



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104871048 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201380054757. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 14

G02B 5/30(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/716, 478 2012. 10. 19 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 04. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/064765 2013. 10. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/062537 EN 2014. 04. 24

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 F·M·迪瑞斯 D·亨利

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹 郭辉

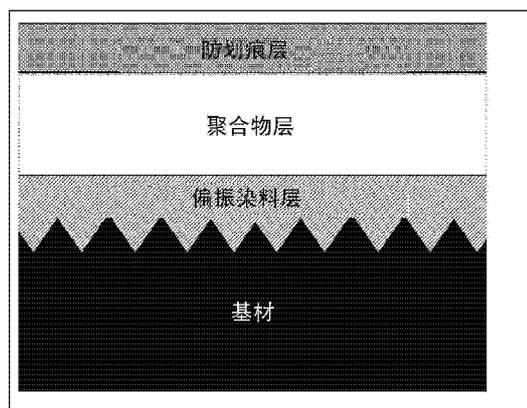
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

抗划痕偏振制品及其制造和使用方法

(57) 摘要

本文揭示了光偏振制品,其包括基材、布置在基材表面上的光偏振层、布置在光偏振层上的厚的聚合物层以及布置在厚的聚合物层上的至少一层抗划痕层。厚的聚合物层起了缓冲层的作用,当与薄的抗磨损涂层结合时,实现了对于划痕和压痕的抗性的显著改进。即使当用锋利物体进行压痕时也展现出改进的抗压痕性。光偏振制品可用作例如眼科制品和显示器件中。还揭示了光偏振制品的制造和使用方法。



1. 一种光偏振制品,其包括:  
透光基材;  
布置在透光基材的表面上的光偏振层,其中所述光偏振层包含二向色染料;以及  
布置在光偏振层上的保护多层,其中所述保护多层包括:  
布置在光偏振层上的厚的聚合物第一层,其中,所述厚的聚合物第一层的厚度至少约为 20 微米;以及  
布置在厚的聚合物第一层上的薄的抗磨损第二层,其中所述薄的抗磨损第二层的厚度小于或等于约 10 微米。
2. 如权利要求 1 所述的光偏振制品,所述光偏振制品还包括插入光偏振层和保护多层的厚的聚合物第一层之间的粘合促进底漆层。
3. 如权利要求 2 所述的光偏振制品,其特征在于,所述粘合促进底漆层包含硅烷。
4. 如权利要求 1 所述的光偏振制品,其特征在于,所述光偏振层还包含浸渍于其中的硅氧烷。
5. 如权利要求 1 所述的光偏振制品,其特征在于,所述厚的聚合物第一层的厚度约为 40-60 微米。
6. 如权利要求 1 所述的光偏振制品,其特征在于,所述薄的抗磨损第二层的厚度约为 1-5 微米。
7. 如权利要求 1 所述的光偏振制品,其特征在于,所述厚的聚合物第一层的厚度约为 40-60 微米,以及所述薄的抗磨损第二层的厚度约为 1-5 微米。
8. 如权利要求 1 所述的光偏振制品,其特征在于,所述厚的聚合物第一层包含可辐射固化的(甲基)丙烯酸酯。
9. 如权利要求 8 所述的光偏振制品,其特征在于,所述可辐射固化的(甲基)丙烯酸酯是由包含约 40-90 重量%的反应性稀释剂乙烯类单体的组合物形成的。
10. 如权利要求 9 所述的光偏振制品,其特征在于,所述反应性稀释剂乙烯类单体包括甲基丙烯酸羟基乙基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸、丙烯酸四氢糠基酯,或者它们的混合物或掺混物。
11. 一种光偏振制品,其包括:  
玻璃基材;  
布置在玻璃基材的表面上的光偏振层,其中所述光偏振层包含二向色染料和浸渍的硅氧烷;以及  
布置在光偏振层上的保护多层,其中所述保护多层包括:  
布置在光偏振层上的厚度约为 40-60 微米的厚的聚合物第一层;以及  
布置在厚的聚合物第一层上的厚度约为 1-5 微米的薄的抗磨损第二层。
12. 如权利要求 11 所述的光偏振制品,所述光偏振制品还包括插入光偏振层和保护多层的厚的聚合物第一层之间的粘合促进底漆层。
13. 一种制造光偏振制品的方法,所述方法包括:  
提供透光基材;  
在透光基材的表面的至少一部分上形成包含二向色染料的光偏振层;  
在光偏振层上形成厚的聚合物第一层,其中,所述厚的聚合物第一层的厚度至少约为

20 微米 ; 以及

在厚的聚合物第一层上形成薄的抗磨损第二层, 其中所述薄的抗磨损第二层的厚度小于或等于约 10 微米。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 所述方法还包括在形成光偏振层之前, 通过以单轴方向对表面进行磨蚀, 在透光基材的表面上形成多个微槽。

15. 如权利要求 13 所述的方法, 所述方法还包括使得光偏振层的二向色染料不溶化和稳定化。

16. 如权利要求 15 所述的方法, 其特征在于, 使得二向色染料不溶化和稳定化包括:

使得光偏振层与由  $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷和 / 或  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷制备的水性溶液接触 ; 以及

将经接触的光偏振层加热至约 60-140 摄氏度, 以使得用  $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷和 / 或  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷浸渍光偏振层。

17. 如权利要求 16 所述的方法, 其特征在于, 使得二向色染料不溶化和稳定化还包括:

使得经热处理的光偏振层与环氧化烷基三烷氧基硅烷的水性溶液接触 ;

使得环氧化烷基三烷氧基硅烷发生反应以使得所述环氧化烷基三烷氧基硅烷缩合和 / 或聚合化 ; 以及

在约 60-220 摄氏度之间加热经反应的环氧化烷基三烷氧基硅烷, 以使得用经反应的环氧化烷基三烷氧基硅烷浸渍光偏振层。

18. 如权利要求 13 所述的方法, 所述方法还包括在形成厚的聚合物第一层之前, 在光偏振层上布置粘合促进底漆层。

19. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 在光偏振层上形成厚的聚合物第一层包括对包含约 40-90 重量%的反应性稀释剂乙烯类单体的可辐射固化(甲基)丙烯酸酯组合物进行辐射。

20. 如权利要求 19 所述的方法, 其特征在于, 所述反应性稀释剂乙烯类单体包括甲基丙烯酸羟基乙基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸、丙烯酸四氢糠基酯, 或者它们的混合物或掺混物。

## 抗划痕偏振制品及其制造和使用方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2012 年 10 月 19 日提交的美国临时申请序列第 61/716, 478 号的优先权, 其全文通过引用结合入本文, 如下所详述。

### 技术领域

[0003] 本发明一般地涉及光偏振制品。更具体地, 本文所述的各个实施方式涉及具有改进的抗划痕性和抗压痕性的光偏振制品, 以及该制品的制造和使用方法。

### 背景技术

[0004] 对于光偏振制品存在明显兴趣, 部分是因为它们具有选择性地消除从光滑水平表面 (例如, 水和冰等) 反射的眩光的独特能力。

[0005] 二向色彩料非常适用于光偏振制品, 例如眼科产品和显示器, 因为此类材料当合适地取向时, 可以优先地传输以特定方向偏振的光。但是, 当二向色染料原位布置在基材上时, 二向色染料层会经受差的耐用性。例如, 即使是在进行不溶性和稳定化之后, 偏振二向色染料层会遭受划痕或压痕引起的损坏。当发生这种情况时, 会至少部分地在划痕或压痕区域中去除染料层, 导致基材上的美观上不可接受的、可见 / 无色的点。当使用玻璃基材时, 特别地加剧了这些缺陷。

[0006] 开发了数种技术来提供增加的抗划痕性或抗压痕性, 但是每种方法都遭受其他缺陷和 / 或无法提供充分水平的抗划痕性和 / 或抗压痕性。作为一个例子, 基于氨基甲酸酯的层叠膜被用于提供改进的压痕保护, 但是当暴露于水分或汗水时, 可以容易地从光偏振制品的余下部分剥离这些膜。

[0007] 作为层叠体的一种替代, 其他方法涉及将薄的 (即, 小于 5 微米) 抗划痕或硬涂层作为单层或多层沉积到稳定化的二向色染料层上 (或者沉积到施加于二向色染料层的粘合促进底漆层上)。虽然这些方法可以由塑料基材形成的光偏振制品提供改进的抗划痕性和抗压痕性, 但是当使用更为刚性的玻璃基材时, 它们通常失效。不希望受到任意特定理论的限制, 相信当划痕或压痕时塑料基材倾向于变形, 从而能够消散至少一部分的由于划痕或压痕导致的二向色染料层中引发的压缩应力。相反地, 当使用高度刚性的基材时, 观察到“砧效应 (anvil effect)”。也就是说, 当压痕计靠近刚性基材时, 应力场产生二向色染料层的裂纹、分层或者复杂损坏。在一些情况下, 从基材部分或完全地去除二向色染料层, 导致黑色背景上的透明无色点, 这在美观上是不可接受的。

[0008] 因此, 仍然需要一种为光偏振制品提供改进的抗划痕性和抗压痕性的技术。如果此类技术不对制品造成负面影响或者为制品引入新的缺陷, 则会是特别有利的。本发明正是涉及提供这种技术。

### 发明内容

[0009] 本文所揭示的是提供改进的抗划痕性和 / 或抗压痕性的光偏振制品, 以及该制品

的制造和使用方法。

[0010] 一种类型的光偏振制品包括（即，包含）透光基材、布置在透光基材的表面上的光偏振层以及布置在光偏振层上的保护多层。光偏振层可以包含二向色染料。保护多层可包括布置在光偏振层上的厚的聚合物第一层以及布置在厚的聚合物第一层上的薄的抗磨损第二层。

[0011] 用于制造光偏振制品的一种类型方法包括以下步骤：提供透光基材，在透光基材的表面的至少一部分上形成光偏振层，在光偏振层上形成厚的聚合物第一层，以及在厚的聚合物第一层上形成薄的抗磨损第二层。

[0012] 应理解的是，前面的一般性描述和以下的详细描述介绍了各种实施方式，用来提供理解要求保护的题目的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对各种实施方式的进一步的理解，附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图以图示形式说明了本文所述的各种实施方式，并与说明书一起用来解释要求保护的题目的原理和操作。

### 附图说明

[0013] 图 1 是示例性光偏振制品的示意图。

[0014] 图 2 是另一示例性光偏振制品的示意图。

[0015] 图 3 是根据实施例 1 制备的偏振透镜的截面的扫描电子显微镜（SEM）图。

[0016] 图 4 是根据比较例 3 制备的偏振透镜的截面的 SEM 图。

[0017] 从以下详细描述、附图和所附权利要求书能明显地看出本发明的上述及其他方面、优点和显著特征。

### 具体实施方式

[0018] 现参见附图，其中在所有数个视图中，相同附图标记表示相同部件，下面将详细描述示例性实施方式。在本说明书全文中，各种组件可确定具有具体的数值或参数。但是，这些项目是作为本发明的示例所提供的。实际上，示例性实施方式没有限制各种方面和概念，因为可实施许多可比拟的参数、尺寸、范围和 / 或值。类似地，术语“第一”、“第二”、“伯”、“仲”、“顶部”、“底部”、“远端”、“近端”等不表示任何顺序、数量或重要程度，仅用来将一种元素与另一种进行区分。此外，术语“一个”、“一种”和“该”并不表示数量的限制，而是表示存在“至少一个”所述项目。

[0019] 本文所述的光偏振制品一般地包括透光基材、光偏振层，包含布置在基材的表面的至少一部分上的偏振染料，以及布置在光偏振层上的保护多层。保护多层通常至少包括布置在光偏振层上的聚合物材料的厚的第一层，以及布置在厚的第一层上的抗磨损材料的薄的第二层。具有（即包含）该大致结构的光偏振制品如图 1 所示。在某些实现方式中，可以在光偏振层和保护多层的厚的聚合物第一层之间插入粘合促进底漆层。这种类型的光偏振制品如图 2 一般性所示。

[0020] 透光基材可由各种材料形成，包括玻璃（例如，熔融二氧化硅、硅酸盐、硼硅酸盐、铝硅酸盐或者硼铝硅酸盐，其可任选地包含一种或多种碱性和 / 或碱土改性剂）、透明玻璃陶瓷（例如，同时具有玻璃相和陶瓷相的材料）、晶体无机材料（例如， $\text{CaF}_2$  以及  $\text{MgF}_2$  等）以及聚合物材料（例如，聚酰胺类、聚酯类、聚酰亚胺类、聚砜类、聚碳酸酯类、聚氨酯类、聚

氨基-脲类、聚烯烃、苯酚树脂、环氧树脂以及包含前述至少一种的共聚物等)等。

[0021] 举例来说,可用于形成基材的无机玻璃材料包括美国专利第 4,839,314 号;第 4,404,290 号和第 4,540,672 号所述的那些,其全文通过引用结合入本文,如下所述。其他示意性类别的玻璃材料包括美国专利第 4,742,028 号和第 6,121,176 号所揭示的那些高折射率玻璃材料,其全文通过引用结合入本文,如下所述。

[0022] 对于透明玻璃陶瓷,可用于形成基材的示意性玻璃陶瓷材料包括如下那些:其中从硅酸盐、硼硅酸盐、铝硅酸盐或者硼铝硅酸盐形成玻璃相,以及从  $\beta$ -锂辉石、 $\beta$ -石英、霞石、六方钾霞石或者三斜霞石形成陶瓷相。

[0023] 类似地,可用于形成基材的示意性聚合物包括多元醇(烯丙基碳酸酯)单体的均聚物或共聚物,其例子是 PPG 光学产品公司以商标 CR-39 销售的二甘醇二(烯丙基碳酸酯)。其他示意性类别的聚合物包括单官能(甲基)丙烯酸酯或多官能(甲基)丙烯酸酯的均聚物和共聚物,其例子包括索拉国际股份有限公司(Sola International Incorporated)以商标 SPECTRALITE 销售的那些材料。其他示意性类别的聚合物包括聚氨酯-脲的均聚物或共聚物,其例子是 PPG 光学产品公司(PPG Optical Products)和英特卡斯欧洲 SpA 公司(Intercast Europe SpA)分别以商标 TRIVEX 和 NXT 销售的那些材料。其他示意性类别的聚合物包括硫烯(thiolene)的均聚物或共聚物,其例子包括索拉国际股份有限公司(Sola International Incorporated)以商标 FINALITE 销售的那些材料。其他示意性类别的聚合物包括硫代氨基甲酸酯的均聚物或共聚物,其例子包括三井化学公司(Mitsui Chemicals)以 MR 系列销售的那些材料。其他示意性类别的聚合物包括硫代环氧化物的均聚物或共聚物。其他示意性类别的聚合物包括原子双酚 A 和光气的碳酸酯的均聚物或共聚物,其例子是 SABIC 创新塑料公司(SABIC Innovative Plastics)以商标 LEXAN 销售的那些材料。

[0024] 透光基材可采用各种形状。此外,其上布置了上文所述的各种组件的基材的表面可以是平坦或者有轮廓的。因此,例如,基材可以是平坦片、圆柱体坯件以及具有至少一个具有轮廓表面的坯体等。

[0025] 在某些实现方式中,透光基材可以是光致变色的、有色的或者涂覆有功能涂层(例如,防反射涂层、硬化涂层、光致变色涂层、浅色涂层、滤 UV 涂层、红外吸收涂层、粘合促进层、染料相容性层以及染料取向层等)。属于本发明的本领域技术人员能够认识到如何使得基材具有此类特征。

[0026] 布置在透光基材的表面的至少一部分上的光偏振层为本文所述的光偏振制品提供偏振效果。光偏振层通常包含二向色染料作为活性组分,但是也可以包含非活性组分(其包括粘合促进剂、塑化剂、非偏振染料和表面活性剂以使得最终制品具有所需的颜色或色调等),只要这些组分:(i)不对光偏振层与制品的结构中的其他层的粘附造成负面影响;以及(ii)不对二向色染料的偏振作用造成负面影响。

[0027] 举例来说,可用于形成光偏振层的二向色染料包括美国专利第 2,400,877 号和第 6,245,399 号所述的那些,其全文通过引用结合入本文,如下所述。

[0028] 光偏振层中的二向色染料通常会沿着基材表面上的一个方向取向,以提供所需的偏振效果。在某些实现方式中,例如如图 1-2 所示的那些,为了实现二向色染料的方向性,基材的表面(或者其上的最外任选功能层)会包含多个微槽,并且偏振层会布置在微槽中

或者微槽上（由例如，如美国专利第 2,400,877 号所述的偏振染料的溶液原位形成或沉积）。微槽可基本相互平行，以促进二向色染料分子的最有效取向。此外，为了使得微槽的可见性最小化，槽的宽度和深度应该小于或等于约 1 微米 (um)。在此类实现方式中，光偏振层会包含至少一种二向色染料，其能够以微槽在布置在基材的表面上之后的方向取向。

[0029] 如上所述，将保护多层布置在光偏振层上。保护多层会至少包括第一层（即，最靠近基材的层）和第二层（即，比第一层较为远离基材的层），所述第一层是厚的并且由聚合物形成，所述第二层是薄的并且由抗磨损材料形成。

[0030] 第一层的厚度通常至少约为 20um。在许多实现方式中，该厚度会是约 20-100um。在最终制品的总厚度受到由保护多层所提供的保护水平平衡的具体实现方式中，第一层的厚度会是约 40-60um。

[0031] 对用于形成第一层的聚合物的类型没有特别的限制。但是，在大多数实现方式中，聚合物化层的铅笔硬度会至少是 1H，采用题为“Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test (通过铅笔测试的膜硬度的标准测试方法)”的 ASTM 测试方案 D3363-05 测得，其全文通过引用结合入本文，如下所述。属于本发明的本领域技术人员可以对该聚合物进行选择。

[0032] 举例来说，在制造容易性和方便性是重要的情况下，聚合物可以是热固化或者可辐射固化的组合物，其不涉及使用溶剂。此类聚合物体系可以包括例如，可电子束 (EB) 固化组合物或者可紫外 (UV) 固化组合物，其导致形成（甲基）丙烯酸酯、环氧化物或乙烯基醚、环氧化 /（甲基）丙烯酸酯化合物或者硫烯等。出于方便，本文所用术语“（甲基）丙烯酸酯”包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯以及它们的组合或混合物。示例性（甲基）丙烯酸酯材料包括由如下组合物形成的可辐射固化（甲基）丙烯酸酯，所述组合物包含约 40-90 重量% (wt%) 的反应性稀释剂。反应性稀释剂可包括乙烯类单体（例如，甲基丙烯酸羟乙基酯、丙烯酸异冰片基酯、丙烯酸、丙烯酸四氢糠基酯或者它们的混合物或掺混物等）或者二甘醇二（甲基）丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、四甘醇二（甲基）丙烯酸酯、三甘醇二（甲基）丙烯酸酯、三丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、三（2-羟乙基）异氰尿酸酯三（甲基）丙烯酸酯、丙氧基化丙三醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯或季戊四醇六（甲基）丙烯酸酯，或者它们的混合物或掺混物。

[0033] 现参见保护多层的第二层，薄的第二层通常会具有小于或等于约 10um 的厚度。在许多实现方式中，该厚度会是约 1-10um。在最终制品的总厚度受到由保护多层所提供的保护水平平衡的具体实现方式中，第二层的厚度会是约 1-5um。

[0034] 通常，可以使用任意抗磨损材料来形成第二层。举例来说，抗磨损材料可以是氧化物材料，例如氧化硅、氧化钛或者氧化锆等。其他示意性类别的抗磨损材料包括可辐射固化有机硬化涂层材料，例如基于（甲基）丙烯酸酯的材料。

[0035] 在某些实现方式中，例如如图 2 所示的一种，光偏振制品可在光偏振层和保护多层的厚的聚合物第一层间距包括底漆层。底漆可有助于促进或增加光偏振层和厚的聚合物

第一层之间的粘附。

[0036] 在大多数实现方式中,粘合促进底漆层是由硅烷材料形成的。在此类情况下,硅烷提供了高的防潮性,其防止水分渗透光偏振层和厚的聚合物第一层之间的界面并使得它们分层。一种示意性类别的硅烷包括具有可光聚合化官能团的那些基团,例如甲基丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯以及丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙基酯等。

[0037] 无论制品是否包括任选的粘合促进底漆层,在本文所述的光偏振制品中使用保护多层导致显著改进的抗划痕性和抗压痕性。应注意的是,虽然保护多层的厚的聚合物第一层可以由不展现任意固有抗划痕性质的材料形成,但是所得到的制品展现出增加的抗划痕性和抗压痕性。例如,该制品可耐受约 15-20 牛顿作用力下的碳化钨尖端的划痕和 / 或压痕,而不显示出任意可见的偏振染料层的划痕或损坏。

[0038] 本文所述的光偏振制品可用于各种应用。此类应用的例子包括:眼科产品(例如,处方透镜、太阳镜、护目镜以及遮光板等)、显示器产品(例如,液晶显示器,包括监测器和投影仪);以及偏振窗(例如,用于车辆和建筑)等。

[0039] 制造本文所述的光偏振制品的方法通常包括如下步骤:提供透光基材,将光偏振层布置在基材的表面上,以及将保护多层布置在光偏振层上。但是,在采用任选的粘合促进底漆层的那些情况中,该方法通常包括在布置保护多层的步骤之前,将粘合促进底漆层布置在光偏振层上的额外步骤。

[0040] 可以基于最终光偏振制品所需的特定应用来进行用于基材、光偏振层、保护多层和任选的粘合促进底漆层的材料的选择。但是,通常来说,会从上文所述的那些为光偏振制品选择具体材料。

[0041] 提供透光基材可包括选择合适玻璃、透明玻璃陶瓷、晶体无机材料、聚合物材料或者其他类似的刚制造的物体,或者其可以使得刚制造的物体在制备用经受处理为其上布置光偏振层。此类处理的例子包括物理或化学清洁、物理或化学强化、物理或化学蚀刻、物理或化学抛光、退火、成形(包括如上所述的在其上形成微槽),和 / 或类似处理。此类工艺对于本发明所属的本领域技术人员是已知的。

[0042] 一旦选择和 / 或制备了透光基材,可以在其表面上布置光偏振层。取决于所选择的材料,可以采用各种技术形成光偏振层。在大多数实现方式中,光偏振层会作为液体布置在基材上。然后,在此类情况下,布置光偏振层可包括喷涂、旋涂、浸涂、喷墨或者溶胶凝胶加工等。此类工艺对于本发明所属的本领域技术人员是已知的。

[0043] 在某些情况下,光偏振层的二向色染料可以被不溶化和 / 或稳定化。实现其的一个方式涉及使得染料涂覆的基材经受金属盐的水性溶液。美国专利第 2,400,877 号揭示了用于不溶解化的方法和试剂。可以使用的一种示例性类别的金属盐包括氯化物(例如,  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$  以及  $\text{SnCl}_2$  等)。也可以使用除了氯化物以外的盐。通常地,也可以使用在纺织工业中用于使染料不溶解于水的金属盐。应注意的是,用于使染料分子不溶化的溶液可以是含各种金属的多种酸、盐和 / 或碱的缓冲溶液或悬浮液。例如,用于使得含某些磺酸基的偏振分子不溶化的一种组合是包含以下组分的 pH 约为 4 的水分散体:(i)  $\text{AlCl}_3$ ;(ii)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 以及 (iii)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。通过金属盐达到这种不溶化的结果是偏振染料分子在约为室温下在水中以低溶解度盐的形式沉淀。

[0044] 这种沉淀的盐在较高温度的水中可能具有不能接受的溶解度,或者可能在长期接

触汗水和 / 或其他水分源之后发生移动。因此,在某些情况下,使得二向色染料分子进一步固定化可能是有益的。这可以使用聚合物分子分布在光偏振层中完成。可用于该目的的一类聚合物是硅氧烷。根据某些实施方式,在偏振染料分子最初不溶化之后,用硅氧烷或至少一种硅氧烷的预聚物的分散体浸渍偏振染料分子的层。通向希望能够使硅氧烷或硅氧烷预聚物渗透进入并分布在整个光偏振层。该浸渍通常可进行 1-20 分钟。在浸渍之后,在一些实施方式中,希望对光偏振层进行清洗以避免在光偏振层的表面上形成独立的硅氧烷和 / 或硅氧烷预聚物的层。不希望受到任何特定理论的限制,相信这样可以避免由任意独立的硅氧烷的层进一步聚合引起的偏振染料分子的乱取向。在浸渍和清洗之后,在某些实施方式中,希望对光偏振层进行温和热处理,通过该温和热处理使得分布在光偏振层中的硅氧烷和 / 或其预聚物能够进行聚合和 / 或交联,形成捕集二向色染料的聚合物基质。

[0045] 用于该固定化步骤的示例性硅氧烷包括:  $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷;  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷; N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷; N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷; 以及它们的混合物和组合。

[0046] 在某些情况下,上文所述的采用硅氧烷的固定化步骤可以采用不同的硅氧烷进行重复。额外的固定化步骤不仅可以起进一步确保二向色染料分子的取向和固定在基材表面上的作用,还可以提供光偏振层和保护多层的第一层之间的更相容界面。

[0047] 用于该额外固定化步骤的示例性硅氧烷包括聚环氧基硅氧烷以及聚(甲基)丙烯酸酰氧基硅氧烷等。

[0048] 在使用任选的粘合促进底漆层的情况下,下一步骤将其布置在光偏振层上(所述光偏振层可包括上文所述的任选的浸渍的硅氧烷)。任选的粘合促进底漆层通常会作为液体布置在光偏振层上。上文所述的用于在基材上布置光偏振层的相同技术也可用于在光偏振层上布置粘合促进底漆层。

[0049] 类似地,可以采用上文所述的用于在基材上布置光偏振层的相同技术,将保护多层的第一厚的聚合物层布置在光偏振层(或者任选的粘合促进底漆层)上。

[0050] 布置在光偏振层(或者任选的粘合促进底漆层)上的形成聚合物的组合物可以通过自由基聚合或者阳离子(或酸)聚合进行聚合化。例如,可以对(甲基)丙烯酸酯组合物进行 UV 引发的自由基聚合化,同时可以对环氧化物或乙烯基醚组合物、环氧化/(甲基)丙烯酸酯混合物组合物或者硫烯组合物进行阳离子聚合化(涉及环氧化物或乙烯基醚基团的酸聚合化)。

[0051] 在涉及制备(甲基)丙烯酸酯涂层的实现方式中,形成聚合物的组合物通常包含: 含至少一个自由基可交联的烯键式不饱和双键(例如,环氧化(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯以及碳酸酯(甲基)丙烯酸酯等)的单体和 / 或预聚物以及光聚合化引发剂(例如,单酰基氧化膦或二酰基氧化膦、二苯甲酮、羟基苯乙酮、苯基乙醛酸及其衍生物以及这些光引发剂的混合物等)。

[0052] 形成聚合物的组合物还可包括反应性稀释剂,例如多官能(甲基)丙烯酸酯。此类反应性稀释剂的例子包括: 乙烯类单体、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)

丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯或季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯,或者它们的混合物或掺混物。

[0053] 形成聚合物的组合物还可包含硅烷粘合促进剂。当使用时,该粘合促进剂可用于形成聚合物的组合物中而不是单独使用(即,形成任选的粘合促进底漆层时)。因此,该任选组分的材料的选择可以与上文所述的用于任选的粘合促进底漆层所述的那些相同。

[0054] 为了改进形成聚合物的组合物的储藏寿命,包含某些添加剂,例如稳定剂和/或抗氧化剂可能是有益的。也可向组合物加入流动控制剂。此类材料对于本发明所属的本领域技术人员是已知的。

[0055] 形成聚合物的组合物可以被制备成具有如下粘度:当在约 20 摄氏度(°C)测量时,约为 500-10,000mPa·s。

[0056] 一旦如上所述,将形成聚合物的组合物布置在光偏振层上(或者任选的粘合促进底漆层上),可以在厚的聚合物第一层上布置薄的抗磨损第二层。除了上文所述的用于在基材上布置光偏振层的技术,可以采用化学气相沉积(CVD)的任意变化形式(例如,等离子体增强的 CVD、气溶胶辅助的 CVD 以及金属有机 CVD 等)、物理气相沉积(PVD)的任意变化形式(例如,离子辅助的 PVD、脉冲激光沉积、阴极电弧沉积以及喷溅等)来布置薄的抗磨损第二层。这些工艺对于本发明所属的本领域技术人员也是已知的。

[0057] 用于生产本文所述的光偏制品的过程的一个实现方式包括以下步骤:

[0058] (A) 提供透光基材;

[0059] (B) 通过以单轴方向对表面进行磨蚀,在基材的表面上形成多个微槽;

[0060] (C) 在基材的表面的至少一部分上形成包含二向色染料的光偏振层;

[0061] (D) 用由  $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷和/或  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷制备的水性溶液对步骤(C)得到的产物进行处理,该处理之后进行清洗以及约为 60-140°C 之间的热处理;

[0062] (E) 将步骤(D)得到的产物放置成与环氧化烷基三烷氧基硅烷的水性溶液接触,然后在水中清洗,之后使得环氧化烷基三烷氧基硅烷进行缩合和/或部分聚合化,之后进行清洗以及约为 60-220°C 之间的热处理;

[0063] (F) 通过将形成聚合物的组合物沉积到光偏振层上,在光偏振层上形成厚的聚合物第一层,之后通过使得形成聚合物的组合物发生反应以形成聚合物,其中,所述形成聚合物的组合物包含预合成的聚合物或者聚合物的前体(例如单体或低聚体);以及

[0064] (G) 将薄的抗磨损第二层沉积到在步骤(F)中沉积的厚的聚合物第一层上。

[0065] 在该实现方式的某些实施方式中,在步骤(E)和步骤(F)之间施加粘合促进底漆层。

[0066] 在该实现方式的某些重叠或不同实施方式中,透光基材是玻璃基材。

[0067] 在该实现方式的某些重叠或不同实施方式中,微槽是至少基本平行的。

[0068] 在该实现方式的某些重叠或不同实施方式中,原位形成光偏振层,从而使得二向色染料毗邻微槽。

[0069] 在该实现方式的某些重叠或不同实施方式中,聚合物的前体是氨基甲酸酯(甲

基) 丙烯酸酯预聚物, 其可以提供韧性和抗磨损性。在此类实施方式中, 氨基甲酸酯(甲基) 丙烯酸酯是脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯(即, 它们不含有芳环), 从而防止变黄和脱色。氨基甲酸酯(甲基) 丙烯酸酯预聚物通常会具有约 500-20000 克/摩尔(g/mol) 的数均分子量(Mn)。在示例性实施方式中, 氨基甲酸酯(甲基) 丙烯酸酯预聚物会具有约 750-3000g/mol 的 Mn。

[0070] 在该实现方式的某些重叠或不同实施方式中, 形成聚合物的组合物通常会包含 1,6-己二醇二(甲基) 丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三(甲基) 丙烯酸酯作为反应性稀释剂。

[0071] 在该实现方式的某些重叠或不同实施方式中, 形成聚合物的组合物的粘度约为 1000-2000mPa·s。

[0072] 通过如下非限制性实施例对本发明的各个实施方式进行进一步描述。

[0073] 实施例:

[0074] 实施例 1:

[0075] 部分 A: 制备可 UV 固化丙烯酸涂料组合物, 实现制备厚的聚合物第一层:

[0076] 通过如下方式获得涂料液体: 将约 90 质量份数的 Ebecryl 264(塞特克工业公司(Cytec Industries) 制造的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物)、约 40 质量份数的 Ebecryl 294/25(塞特克工业有限公司制造的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物)、约 20 质量份数的 [3-(甲基丙烯酰氧基) 丙基] 三甲氧基硅烷(道康宁公司(Dow Corning) 产品 Z-6030)、约 49.2 质量份数的己二醇二丙烯酸酯、约 6.44 质量份数的 Irgacure 184(汽巴公司(Ciba)) 以及约 1.64 质量份数的 Irgacure 819(汽巴公司(Ciba)) 进行混合。

[0077] 部分 B: 制备偏振玻璃透镜:

[0078] 用具有合适形状且由聚氨酯泡沫制造的轮来刷拭清洁的化学回火的玻璃透镜(GS15, 康宁公司(Corning))。用磨料浆料浸透该轮, 从而在涂覆的透镜表面上得到平行的微槽。

[0079] 所用的磨料浆料是约 12 重量%(wt%) 的水和微米级氧化铝颗粒的混合物, 以提供温和的刷磨。刷以约 339 转每分钟(rpm) 转动。施加在与刷接触的透镜上的作用力约为 2 千克(kg)。将透镜支撑在固定器中, 使其与刷发生接触, 并维持该接触约 15 秒。然后, 具有微槽的透镜用去离子水清洗并用红外灯在约 51°C 干燥, 之后用约 2 克(g) 的含偏振染料的水性溶液进行旋涂。染料溶液是偏振染料溶液(PDS) 和活化剂 A3070(法国康宁 SAS 公司) 的混合物, 混合物中活化剂的量约为 0.75 重量%。染料溶液以约 165rpm 分配约 4 秒, 然后将转速增加到约 340rpm 持续约 45 秒, 然后增加至约 995rpm 持续约 5 秒。

[0080] 在该步骤, 具有染料的透镜展现出约为 99.5% 的偏振效率和约为 15% 的透光率。

[0081] 然后, 通过将透镜浸在含氯化铝、氢氧化钙和氢氧化镁且 pH 约为 3.5 的水性溶液中持续约 30 秒, 使得偏振涂层稳定化。该步骤将水溶性染料转化为其水不溶性形式。

[0082] 接着, 将透镜浸入约 10 重量% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷的水性溶液 [919-30-2] 中持续约 15 分钟, 用去离子水(DI 水) 清洗 3 次, 在约 125°C 固化约 30 分钟。

[0083] 在冷却之后, 将透镜浸入约 2 重量% 的 3-缩水甘油丙氧基三甲氧基硅烷 [2530-83-8] 的水性溶液约 30 分钟, 在约 125°C 的烘箱中固化约 30 分钟。

[0084] 在冷却后, 通过约 1000rpm 的旋涂持续约 45 秒, 将 33X3 底漆涂料液体(SDC 技术

有限公司 (SDC Technologies, Inc.)) 涂覆到偏振透镜的凹表面上。之后,将经涂覆的膜以室温在烘箱干燥约 5 分钟,然后在约 100°C 干燥约 30 分钟。底漆层 (2) 的厚度约为 2.1 $\mu\text{m}$ 。

[0085] 此外,通过约 500rpm 的转速持续约 7 秒,然后在约 4700rpm 的旋涂持续约 0.8 秒,将上文部分 A 中所述的由可 UV 固化丙烯酸树脂组合物制备的厚的聚合物层施加到底漆层的表面,并通过与来自熔丝灯泡 (fusion bulb) D 灯的 UV 光接触进行固化,带速度约为 0.8m/s (通过 2 次)。UVA (320–390nm) 和 UVV (395–445nm) 剂量,通过 Power Puck® 辐射计的方式进行测量,分别约为 10.808 毫焦耳每平方厘米 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 和约为 13.196 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0086] 在 UV 固化之后,通过在约为 120°C 的烘箱中进行约 180 分钟的热处理对透镜进行后固化,从而在偏振膜上形成厚的聚合物层。形成的厚的聚合物层的厚度约为 60 $\mu\text{m}$ 。

[0087] 通过差式扫描热法 (DSC) 确定的厚的聚合物层的玻璃转化温度约为 25°C (起点)。

[0088] 最后,将厚度约为 2.7 $\mu\text{m}$  的薄的抗磨损第二层施加到经固化的厚的聚合物第一层的顶部上。所使用的薄的抗磨损涂料树脂是购自 SDC 技术有限公司的编号 56X1。以约 800rpm 的转速通过旋涂来施加该树脂持续约 45 秒,并通过以约 0.9 米每分钟的带速度与来自熔丝灯泡 (fusion bulb) H 灯的 UV 光接触 (通过 2 次)。UVA (320–390nm) 和 UVV (395–445nm) 剂量分别约为 4.630 $\text{mJ}/\text{cm}^2$  和约为 6.244 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0089] 在该步骤,保护多层的总厚度约为 65 $\mu\text{m}$ ,具有染料的透镜的展现出约为 99% 的偏振效率和约为 14.5–15% 的透光率。

[0090] 图 3 是根据该实施例制备的代表性偏振透镜的截面的扫描电子显微镜 (SEM) 图 (放大倍数:1000X)。SEM 图显示结构的不同层构成:防反射涂层 (1)、抗磨损涂层 (2)、厚层 (3)、粘合底漆 (4)、二向色染料层 (5) 以及玻璃基材 (6)。

[0091] 比较例 2:

[0092] 复制如实施例 1 所述的相同过程,不同之处在于忽略了厚的聚合物第一层。

[0093] 比较例 2:

[0094] 复制如实施例 1 所述的相同过程,不同之处在于忽略了薄的抗磨损第二层。

[0095] 比较例 3:

[0096] 复制如实施例 1 所述的相同过程,不同之处在于,厚的聚合物第一层以及厚的抗磨损第二层用市售可得的抗磨损涂层的多层 (高至 10 层) 替代。虽然实现了充分的保护效果,但是透镜展现出不可接受的美观缺陷。

[0097] 图 4 是根据该实施例制备的代表性偏振透镜的截面的 SEM 图 (放大倍数:1000X)。

[0098] 实施例 4:透镜特性

[0099] 偏振效率:

[0100] 通过使用可见分光光度计和偏振仪测量平行透射率 ( $T_{//}$ ) 和垂直透射率 ( $T_{\perp}$ ) 来确定偏振效率 ( $P_{\text{eff}}$ )。采用下式计算偏振效率:  $P_{\text{eff}}(\%) = [(T_{//} - T_{\perp}) / (T_{//} + T_{\perp})] \times 100$ 。

[0101] 抗划痕性和抗压痕性:

[0102] 采用硬度计硬度测试仪 (购自埃里克森公司 (Erichsen) 的硬度测试铅笔型号 318/318S), 进行抗划痕性和抗压痕性测试。简单来说,测试由如下构成:以限定的恒定作用力,在表面上用碳化钨尖端 (半径约为 0.75mm) 绘制半球形。

[0103] 在以约 5 牛顿的负荷使用碳化钨尖端进行绘制之后在表面上出现可见标记表明表面硬度的失败,评级为“X”,而没有显示出划痕的透镜评级为“O”。

[0104] 在第二步骤中,将尖端上的压力从约 5 牛顿逐渐增加到约 20 牛顿。测试结果进行视觉评价,以确定在染料层中产生深的划痕或者从透镜去除至少部分的偏振染料导致在暗色背景上的透明标记所需的负荷(失效负荷)。

[0105] 展现出高于约 15 牛顿的抗划痕性的透镜评级为“O”,而以低于约 15 牛顿在染料层中展现出划痕的透镜评级为“X”。

[0106] 粘合性:

[0107] 根据 ASTM D3359 方法 D,在制造横切之后,通过标准粘带的方式尝试剥离涂层来评价粘合水平。在制造之后立即评价制备的偏振透镜的粘合性能。根据 ASTM D3359 进行评级。展现出 4B-5B 的粘合的透镜评级为“O”,而得到低于 4B 的粘合的透镜评级为“X”。

[0108] 光学质量:

[0109] 展现出差的光学质量(存在外观缺陷或变形)的透镜评级为“X”,而显示良好的光学质量的透镜评级为“O”。

[0110] 结果:

[0111] 所有样品的偏振效率都约为 99%。

[0112] 上述结果列于表 1。表 1 对比了根据实施例 1-4 制造的透镜的性质,表 1 中的后三个样品标示为“比较例”1-3。“X”或“O”的评级用于表明样品是通过测试或者失败。还给出了根据 ASTM D3359 的失效划痕负荷以及粘合评级。

[0113] 如表 1 所示,对比实施例 2(比较例 1)的偏振透镜(其中没有施加厚的保护层)展现出低的表面抗划痕性,没有对于压痕的染料层保护,以及低的粘合性。对比实施例 3(比较例 2)的偏振透镜(其中没有施加抗磨损层)展现出预期的低的表面抗划痕性,尽管具有 60um 厚的保护层但是具有不可接受的染料层保护,以及低的粘合性。对比实施例 4(比较例 3)的偏振透镜(其中通过层叠 10 层市售可得抗磨损涂层制造保护层)展现出良好的表面抗划痕性,染料层对于压痕的有效保护,但是低的粘合性和差的光学质量。

[0114] 相反地,实施例 1 的偏振透镜评价具有良好的表面抗划痕性,偏振染料层对于压痕的高保护,高粘合,以及良好的光学质量。

[0115]

	表面抗划痕性 (5N 最大负荷)	染料层保护	干粘合	光学质量
实施例 1	O (>5 N)	O (18 N)	O (4-5 B)	O
比较例 1	X (<1 N)	X (3 N)	X (0 B)	O
比较例 2	X (<1 N)	X (8 N)	X (2 B)	O
比较例 3	O (>5 N)	O (20 N)	X (0 B)	X

[0116] 表 1

[0117] 虽然出于说明的目的给出了本文的实施方式,但是前面的描述不应被认为是对本

说明书或所附权利要求书范围的限制。因此,在不偏离本说明书或者所附权利要求书的精神和范围的情况下,本领域技术人员可进行各种变更、修改和替换。

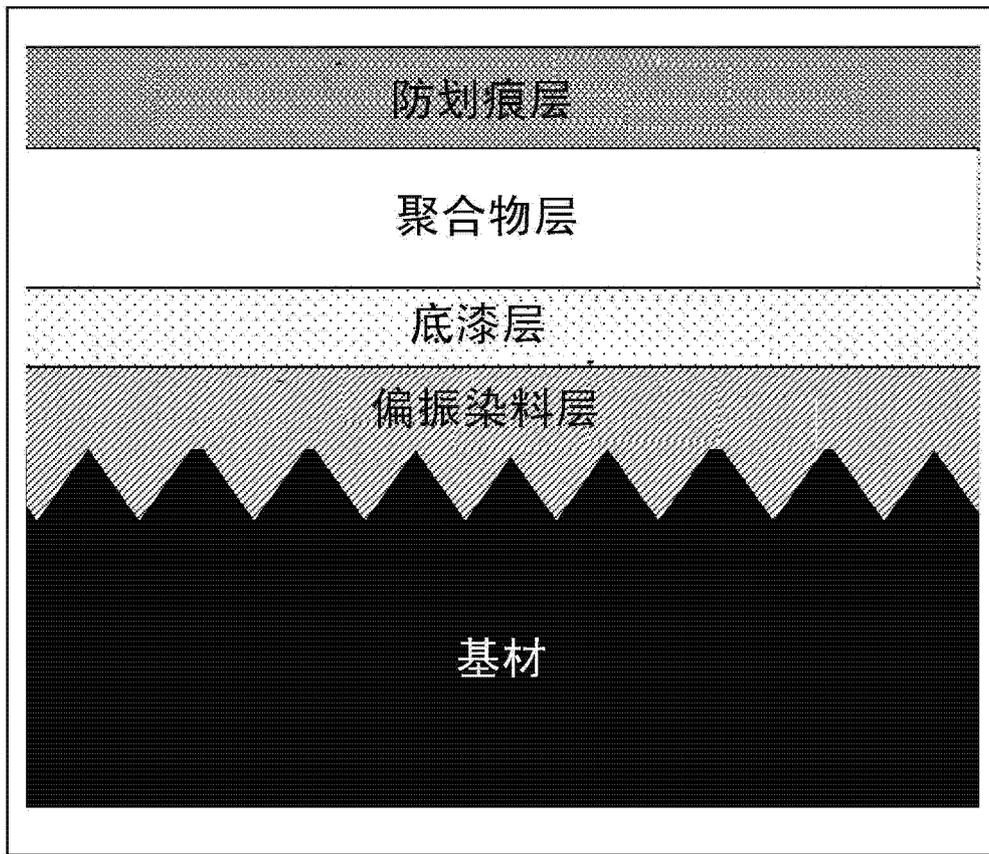


图 1

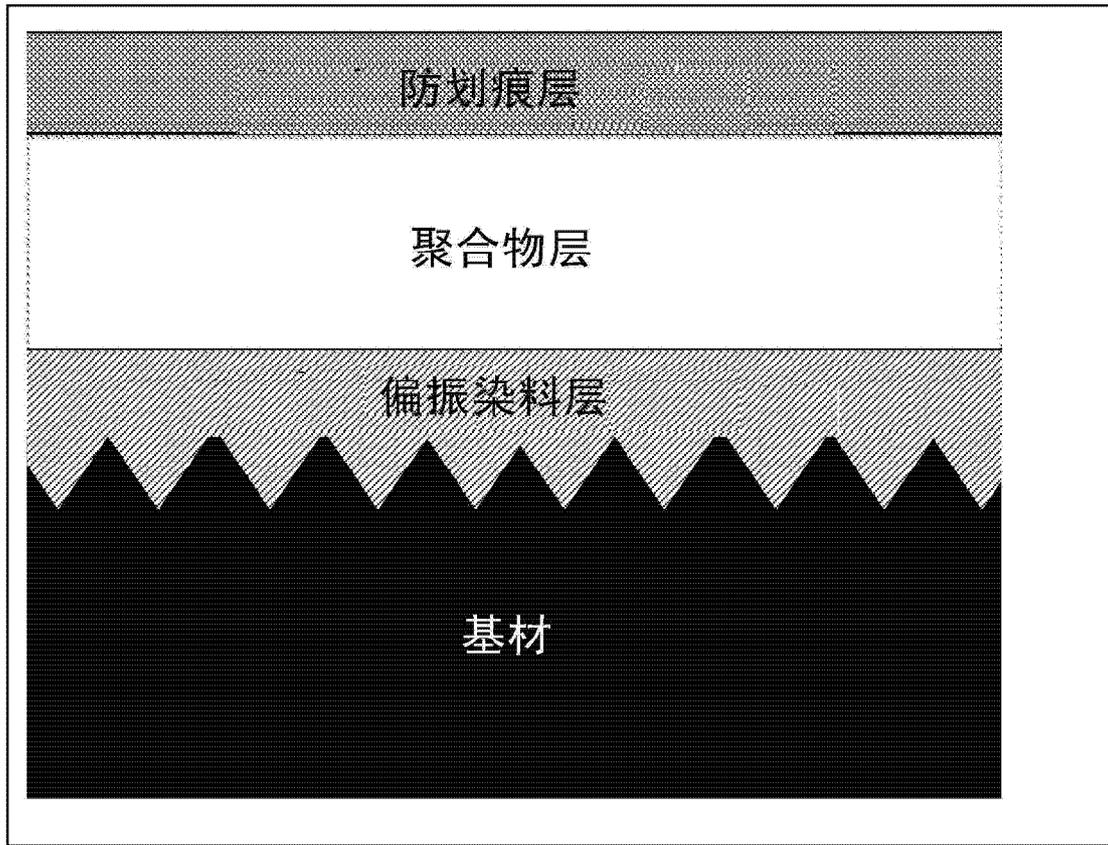


图 2

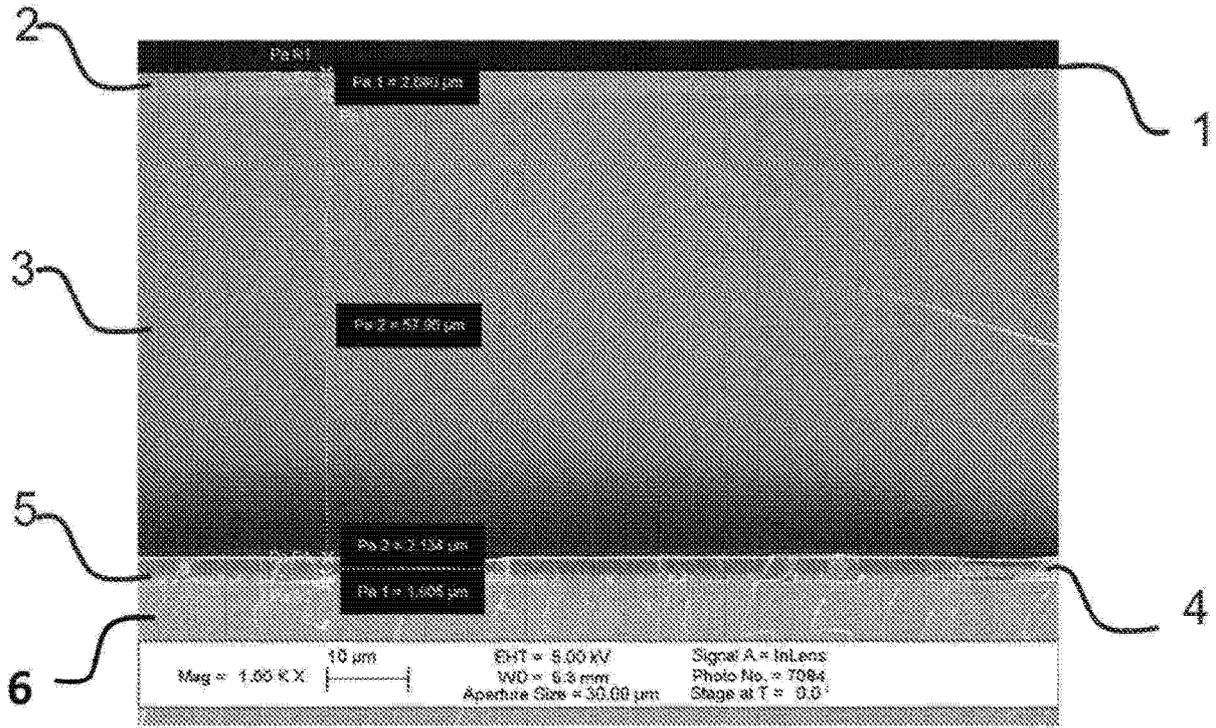


图 3

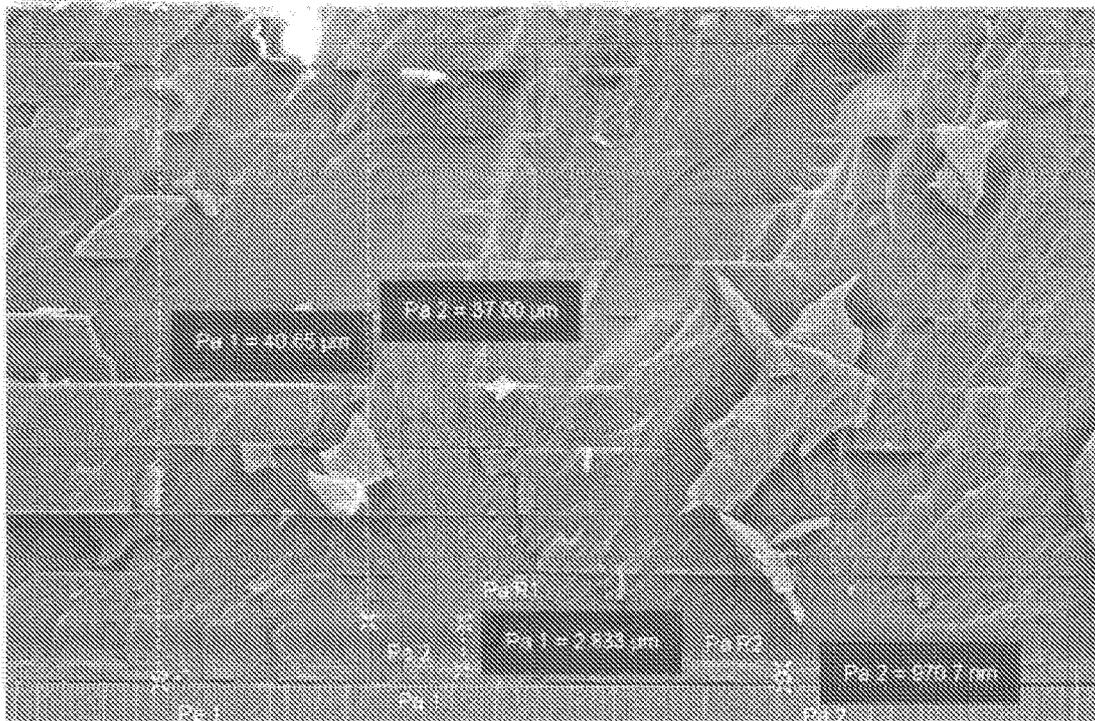


图 4