地至多两个附加层，在可选地有涂层的基材与子层之间插入这些附加层。这些附加/中间层优选地是薄层，其功能可能是要视情况而定通过干涉效应限制子层/底层涂层界面或子层/基材界面处的反射。

[0089] 在一个实施例中，阻抗涂层优选地由具有高折射率并且具有小于或等于80nm、更优选地小于或等于50nm、最优选地小于或等于30nm、20nm或10nm的厚度的层组成。这种高折射率层优选地与具有高折射率的基材或高折射率底层涂层处于直接接触(视情况而定)。当然，即使基材(或底层涂层)具有低于或等于1.55的折射率，也可以使用此实施例。

[0090] 作为替代方案，除之前提到的高折射率层之外，所述阻抗涂层还包括由基于SiO_2的由某种材料(即，优选地包含按重量计至少80％的二氧化硅)制成的层，所述层具有低于或等于1.55、优选地低于或等于1.52、更优选地低于或等于1.50的折射率并且具有小于或等于80nm、更优选地小于或等于50nm、甚至更优选地小于或等于45nm的厚度，所述高折射率层沉积到所述层上。典型地，在这种情况下，所述阻抗涂层包括按此顺序沉积到可选地有涂层的基材上的4-50nm厚的SiO_2层(优选地20-40nm厚的层)、以及与子层相接触的3-12nm厚的ZrO_2或Ta_2O_5层上。

[0091] 可以在施加阻抗层或诸如基于铬或基于铌的层的子层或本领域技术人员已知的任何其他层之前，在基材上施加至少一个薄(1nm到几nm厚)的粘附层，以改善粘附性。

[0092] 干涉涂层的子层是本领域普通技术人员容易识别和公知的一类层，并且不能与在本申请稍后描述的耐磨和/或耐划伤涂层(硬涂层)混淆。

[0093] 可选地，在沉积干涉涂层的第一层之前，可以使子层的外露表面经受物理或化学活化处理，所述处理可以选自在沉积子层之前基材可能经历的并且上文已经提到的预处理。优选的预处理是离子轰击，例如使用离子枪产生的氩离子束。在沉积所述多层干涉涂层的后续层之前，还可以对多层干涉涂层的一个或多个层的外露表面进行这样的物理或化学活化处理(优选地离子轰击处理)。

[0094] 可以通过将至少一个导电层结合到存在于制品表面上、优选地干涉涂层中的堆叠体中来使本发明的光学制品抗静电，即不保留和/或形成大量静电荷。

[0095] 透镜将用一块布进行摩擦或使用任何其他产生静电荷(由电晕等施加的电荷……)的程序之后获得的静电荷排空的能力可以通过测量对于所述电荷消散所需要的时间来进行量化。因此,抗静电镜片具有约几百毫秒、优选地500ms或更少的放电时间,而对于静电镜片而言其为约几十秒。在本申请中,根据法国申请FR 2943798中披露的方法来测量放电时间。

[0096] 如本文所使用的,“导电层”或“抗静电层”旨在是指由于其存在于基材表面上而降低了光学制品由于电荷积累而吸引灰尘/颗粒的能力的层。优选地,当施加到非抗静电基材(即,具有高于500ms的放电时间)上时,抗静电层在静电荷被施加到其表面上后使得镜片能够不保留和/或不形成大量静电荷而例如具有500ms或更少的放电时间,使得由于防止静电效应而防止小灰尘附着到光学制品上。

[0097] 导电层可以位于堆叠体中的不同位置,通常在干涉涂层中或与之接触,条件是其反射特性或减反射特性不受影响。导电层优选地位于干涉涂层的两个层之间,和/或与这种干涉涂层的高折射率层相邻。在实施例中,导电层直接位于干涉涂层的低折射率层下方,最优选地是干涉涂层的倒数第二层(直接位于干涉涂层的LI外层下方)。

[0098] 导电层应该足够薄以不改变所述干涉涂层的透明度。导电层优选地是由导电的且高度透明的材料(通常是可选地掺杂的金属氧化物)制成。在这种情况下,导电层的厚度的范围优选地从1nm至15nm、更优选地从1nm至10nm、理想地从2nm至8nm。优选地,导电层包含可选地掺杂的金属氧化物,所述金属氧化物选自铟、锡、氧化锌、及其混合物。优选氧化铟锡(In_2O_3:Sn:掺杂锡的氧化铟)、掺杂铝的氧化锌(ZnO:Al)、氧化铟(In_2O_3)以及氧化锡(SnO_2)。在最优选的实施例中,导电且光学透明的层是氧化铟锡层,标记为ITO层或氧化锡层。

[0099] 通常,导电层由于其厚度小而在堆叠体内帮助(但以有限方式)获得干涉特性并且在所述涂层中典型地表示高折射率层。由导电且高度透明的材料制成的那些层(比如ITO层或SnO_2层)是这种情况。因此,当存在时,导电层优选地是干涉涂层的最外侧高折射率层,或者当与一个或多个高折射率层相邻时,是干涉涂层的最外侧高折射率层之一。

[0100] 可以根据任何合适的方法来沉积导电层,例如通过优选地离子束辅助(下述IAD)真空蒸镀沉积以提高其透明度,或者借助于阴极溅镀。

[0101] 导电层还可以是非常薄的贵金属(Ag、Au、Pt等)层,典型地厚度小于1nm并且优选地厚度小于0.5nm。

[0102] 根据以下方法中的任一个,干涉涂层的不同层、子层、以及可选的阻抗层优选地在真空下通过气相沉积进行沉积:i)通过蒸镀,可选地在离子束辅助下;ii)通过离子束喷涂;iii)阴极溅射;iv)等离子辅助化学气相沉积。在以下的参考文件“Thin Film Processes [薄膜工艺]”和“Thin Film Processes II[薄膜工艺II]”,Vossen&Kern编著,学术出版社(Academic Press),1978年和1991年中分别描述了这些不同的方法。特别推荐的方法是在真空下蒸镀。优选地,通过在真空下蒸镀来沉积上述层中的每一层。这种工艺确实有利地避免加热基材,这对于涂覆热敏基材(比如有机玻璃)特别有意义。

[0103] 还可以用如先前定义的高能物种进行处理步骤,同时沉积干涉涂层的不同层、子层或可选的阻抗层中的一个或多个。具体地,在离子辅助下工作使得能够在所述层形成的同时压紧所述层,并增加它们的压缩和折射率。在层的沉积期间使用离子辅助产生的层与在没有离子辅助的情况下沉积的层在结构上不同。

[0104] 在美国专利申请2006/017011和美国专利5,268,781中特别描述了离子辅助沉积方法或IAD。离子辅助下气相沉积包括优选在借助于离子枪实现的离子轰击下在材料层正在形成时通过借助于粒子束同时轰击所述层来将所述层沉积到基材上。离子轰击使得在正形成的涂层中的原子重排，这增大了其密度。IAD不仅允许改进沉积层的粘附性，而且还允许增大其折射率。IAD操作可以借助于离子枪执行，其中离子是由气体原子构成的粒子，从所述气体原子中提取一种或多种电子。所述操作优选地包括用氧离子轰击待处理的表面。可以要么结合氧气、要么不结合氧气使用其他电离气体，例如氩气、氮气、特别是O_2和氩气的混合物(根据范围从2:1至1:2的体积比)。

[0105] 在本发明的优选实施例中，在离子辅助下，即通过在所述高折射率层形成时借助于离子束轰击所述高折射率层、优选地在借助于离子枪实现的离子轰击下来执行干涉涂层的、折射率大于1.55且厚度大于或等于15nm(优选地大于或等于20nm，更优选地大于或等于25nm)、距基材最远的高折射率层的沉积。这是根据本发明的、本发明人发现的用于获得具有改进的耐磨性的制品的第二替代方式。

[0106] 根据这个实施例，减反射涂层包括至少一个折射率大于1.55且厚度大于或等于15nm的高折射率层，并且距基材最远的高折射率层是在离子辅助下沉积的。换句话说，根据这个实施例，当干涉涂层的距基材最远的高折射率层的厚度大于或等于15nm时，在离子辅助下沉积该高折射率层。根据这个实施例，例如，当干涉涂层的距基材最远的高折射率层的厚度小于15nm时，例如，当距基材最远的高折射率层是薄的导电层时，在离子辅助下沉积的层是干涉涂层的厚度大于或等于15nm的第一(最近地)高折射率层，该第一层高折射率层存在于干涉涂层的厚度小于15nm、距基材最远的所述高折射率层下面。

[0107] 在本发明的一个实施例中，干涉涂层的、折射率大于1.55的距基材最远的高折射率层是厚度小于15nm的导电层。在另一个实施例中，干涉涂层的、折射率大于1.55并且厚度大于或等于15nm、距基材最远的高折射率层是ZrO_2或Ta_2O_5层，优选地是ZrO_2层，并且这种层优选地是在离子辅助下沉积的。

[0108] 在优选实施例中，将根据本发明的用于获得具有改进的耐磨性的制品的第一和第二替代方式组合以获得最佳的耐磨性改进。在这个实施例中，光学制品的a)比率R_D大于或等于1.5，以及b)通过在高折射率层形成时借助于离子束轰击所述高折射率层在离子辅助下执行干涉涂层的、折射率大于1.55并且厚度大于或等于15nm(优选地≥20nm，更优选地≤25nm)、距基材最远的高折射率层的沉积。

[0109] 根据本发明的实施例，已经在离子辅助下执行了干涉涂层的、折射率大于1.55的所有高折射率层的沉积，即，在那些层的形成期间，那些层已经在离子源的辅助下被沉积。

[0110] 干涉涂层的一个或多个最外侧低折射率层优选地在没有离子辅助的情况下、优选地在没有用高能物种的伴随处理的情况下沉积。在另一个实施例中，干涉涂层的低折射率层和/或子层在没有离子辅助的情况下、优选地在没有用高能物种的伴随处理的情况下沉积。

[0111] 在一个实施例中，除了导电层(如果存在于干涉涂层中)之外，没有干涉涂层的层在离子辅助下沉积(优选地没有干涉涂层的层在用高能物种的伴随处理下沉积)。

[0112] 在另一实施例中，除了导电层(如果存在于干涉涂层中)以及干涉涂层的、折射率大于1.55并且厚度大于或等于15nm、距基材最远的最外侧高折射率层以外，没有干涉涂层

的层在离子辅助下沉积(优选地没有干涉涂层的层在用高能物种的伴随处理下沉积)。

[0113] 可选地,通过在层的沉积步骤过程中向真空室中供应(补充)气体来进行所述层中的一个或多个层的沉积,如US 2008/206470中所披露的。具体地说,在沉积层的同时将比如稀有气体(例如,氩气、氪气、氙气、氖气)等附加气体、比如氧气、氮气等气体、或这些当中的两种或更多种气体的混合物引入真空沉积室中。在此沉积步骤过程中采用的气体不是电离气体、更优选地不是活化气体。

[0114] 这种气体供应使得可以调节压力,并且不同于离子轰击处理(比如离子辅助)。它通常能够限制干涉涂层中的应力并增强层的粘附性。当使用这种被称为在气压调节下的沉积的沉积方法时,优选的是在氧气气氛(所谓的"钝态氧气")下工作。在层的沉积期间使用附加气体供应产生的层与在没有附加气体供应情况下沉积的层在结构上不同。

[0115] 在本发明的实施例中,子层的沉积是在真空室中在小于以下值中的任一个的压力下进行的:1.6×10^{-4}mBar、1.5×10^{-4}mBar、1.4×10^{-4}mBar,1.3×10^{-4}mBar、1.2×10^{-4}mBar、1.1×10^{-4}mBar,优选地小于10^{-4}mBar,更优选地小于8.10^{-5}mBar、甚至更好地小于以下值中的任一个的压力下进行的:7.10^{-5}mBar、6.10^{-5}mBar、5.10^{-5}mBar、4.10^{-5}mBar、3.10^{-5}mBar。通常,在这个优选实施例中,压力是为1.6×10^{-5}mBar左右。

[0116] 在本发明的优选实施例中,子层的沉积是在真空室中进行的,在所述沉积过程中没有向所述真空室中供应补充气体。已经发现,在低压下沉积子层,并且理想地在没有气体供应的情况下获得更低的压力,产生子层具有较低的孔隙率,较高的压缩和密度,以及光学制品的耐磨性增加。

[0117] 在另一个实施例中,除了导电层(如果存在于最外侧位置)之外,干涉涂层的最外侧高折射率层在真空室中沉积,在所述沉积过程中向所述真空室中供应至少一种补充气体。在另一个实施例中,除了导电层(如果存在于最外侧位置)之外,干涉涂层的高折射率层在真空室中沉积,在所述沉积过程中向所述真空室中供应至少一种补充气体。

[0118] 根据特别优选的实施例,光学制品从基材的可选地涂覆有一个或多个功能涂层(比如底漆层和/或硬涂层)的表面开始包括:优选二氧化硅的优选低折射率阻抗涂层,所述低折射率阻抗涂层具有范围从4nm至50nm、优选地从20nm至40nm的厚度;优选氧化锆的优选高折射率阻抗涂层,所述高折射率阻抗涂层具有范围从3nm至12nm、更优选地从4nm至10nm的厚度;子层,所述子层具有从250nm至450nm、更优选从275nm至425nm、甚至更优选从300nm至400nm的厚度并且是优选基于二氧化硅的子层;以及干涉涂层、优选减反射涂层,所述干涉涂层按以下顺序包含厚度为从8nm至35nm、优选从10nm至30nm、优选氧化锆的高折射率层,厚度为从8nm至50nm、优选从10nm至45nm、优选二氧化硅的低折射率层,厚度为从20nm至110nm、优选从25nm至100nm、优选氧化锆的高折射率层,厚度为从3nm至15nm、优选从4nm至8nm、优选由氧化锡制成的可选地导电层,以及厚度为从70nm至150nm、优选从75nm至140nm、优选二氧化硅的低折射率层。

[0119] 可以将干涉涂层/子层/可选的阻抗层系统直接沉积在裸露的基材上。在一些应用中,优选的是基材的主表面在沉积本发明的干涉涂层之前用一个或多个功能涂层涂覆,以改进其光学特性和/或机械特性。传统用于光学器件中的这些功能涂层可以是但并不限于耐冲击底漆层、耐磨涂层和/或耐划伤涂层(硬涂层)、偏振涂层、抗静电涂层、光致变色涂层、着色涂层、或由此类涂层中的两个或更多个涂层制成的堆叠体。

[0120] 可以在本发明中使用的耐冲击底漆涂层可以是典型地用于改善成品光学制品的耐冲击性的任何涂层。按其定义,耐冲击底漆涂层是与相同的但是没有耐冲击底漆涂层的光学制品相比改善了成品光学制品的耐冲击性的涂层。

[0121] 典型的耐冲击底漆涂层是基于(甲基)丙烯酸的涂层和基于聚氨酯的涂层。具体地,根据本发明的耐冲击底漆涂层可以由胶乳组合物例如聚(甲基)丙烯酸胶乳、聚氨酯胶乳或聚酯胶乳制得。

[0122] 优选的底漆组合物包括:基于热塑性聚氨酯的组合物,如在专利JP 63-141001和JP 63-87223中描述的那些;聚(甲基)丙烯酸底漆组合物,如在专利US 5,015,523和US 6,503,631中描述的那些;基于热固性聚氨酯的组合物,如在专利EP 0404111中描述的那些;以及基于聚(甲基)丙烯酸胶乳或聚氨酯胶乳的组合物,如在专利US 5,316,791和EP 0680492中描述的那些。优选的底漆组合物是基于聚氨酯的组合物和基于胶乳的组合物,特别是聚氨酯胶乳、聚(甲基)丙烯酸胶乳、和聚酯胶乳,以及它们的组合。在一个实施例中,所述耐冲击底漆包含胶体填料。

[0123] 聚(甲基)丙烯酸胶乳是基于主要由(甲基)丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、或(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯)与典型较低的量的至少一种其他共聚单体(例如像苯乙烯)制成的共聚物的胶乳。

[0124] 适用于本发明中的商业可获得的底漆组合物包括Witcobond® 232、Witcobond® 234、Witcobond® 240、Witcobond® 242组合物(由巴辛顿化学有限公司(BAXENDEN CHEMICALS)销售)、Neorez® R-962、Neorez® R-972、Neorez® R-986和Neorez® R-9603(由泽尼卡树脂公司(ZENECA RESINS)销售)、以及Neocryl® A-639(由帝斯曼涂层树脂公司(DSM coating resins)销售)。

[0125] 在固化后,所述耐冲击底漆涂层的厚度的范围典型地为从0.05至30μm、优选0.2至20μm并且更具体地从0.5至10μm、且甚至更好地0.6至5μm或0.6至3μm、且最优选地0.8至1.5微米。

[0126] 耐冲击底漆涂层优选地与耐磨涂层和/或耐划伤涂层直接接触。

[0127] 耐磨涂层和/或耐划伤涂层可以是光学镜片领域中传统用作防磨损涂层和/或防划伤涂层的任何层。

[0128] 耐磨涂层和/或耐划伤涂层优选地是基于聚(甲基)丙烯酸酯或硅烷的硬涂层,这些硬涂层通常包括一种或多种矿物填料,所述矿物填料旨在增加涂层一旦固化后的硬度和/或折射率。

[0129] 耐磨涂层和/或耐划伤涂层优选地是由包含至少一种烷氧基硅烷和/或其水解产物的组合物制备的,所述水解产物例如通过用盐酸溶液和可选地冷凝和/或固化催化剂水解获得。

[0130] 针对本发明推荐的合适的涂层包括基于环氧硅烷水解产物的涂层,比如在专利EP 0614957、US 4211823和US 5015523中描述的那些。

[0131] 优选的耐磨涂层和/或耐划伤涂层组合物是以本申请人的名义在专利EP 0614957中披露的组合物。它包含环氧三烷氧基硅烷和二烷基二烷氧基硅烷的水解产物、硅胶和催

化量的铝基固化催化剂(如乙酰丙酮化铝),剩余部分基本上由传统用于配制这类组合物的溶剂组成。优选地,所使用的水解产物是γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)和二甲基二乙氧基硅烷(DMDES)的水解产物。

[0132] 耐磨涂层和/或耐划伤涂层组合物可以通过已知方法沉积,然后优选地使用热或紫外辐射固化。抗磨损(固化)涂层和/或耐划伤涂层的厚度通常从2μm至10μm、优选地从3μm至5μm变化。

[0133] 根据本发明的光学制品还可以包括形成在干涉涂层上并能够改变其表面特性的涂层,比如疏水性涂层和/或疏油性涂层(防污表涂层)。这些涂层优选地沉积到干涉涂层的外层上。通常,其厚度小于或等于10nm,优选地范围从1nm至10nm,更优选地从1nm至5nm。防污顶涂层通常是氟硅烷或氟硅氮烷类型的涂层,优选包含氟聚醚部分并且更优选全氟聚醚部分。WO 2012076714中披露了关于这些涂层的更详细的信息。

[0134] 代替疏水性涂层,可以使用提供防雾特性的亲水性涂层(防雾涂层),或当与表面活化剂关联时提供防雾特性的防雾前体涂层。这样的防雾前体涂层的示例在专利申请WO 2011/080472中进行了描述。

[0135] 可以使用在本领域中已知的方法(包括旋涂、浸涂、喷涂、蒸镀、溅镀、化学气相沉积和层压)将比如底漆、硬涂层和防污表涂层等附加涂层沉积到基材的主面上。

[0136] 典型地,根据本发明的光学制品包括基材,所述基材上依次涂覆有耐冲击底漆层、防磨损层和/或耐划伤层、1个、2个或3个阻抗层、子层和根据本发明的干涉涂层、以及疏水性和/或疏油性涂层或者提供防雾特性的亲水性涂层或防雾前体涂层。

[0137] 由于存在根据本发明的子层和干涉涂层(例如减反射涂层),因此本发明的光学制品展现出根据下文描述的Bayer ASTM(拜耳砂)操作方案、即根据ASTM F735-81标准测量的高耐磨性值。

[0138] 根据本发明,主面、优选地前面被本发明的干涉叠层覆盖的光学制品展现出根据ASTM F735-81标准测量的大于7、优选地大于以下值中的任一个值的拜耳值(砂拜耳值):7.5、8、8.5、9、9.5、10、11。因此,本发明为光学制品提供了高耐磨性,因为光学制品的典型砂拜耳值为5左右。可以通过控制子层的厚度,R_p比率和/或沉积参数、特别是子层沉积期间的压力和/或在干涉涂层的距基材最远的、厚度大于或等于15nm的高折射率层的沉积期间的离子辅助,获得这样的值。

[0139] 在实施例中,光学制品是镜片,并且干涉涂层和子层被施加在镜片的前主面上。

[0140] 在优选实施例中,根据本发明的如前定义的眼科镜片的前主面展现出拜耳值V1,并且所述镜片的后(凹)主面涂覆有与前主面不同的干涉涂层、优选减反射涂层并且展现出拜耳值V2,V1和V2满足以下关系:

[0141] V1-V2大于0.5、优选地大于1、更优选地大于1.5、甚至更好地大于以下值中的至少一个:2;2.5;3;3.5;4,并且V1大于或等于7、更优选地大于或等于8。V1和V2是根据ASTM F735-81标准测量的。

[0142] 仅在凸表面上可测量拜耳值,后主面上的干涉涂层必须在单独的镜片上的凸表面上再现,并且根据与前面相同的方案测量其拜耳值以便获得V2值。后主面也可以包括如先前所定义的子层和/或阻抗层。

[0143] 在另一个实施例中,V1-V2大于0.5、优选地大于1、更优选地大于1.5、甚至更好地

大于以下值中的至少一个:2;2.5;3;3.5;4,并且前主面在15%的入射角处展现出大于5%的Ruv值,而后主面在35°的入射角处展现出小于5%、优选地小于或等于4.5%、更优选地小于或等于4%、甚至更好地小于或等于3.5%的Ruv值,前提是在15°入射角时前主表面上的反射,记为R(15°)和/或Rm(15°)(定义如下)和/或涂有本发明干涉涂层的前主表面在350nm与包含在380nm与400nm之间的波长之间、优选地在350nm与380nm之间由函数W(λ)加权的平均反射率不超过本申请稍后定义的值。

[0144] Ruv是光学制品的面在280nm与380nm之间、由在ISO 13666:1998标准中定义的函数W(λ)加权的平均反射因数,所述平均反射因数针对后主面是在35°的入射角下测量的,而针对前主面是在15°的入射角下测量的。在WO 2012/076714中详细说明了W(λ)的定义和针对30°和45°的入射角的计算示例。本领域技术人员可以基于在所希望的入射角(15°,35°)下在相应面上测得的反射率值来容易地实施计算。

[0145] 在一个实施例中,根据本发明的光学制品不吸收可见光或吸收不多,这在本申请的上下文中意味着其在可见光谱Tv内的相对透射因数大于或等于以下任何一个值:87%、88%、89%、90%、92%、95%、96%、97%、98%。所述Tv因数的范围优选为从87%至98.5%、更优选从87%至97%、甚至更好地从87%至96%。在另一个实施例中,Tv的范围从89%至98%、优选地从90%至98%、更好地从95%至97%。

[0146] Tv因数,也称为系统的"光透射率",是如在ISO标准13666:1998中定义的并且根据标准ISO 8980-3进行测量。它被定义为380-780nm波长范围内的平均值,所述平均值根据眼睛在所述范围的每个波长处的敏感性进行了加权、并且是在D65照明条件(日光)下测量的。

[0147] "平均光反射因数",又称为"光反射",记为R_v,是如在ISO 13666:1998标准中定义的,并且根据ISO 8980-4标准测量(针对小于17°、通常为15°的入射角),即,这是在380nm与780nm之间的整个可见光谱内的加权光谱反射平均值。

[0148] 镜片的涂覆有根据本发明的减反射涂层的面的平均光反射因数R_v优选地小于2.5%(每面)、优选地小于2%,更优选地小于1%、甚至更优选地≤0.85%(制品的每个面)。

[0149] 根据本发明的实施例,对于300-350nm波长范围内的至少一个波长,光学制品的根据本发明有涂层的主面的反射率R(15°)(在15°的入射角下测得的)小于50%。

[0150] 根据本发明的另一个实施例,在320nm的波长,光学制品的根据本发明有涂层的主面的反射率R(15°)小于50%。

[0151] 根据本发明的实施例,光学制品的根据本发明有涂层的主面在300-350nm波长范围内的平均反射系数Rm(15°)(非加权平均反射率)小于50%、优选地小于或等于45%。

[0152] 针对包括在0°与17°之间的至少一个入射角,涂覆有本发明的干涉涂层的前主面在350nm与包括在380nm与400nm之间、优选地在350nm与380nm之间的波长之间、由函数W(λ)加权的平均反射率通常小于35%、优选地小于或等于32%、更优选地小于或等于30%、甚至更好地在某些情况下小于或等于25%或20%。

[0153] 在这些实施例的每一个中,干涉涂层、优选减反射涂层中层的总数优选地大于或等于3、优选地小于或等于5,和/或干涉涂层(优选地减反射涂层)的总厚度加上子层的厚度加上阻抗层的厚度(如果存在的话)优选地小于1微米、更优选地小于或等于800nm或500nm。

[0154] 在WO 2016/102857中描述了平均反射率和函数W(λ)的定义。WO 2012/076714中也描述了W(λ)。

[0155] 将标准光源D65和观察者考虑在内(入射角:15°),在380nm与780nm之间计算本发明光学制品在国际比色CIE L*a*b*中的比色系数C*和h。观察者是如在国际色度系统CIE L*a*b*中定义的“标准观察者”(10°)。

[0156] 本发明的镜片的比色系数具有良好的鲁棒性。在WO 2015/000534中定义的光学制品的坚固性σh是令人满意的,并且对于对应于绿色的色调角h,其优选地小于或等于8°,更优选地小于或等于7.5°。

[0157] 可以将干涉涂层制备成没有关于其色调角(h)的限制,所述色调角与由所述干涉涂层显示的残余颜色有关,并且优选地在从40°至300°、更优选地在从50°至290°的范围内。在一些实施例中,光学制品具有范围从240°至300°、优选地从250°至290°、更优选地从260°至280°的色调角(h),因此使得感觉到的残余反射颜色为蓝色至紫色、优选地接近紫色。在另一个实施例中,光学制品具有大于或等于135°、更优选地大于或等于140°并且更好地范围从140°至160°的色调角(h),因此产生具有绿色反射的干涉涂层。在另一个实施例中,光学制品具有范围从40°至90°、优选地从50°至90°、更好地从50°至70°的色调角(h),因此产生具有金色反射的干涉涂层。

[0158] 在本发明的一些方面,干涉涂层具有的色度(C*)小于15(针对15°的入射角)、更优选地小于13。在镜片的情况下,就配戴者的舒适度方面而言,优选的是获得低残余颜色强度(色度)制品。

[0159] 本发明进一步涉及一种制造如上文描述的光学制品的方法,所述方法包括:

[0160] -提供光学制品,所述光学制品包括具有至少一个主面的基材,

[0161] -将具有外露表面且厚度大于或等于250nm的单层子层沉积到所述基材的主表面上,

[0162] -将多层干涉涂层沉积到所述子层的所述外露表面上,所述多层干涉涂层包括折射率大于1.55的至少一个高折射率层和折射率为1.55或更小的至少一个低折射率层,由此,获得有涂层的光学制品,所述光学制品具有根据所述ASTM F735-81标准确定的、大于或等于7的拜耳值,并且

[0163] a)比率:

[0164] $$R_D = \frac{\text{干涉涂层的最外侧低折射率层的厚度}}{\text{干涉涂层的最外侧高折射率层的厚度}}$$

[0165] 大于或等于1.5,和/或

[0166] b)通过在所述高折射率层形成时借助于离子束轰击所述高折射率层在离子辅助下执行所述干涉涂层的、折射率大于1.55并且厚度大于或等于15nm、距所述基材最远的所述高折射率层的沉积。

[0167] 在优选实施例中,在沉积所述多层干涉涂层之前,使所述子层的外露表面经受离子轰击处理,和/或所述子层的沉积在真空室中进行,在所述沉积过程中没有向所述真空室中供应补充气体。

[0168] 在另一个实施例中,在沉积所述多层干涉涂层的后续层之前,对多层干涉涂层的至少一个层的外露表面进行离子轰击处理。

[0169] 在另一个实施例中,在沉积所述多层干涉涂层的后续层之前,多层干涉涂层的每一个层(除了所述涂层的距基材最远的层)的外露表面已经经受了离子轰击处理。当子层在

低压下(＜1.6×10^{-4}mBar或甚至更好地在真空室中沉积,在沉积期间没有供应任何其他气体)沉积时,优选地实施涉及多个层间轰击的实施例,以获得干涉堆叠体中的层的更好的粘附性。

[0170] 当存在阻抗层时,在沉积随后的层(通常是子层)之前,最外侧层阻抗层的外露表面优选地经受离子轰击处理。

[0171] 在另一个实施例中,以下层的外露表面经受离子轰击处理,然后将后续层沉积到所述层上:最外侧阻抗层(当存在时)、多层干涉涂层的子层和每一个层,除了所述涂层的最外层。

[0172] 在一个实施例中,通过在第一制造场所中在基材上形成底漆涂层和/或耐磨涂层和/或耐划伤涂层而在第二制造场所形成其他涂层来制备本发明的光学制品。

[0173] 以下示例以更详细但非限制方式说明本发明。除非另外说明,否则本申请中披露的所有厚度是指物理厚度。所述表中给出的百分比是重量百分比。除非另外指明,否则本发明中提及的折射率是在20-25℃、550nm波长下表示的。

[0174] 示例

[0175] 1.一般工序

[0176] 在示例中采用的制品包括:65mm直径的聚硫胺甲酸酯MR8®镜片基材(来自日本三井东压化学株式会社(Mitsui Toatsu Chemicals Inc.),折射率＝1.59),焦度为-2.00屈光度,厚度为1.2mm,在其凸面上涂覆有在WO 2010/109154的实验部分披露的基于W234™聚氨酯的耐冲击底漆涂层(通过添加高折射率胶体而被修改为具有1.6的折射率)和EP 0614957的示例3中披露的耐磨与耐划伤涂层(硬涂层)(通过添加高折射率胶体而被修改为具有1.6而不是1.5的折射率);可选的阻抗层;子层;具有特定R_D比率的减反射涂层;以及在专利申请WO 2010/109154的实验部分披露的防污涂层,即通过大金工业株式会社(Daikin Industries)销售的ptool DSX®化合物在真空下的蒸镀(厚度:2nm到5nm)。

[0177] 在不加热基材的情况下,通过真空蒸镀、可选地在沉积过程中通过氧气束和可能的氩离子辅助(IAD)(当指定时(蒸镀源:电子枪),并且可选地在通过向指定的室中供应(钝态)O_2气体的压力调节下)沉积比如包含铬、硅和氧的粘附层、子层、光学阻抗层和减反射涂层中的层等不同层。

[0178] 使得可以沉积不同减反射层的真空蒸镀装置是Physimeca的真空镀膜装置BAK,其具有两个用于蒸发材料的系统,即电子枪蒸镀系统和热蒸镀器(焦耳效应蒸镀系统)、以及VEECO的Mark 2+离子枪,用于在通过氩离子轰击(IPC)制备基材表面的预备阶段和层的离子辅助沉积(IAD)中使用。

[0179] 2.光学制品的制备

[0180] 将镜片放在设置有圆形开口的回转台上,所述圆形开口旨在容纳待处理的镜片,其中凹面是面向蒸镀源和离子枪。

[0181] 用于生产光学制品的方法包括:将设置有底漆涂层和耐磨涂层的镜片基材引入真空沉积室中;进行抽吸步骤直至形成高真空;然后是离子枪调节步骤(IGC,比如FR 2957454中披露的,$3.5x10^{-5}$ mBar作为起始压力,140V,3.5A,氩气,60秒);基材表面活化步骤,使用氩离子束(IPC)进行轰击,起始压力为5.10^{-4}mBar(离子枪被设定为1A,100V,60秒);停止离子辐射;然后范围从0.4nm/s至3nm/s的速率相继蒸镀所需数量的层(可选的中间光学阻抗

层、子层、减反射涂层和防污涂层)；以及最后的通风步骤。

[0182] 形成根据本发明的减反射堆叠体包括：在8.10^{-5}mBar的O_2压力下以2nm/s的速率沉积薄层SiO_2光学(阻抗)层的步骤；在7.10^{-5}mBar的O_2压力下以1nm/s的速率沉积薄层ZrO_2光学(阻抗)层的步骤；使用氩离子束30秒钟表面活化这个ZrO_2层的步骤(与已经直接对基材进行的IPC相同的处理)；可选地在O_2气氛(在供应O_2气体的对比例3、4和5为2.1×10^{-4}mBar的压力、或在没有进行补充气体供应的其他示例中为1.5×10^{-5}mBar的压力)下以3nm/s的速率沉积SiO_2子层的步骤；使用氩离子束30秒钟表面活化子层的步骤(与已经直接对基材进行的IPC相同的处理)；在7.10^{-5}mBar的O_2压力下以2nm/s的速率沉积HI层(ZrO_2)的步骤；以2nm/s的速率沉积LI层(SiO^2)的步骤；在7.10^{-5}mBar(示例1、2和4以及对比示例4中的氧离子辅助下；离子枪：3A，300V)的O_2压力下以2nm/s的速率沉积HI层(ZrO_2)的步骤；在氧离子辅助(离子枪：1.2A，100V)下以1nm/s的速率沉积SnO_2层(HI，导电)的步骤；以3nm/s的速率沉积LI层(SiO_2)的步骤；以及最后以0.4nm/s速率沉积Optool DSX®层的步骤。

[0183] 在示例1至5和对比示例1和2中，在干涉涂层的除了SiO_2外层以外的每个层上执行使用氩离子束30秒的表面活化步骤(与已经在基材上直接进行的IPC相同的处理)。

[0184] 在对比示例1和2中，省略了特征(a)和(b)，即R_D比率小于2，并且在没有离子辅助的情况下进行最外侧ZrO_2层的沉积。

[0185] 在对比示例3中，省略了特征(b)，即，在没有离子辅助的情况下进行最外侧ZrO_2层的沉积，并且子层的厚度小于250nm。

[0186] 在对比示例4中，省略了特征(a)，即R_D比率小于2，并且子层的厚度小于250nm。

[0187] 在对比示例5中，省略了特征(a)和(b)，即R_D比率小于2，并且在没有离子辅助的情况下进行最外侧ZrO_2层的沉积，并且子层的厚度小于250nm。

[0188] 3.测试方法

[0189] 使用以下测试程序来评估根据本发明制备的光学制品。每个系统制备了若干样品用于测量并且报告的数据是以不同样品的平均值计算的。

[0190] 使用Zeiss分光光度计进行涂覆有本发明的堆叠体的面的比色测量值(反射)：国际比色CIE(L*，a*，b*)空间中的反射因数Rv、色调角h和色度C*，将标准光源D65、标准观察者10°(对于h和C*)考虑在内。它们是针对15°的入射角提供的。

[0191] 制品的临界温度是以在专利申请WO 2008/001011中指示的方法测量的。它是在制品生产一周后在ORMA®镜片基材上(依视路公司的基于CR-39®单体的二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)的聚合获得的聚合物，折射率＝1.5)测量的，而不是在MR8®镜片基材上测量的，并且硬涂层/底漆与示例中的相同。

[0192] 通过石英微量天平来控制这些层的厚度。

[0193] 如在WO 2012/173596中所披露的那样确定耐磨损性。具体地，在制品生产1周之后，根据ASTM F735-81标准，通过砂拜耳测试测量耐磨损性。

[0194] 发明人注意到，制品的拜耳值在制造后不断减小。优选在稳定化之后，例如在其制造之后至少1周，测量该值。在本申请中，示例的拜耳值是在制品制造1周后测量的。

[0195] 通过在国际专利申请WO 2010/109154和WO 99/49097中描述的用法语通常称为“n×10coups”测试(即“n×10打击(blow)”测试)的测试，在镜片的凸面上验证整个干涉涂层

对基材的粘附特性。所述测试根据ISTM 02-011进行。简要地，将待测试样品放在夹具中，并且用浸有异丙醇的粗绒布覆盖。使位于平移移动的固持器上的清除器与所述布接触。在粗绒布与镜片接触时压下清除器(力＝60牛顿)。测试包括测定每个样品的引起在减反射涂层中出现缺陷所需的循环次数。因此，在n×10打击测试(一般对10或20个样品测试)中获得的值越高，干涉涂层对基材的粘附性越好。如果9个循环后没有缺陷，则制品成功通过测试。

[0196] 4.结果

[0197] 下文中详述了在示例中获得的眼科镜片的结构特征和光学性能、机械性能以及热机械性能。子层是灰色的。提到的总厚度是包括减反射涂层和以下附加层的堆叠体的厚度：子层、光阻抗层。

[0198]

示例 1	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a)	350 nm
ZrO_2 (a, b)	20 nm
SiO_2 (a)	21 nm
ZrO_2 (a, b, c)	88 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	78 nm
表涂层	
R_D	0.83
R_T	0.86
砂拜耳	9.5
Tc	75°C
n×10 打击测试	10/10 通过
Rv	1.1-2.9 %
总厚度	597.5 nm

示例 2	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a)	350 nm
ZrO_2 (a, b)	11 nm
SiO_2 (a)	34 nm
ZrO_2 (a, b, c)	30 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	132 nm
表涂层	
R_D	3.62
R_T	3.49
砂拜耳	9.9
Tc	70°C
n×10 打击测试	9/10 通过
Rv	2.2-2.7 %
总厚度	597.5 nm

示例 3	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a)	350 nm
ZrO_2 (a, b)	11 nm
SiO_2 (a)	34 nm
ZrO_2 (a, b)	30 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	132 nm
表涂层	
R_D	3.62
R_T	3.49
砂拜耳	8.2
Tc	70°C
n×10 打击测试	10/10 通过
Rv	2.7-2.8%
总厚度	597.5 nm

[0199]

示例 4	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a)	350 nm

示例 5	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	37 nm
ZrO_2 (a, b)	6.5 nm
SiO_2 (a)	351 nm

对比示例 1	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	35 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a)	370 nm

[0200]

ZrO_2 (a, b)	16 nm
SiO_2 (a)	31 nm
ZrO_2 (a, b)	43 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	118 nm
表涂层	
R_D	2.38
R_T	2.27
砂拜耳	8.3
Tc	70°C
n×10 打击测试	10/10 通过
C*	
h（°）	
σh	
Rv	1.9-2.1 %
总厚度	598.5 nm

ZrO_2 (a, b)	25 nm
SiO_2 (a)	39 nm
ZrO_2 (a, b)	40 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	98 nm
表涂层	
R_D	2.11
R_T	1.92
砂拜耳	8.1
Tc	67°C
n×10 打击测试	10/10 通过
C*	12
h（°）	144
σh	6.7
Rv	0.83 %
总厚度	603 nm

ZrO_2 (a, b)	26 nm
SiO_2 (a)	12.5 nm
ZrO_2 (a, b)	98.5 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	81 nm
表涂层	
R_D	0.77
R_T	0.71
砂拜耳	6.3
Tc	66°C
n×10 打击测试	10/10 通过
C*	12
h（°）	144
σh	6.6
Rv	0.79 %
总厚度	634.5 nm

[0201]

对比示例 2	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a)	350 nm
ZrO_2 (a, b)	20 nm
SiO_2 (a)	21 nm
ZrO_2 (a, b)	88 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	78 nm
表涂层	
R_D	0.83
R_T	0.86
砂拜耳	6.8
Tc	65°C
n×10 打击测试	10/10 通过
Rv	0.7 %
总厚度	597.5 nm

对比示例 3	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a, b)	150 nm
ZrO_2(b)	16 nm
SiO_2	31 nm
ZrO_2 (b)	43 nm
SnO_2 (c)	6.5 nm
SiO_2	118 nm
表涂层	
R_D	2.38
R_T	2.27
砂拜耳	6.2
Tc	60°C
n×10 打击测试	10/10 通过
Rv	1.8-2.1 %
总厚度	398.5 nm

对比示例 4	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm
SiO_2 (a, b)	150 nm
ZrO_2(b)	20 nm
SiO_2	21 nm
ZrO_2 (b, c)	88 nm
SnO_2 (c)	6.5 nm
SiO_2	78 nm
表涂层	
R_D	0.83
R_T	0.86
砂拜耳	6.3
Tc	65°C
n×10 打击测试	9/10 通过
Rv	0.7-1.8 %
总厚度	397.5 nm

[0202]

对比示例 5	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	29 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm

示例 6	
基材 + 底漆/硬涂层	
SiO_2 (b)	35 nm
ZrO_2 (a, b)	5 nm

[0203]

SiO_2 (a, b)	150 nm
ZrO_2(b)	20 nm
SiO_2	21 nm
ZrO_2 (b)	88 nm
SnO_2 (c)	6.5 nm
SiO_2	78 nm
表涂层	
R_D	0.83
R_T	0.86
砂拜耳	5.2
Tc	57°C
n×10 打击测试	10/10 通过
Rv	0.85 %
总厚度	397.5 nm

SiO_2 (a)	370 nm
ZrO_2 (a, b)	26 nm
SiO_2 (a)	12.5 nm
ZrO_2 (a, b, c)	98.5 nm
SnO_2 (a, c)	6.5 nm
SiO_2	81 nm
表涂层	
R_D	0.77
R_T	0.71
砂拜耳	10.3
Tc	70°C
n×10 打击测试	20/20 通过
Rv	0.79 %
总厚度	634.5 nm
C*	12
h (°)	144

[0204] (a)在沉积下一层之前对层表面进行离子轰击处理。

[0205] (b)沉积期间的氧气供应。

[0206] (c)离子辅助沉积(IAD)。

[0207] 在所有示例中,在干涉涂层中的最外侧位置存在两个相邻的高折射率层。这意味着在计算R_D比率的分母时考虑这两个相邻层的厚度。

[0208] 根据本发明的光学制品(其具有厚的子层(>250nm)和高R_D比率(示例3至5))、或干涉涂层的在离子辅助下沉积的具有≥15nm的厚度的最外侧高折射率层(示例1)、或两者(示例2)与对比制品相比(将示例1与对比示例2、4或5将示例4与对比示例3进行比较)展现出更好的耐磨性和更好的耐温性,同时保持相似水平的减反射性能和粘附性。获得的拜耳值高于8,这指示耐磨性水平非常高。示例1与对比示例4的比较显示具有厚的子层对耐磨性的有益作用。获得拜耳值中超过3个点的差异,这是非常显著的。示例4与对比示例2的比较(或比较示例3与对比示例5的比较)显示具有高R_D比率对耐磨性的有益作用。获得拜耳值中1-2个点的差异,这是非常显著的。进一步地,示例1与对比示例2(或示例2与示例3)的比较显示具有干涉涂层的在离子辅助下沉积的厚度≥15nm的最外侧高折射率层对耐磨性的有益作用。获得拜耳值中几乎3个点的差异,这是非常显著的。

[0209] 在示例1-4中,没有优化涂层的减反射特性,但是示例5显示可以同时获得良好的机械特性、热机械特性和光学特性(低反射和高光学鲁棒)。