

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G02B 5/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580041441.5

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523882C

[22] 申请日 2005.9.30

CN1271422A 2000.10.25

[21] 申请号 200580041441.5

CN1478208A 2004.2.25

[30] 优先权

审查员 李明卓

[32] 2004.10.4 [33] FR [31] 0452248

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

[86] 国际申请 PCT/FR2005/050800 2005.9.30

代理人 杨晓光 于 静

[87] 国际公布 WO2006/037916 法 2006.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2007.6.1

[73] 专利权人 埃西勒国际通用光学公司

地址 法国沙朗通

[72] 发明人 J·比托 M·法纳亚尔

[56] 参考文献

US1873951A 1932.8.30

WO90/13052A1 1990.11.1

CN1324452A 2001.11.28

US3927930 1975.12.23

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称

光偏振固体涂层组合物、包含这种涂层的偏振光学玻璃及其处理方法

[57] 摘要

包含(i)悬浮在溶剂中的至少一种磁性材料颗粒的光偏振固体涂层组合物，其特征在于，其包含(ii)至少一种二向色染料化合物。其应用于眼用光学元件。

1. 一种光偏振固体涂层组合物，包括：

悬浮在溶剂中的 (i) 至少一种磁性材料的颗粒，其特征在于所述组合物包括 (ii) 至少一种二向色染料化合物。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述溶剂是水溶液。

3. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述组合物包含至少一种表面活性剂。

4. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述磁性材料是铁磁材料或铁淦氧磁物材料。

5. 根据权利要求 4 的组合物，其特征在于所述铁淦氧磁物材料颗粒选自由 Fe_2O_3 构成的颗粒或由通式为 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的材料构成的颗粒，其中 M 表示 Zn、Cd、Fe、Ni、Cu、Co、Mg、Cr 或 Mn。

6. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述至少一种二向色染料化合物选自：4-氨基-3-((4'-(1-羟基-4-磺基-2-萘)偶氮)-3,3'-二甲氧基(1,1'-联苯)-4-基)偶氮)-1-萘磺酸二钠盐、 $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{NaO}_8\text{S}_2$ 的 Direct Violet 51 染料、 $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{S}_4 \cdot 4\text{Na}$ 的 Chicago Skye Blue 6B 染料、 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O} \cdot 4\text{-[4-(苯偶氮基)-1-萘偶氮基]苯酚}$ 的 Disperse Orange 13 染料、由 Optiva 在市场上销售的 TCF® 染料和由 Sterling 在市场上销售的 Vari-Light® 溶液 n°2P 染料。

7. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述组合物包含二至四种不同的二向色染料化合物。

8. 根据权利要求 3 的组合物，其特征在于所述表面活性剂化合物的一种是壬基苯酚乙氧基化物。

9. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述至少一种磁性材料的颗粒的干物质与所述至少一种二向色染料的干物质的重量比为 1:7 至 1:33。

10. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于至少一种磁性材料的颗粒的量相对于所述组合物的重量从 0.1 至 1% 变化。

11. 根据权利要求 10 的组合物，其特征在于，至少一种磁性材料的颗

粒的量相对于所述组合物的重量从 0.3 至 0.8 % 变化。

12. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述至少一种磁性材料的颗粒是球形颗粒。

13. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述至少一种磁性材料的颗粒具有从 $0.001\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 范围的平均颗粒尺寸。

14. 根据权利要求 13 的组合物，其特征在于所述至少一种磁性材料的颗粒具有从 $0.003\mu\text{m}$ 至 $0.2\mu\text{m}$ 范围的平均颗粒尺寸。

15. 根据权利要求 14 的组合物，其特征在于所述至少一种磁性材料的颗粒具有从 $0.005\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 范围的平均颗粒尺寸。

16. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于相对于所述组合物，所述二向色染料的量从 1 至 10 重量 % 变化。

17. 根据权利要求 16 的组合物，其特征在于相对于所述组合物，所述二向色染料的量从 ~~从 4~~^{ee} 至 6 重量 % 变化。

18. 根据权利要求 3 的组合物，其特征在于，相对于所述组合物的总重量，所述至少一种表面活性剂化合物的量为从 0.5 至 2 重量 %。

19. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于所述组合物包含至少一种低聚物或聚合物接合剂。

20. 根据权利要求 19 的组合物，其特征在于所述接合剂是聚乙烯醇。

21. 根据权利要求 1 的组合物，其特征在于，所述组合物包含单体、低聚物或聚合物形式的接替化合物，以获得所述二向色染料的取向。

22. 根据权利要求 21 的组合物，其特征在于所述接替化合物为液晶。

23. 一种用于加工光学产品的方法，该光学产品包含至少一个覆盖有光偏振固体涂层的面，所述方法包括下面的步骤：

a) 将偏振固体涂层组合物的液体膜施加到光学产品的表面上，该偏振固体涂层组合物包含悬浮在溶剂中的至少一种磁性材料的颗粒，该光学产品或者为裸露的、或者覆盖有一层或多层功能涂层；

b) 使在步骤 a) 结束时获得的覆盖有所述组合物液体膜的所述光学产品暴露于磁场的作用，以及

c) 进行对所述膜的干燥，

其特征在于，在步骤 a) 期间，在所述液体膜中存在至少一种二向色染料化合物，或者在步骤 c) 之后将至少一种二向色染料化合物施加到所述膜的表面上。

24. 根据权利要求 23 的方法，其特征在于，在步骤 a) 期间至少一种二向色染料化合物存在于所述膜中。

25. 根据权利要求 23 的方法，其特征在于，步骤 c) 的对所述膜的干燥的至少部分与所述磁场的作用同时进行。

26. 根据权利要求 23 的方法，其特征在于该方法还包括步骤 d)，用于固定所述光偏振固体涂层，所述步骤 d) 包括，将在步骤 c) 结束时获得的光学产品浸渍到含固定剂的固定浴槽中，其中，在步骤 c) 结束时获得的光学产品的至少一面覆盖有光偏振固体涂层，其中所述固定剂被络合有二向色染料的可接触化学基。

27. 根据权利要求 23 或 25 的方法，其特征在于，在步骤 a) 之前包括对所述光学产品的表面进行酸性或碱性预处理的步骤。

28. 根据权利要求 26 的方法，其特征在于，在步骤 d) 之后，或者当省略步骤 d) 时在步骤 c) 之后，包括一个或多个附加的步骤，用于用一层或多层附加的涂层涂敷所述偏振固体涂层。

29. 一种光偏振光学产品，其至少一个表面涂敷有光偏振固体涂层，所述光偏振固体涂层从根据权利要求 1 至 22 中任一项的组合物获得。

光偏振固体涂层组合物、包含这种涂层的偏振光学玻璃及其处理方法

技术领域

本发明涉及光偏振光学产品领域，特别是例如用于眼镜透镜的光学玻璃，尤其是涉及光偏振固体涂层的研制。

背景技术

通常而言，用于制造具有偏振光特性的光学玻璃的方法可以为：(i) 对玻璃块（即，基片）进行处理，例如通过将卤化银分散到熔融的无机玻璃块中，或者(ii) 用光偏振涂层涂敷有机或无机光学玻璃的至少一个表面。

现有技术中已知将各种类型的固体涂层用于使光偏振的光学玻璃。

特别是对于制造偏振滤光器，已经使用了光偏振聚合物。

已经使用的光偏振聚合物尤其包括对苯二甲酸亚烷基酯聚合物，例如聚对苯二甲酸乙二酯（PET）。有时，PET基偏振膜也包含晶体或半晶体形式的萘二甲酸，例如聚（苊），或由乙二醇、萘二甲酸或例如对苯二酸的其他酸衍生的共聚物，如美国专利 5882774 所述。

还描述了利用铁磁颗粒作为光偏振组分的光偏振固体涂层的制备。

根据美国专利 5943156，制备单体凝胶，其包含表面涂敷有导电膜的铁磁材料颗粒。然后在光学玻璃的至少一个表面上涂敷所述单体凝胶，并将其整体设置在磁场内以使已经构成导体的铁磁颗粒对齐。在最终步骤中，使包含在该凝胶内的一种或多种单体固化，以便使在聚合物块内的导电铁磁颗粒的取向固定。作为初始单体材料，使用烷氧基化的衍生物，例如四乙氧基甲硅烷，甲基三乙氧基硅烷，3-氨基丙基三乙氧基甲硅烷，或者三氟丙基三甲氧基硅烷，通过加入水，使其为水溶液，以便形成该凝胶。如此处所使用的，所述铁磁材料仅表示已经涂敷有例如金、银、铜、镍或锡

的金属导电膜的呈薄片形式的二氧化铬颗粒（CrO₂）。

PCT 申请 WO 90/13052 也提供了一种基于磁性颗粒制造偏振膜的描述。根据所描述的处理方法，将所述磁性颗粒加入包含一种或多种聚合物或预聚合材料的粘性介质内。此后，将该粘性介质施加到载体上，以便以此形成一层。然后在进行聚合物或预聚物材料固化步骤之前对该整体施加磁场，以便使该磁性颗粒对齐。合适的聚合物或预聚物材料包括聚氨基甲酸酯、丙烯酸类树脂以及甲基丙烯酸类树脂、聚酯，例如乙二醇-邻苯二甲酸酯、尼龙®、聚烯烃，或者更通常的是热塑性或热固性树脂，尤其是有机聚合物树脂。基于特定的实施例，将包含在塑料珠内的磁性颗粒用作磁性颗粒，例如聚苯乙烯珠，所述塑料珠还包含某些炭黑或其他颜料。也可以设想将该磁性材料包含到颜料中或者将磁性颗粒用颜料或含有材料的不透明填充物涂敷。

在现有技术的状态下需要一种制造偏振光学玻璃的方法，其与已知的方法相比更易于进行并且所需时间更短，并且该方法使用易于制造且经济性的原料。

在现有技术的状态下还需要一种这种类型的方法，其无论该光学玻璃的属性是无机的或有机的，都易于实现，而不需要任何实质上的适应性改变。

还需要新颖的偏振涂敷组合物用于改进制造偏振光学玻璃的加工方法。

发明内容

根据本发明，开发了一种光偏振固体涂层组合物以及利用所述组合物作为原料的对偏振光学玻璃的处理方法。

申请人示出，为了制造用于光学玻璃的固体涂层，当用作原料的溶剂（优选水溶剂）内的悬浮液包含磁性材料颗粒和一种或多种二向色染料的时，无论是否形成任何聚合物晶格，都获得光偏振特性。

令人惊讶的是，根据本发明证明了，在由上述类型的水悬浮液得到的

液体膜中，能够同时观察到磁性颗粒和二向色染料的对齐，该液体膜形成在透明基片上，其整体受到磁场的作用。一旦使该液体膜干燥，可以展示在该透明基片上形成固体涂层具有优异的光偏振特性。

由此，令人惊讶的是，当将从包含磁性颗粒和一种或多种二向色染料的水悬浮液得到的膜形成到透明基片的表面上，然后经受磁场的作用时，磁性颗粒的对齐同样导致该一种或多种染料分子的对齐。另外，一旦使该液体膜干燥并由此在透明基片表面上得到固体涂层，就可以观察到这两种类型化合物的对齐，从而所述层具有优异的光偏振特性。

尤其意外的是，由于申请人确实观察到，如下步骤形成没有光偏振特性的涂层：在光学基片的表面上制造从包含磁性材料颗粒，特别是铁淦氧磁物材料的含水悬浮液得到的液体膜，然后在磁场中干燥所述膜。

由此，意外地注意到，当含有不包含任何对齐阵列，特别是任何聚合物晶格的固体涂层时，磁性材料的颗粒并不使光偏振。

因此，本发明的目的在于提供一种光偏振固体涂层组合物，其包含悬浮在溶剂中的(i)至少一种磁性材料的颗粒，(ii)至少一种二向色染料化合物，以及可选择的(iii) 至少一种表面活性剂。

优选地，该溶剂是水，更优选是去离子水。

如此处所使用的，磁性材料表示即使在没有外部磁场的情况下也具有优选为永久性的磁矩的材料。

能够使用的磁性材料包括铁磁体或铁淦氧磁物材料。

在本发明的全文中，铁磁体或铁淦氧磁物颗粒可以为任一已知的类型，例如通常用于光偏振系统的现有技术中的那样。

铁磁体材料是典型的导电金属或导电金属合金，例如铁、钴、镍、钆、镝和各种铁氧化物。

铁淦氧磁物材料是典型的基于金属氧化物的陶瓷，其导电较差或是绝缘的。

用于基于本发明组合物的至少一种磁性材料的颗粒优选从 Fe_2O_3 或通式为 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的材料构成的组中进行选择，其中 M 表示 Zn、Cd、Fe、

Ni、Cu、Co、Mg、Cr 或 Mn。

Fe_2O_3 颗粒优选为 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒，也称作磁赤铁矿。

该颗粒也可以包括通式为 $\text{MO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的铁淦氧磁物，其中 M 表示上面所列出中的金属。它们例如可以为 CoFe_2O_4 颗粒，如实例所描绘的。

根据一有利的实施例，至少一种磁性材料的颗粒被提供为铁磁流体。基于本发明，“铁磁流体”表示具有在从 $0.001\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 的范围内，优选从 $0.003\mu\text{m}$ 至 $0.2\mu\text{m}$ ，并且更优选从 $0.005\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 的非常小颗粒尺寸的铁磁体或铁淦氧磁物材料，其基本上为球形或长形形状，并且其悬浮在惰性溶剂内，所述溶剂优选水介质，例如去离子水。在某些实施例中，基于本发明的铁磁流体为铁淦氧磁物材料的微粒胶质悬浮液。在某些实施例中，基于本发明的铁磁流体可以涂敷有在悬浮的颗粒溶液内包含一种或更多种表面活性剂的层。

如此处所使用的，基于本发明的“二向色染料”表示对于特定波长区域，吸收两个偏振正交分量中的一种的光并且透射另一偏振正交分量的染料。二向色染料具有使光线性偏振的特性。当暴露于光源，例如多色光源，下时，二向色染料在吸收波长透射线偏振的光线，其特征在于其振动平面依赖于在包含其的介质中的这种染料的分子对齐。

优选，包含在基于本发明的固体涂层组合物中的二向色染料化合物选自如下物质：4-氨基-3-((4'-((1-羟基-4-磺基-2-萘)偶氮)-3,3'-二甲氧基(1,1'-联苯)-4-基)偶氮)-1-萘磺酸二钠盐、 $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{NaO}_8\text{S}_2$ [Direct Violet 51]、 $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{S}_4.4\text{Na}$ [Chicago Skye Blue 6B]、 $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}-4-[4-(苯偶氮基)-1-萘偶氮基]苯酚[Disperse Orange 13]、由 Optiva 在市场上销售的 TCF®(薄晶体膜)和由 Sterling 在市场上销售的 Vari-Light®溶液的 n°2P 染料。$

基于本发明的组合物通常用于制造光偏振光学玻璃，并且特别是用于制造彩色光学玻璃，例如光学太阳镜。由此，当包含在上述限定的组合物中时，二向色染料的类型以及二向色染料的数量根据最终使用的目标类型，也就是说根据所寻找的玻璃最终颜色，而改变。注意到，所制造的偏振光学玻璃的最终颜色取决于存在于该光学玻璃中的该多种染料，也就是说取

决于存在于偏振固体涂层中的染料，以及可能已经加入到基片块中的染料或可能存在与一层或多层附加的与该偏振固体涂层相分离的功能性涂层染料。

优选，基于本发明的固体涂层组合物包含至少两种不同的二向色染料，并且有利的是二至六种，更优选的是二至四种不同的二向色染料。

当制备这种组合物时，基于本发明存在于该固体涂层组合物中的一种或多种表面活性剂在水悬浮液全体中形成磁性颗粒和染料的基本上均匀的统计分布。当将该组合物用作施加到在磁场中的光学玻璃基片上的膜时，根据磁场的方向，该一种或多种表面活性剂改善了该颗粒和该染料的良好对齐，特别是通过减少或避免悬浮液中微粒聚集体的形成。这种微粒聚集体必须绝对避免，因为这种聚集体必然包含许多没有根据所施加的磁场方向而对齐的颗粒，这将极大地降低最终的固体涂层的光偏振特性。

另外，这种聚集体可能会使光散射。光散射引起光的至少部分去偏振，并且可能由此造成所期望的效果的降低甚至抵消。

用于基于本发明的偏振固体涂层组合物的表面活性剂可以为任何已知的表面活性剂化合物及其混合物，优选为对光透明的并且不引起溶液中的其他化合物的任何聚集的表面活性剂化合物。

有利的是，用于基于本发明的偏振固体涂层组合物中的表面活性剂是非离子型表面活性剂化合物（即氟，硅氧烷或简单的烃类）。

优选，表面活性剂化合物选自 EFKA 3034 和壬基苯酚乙氧基化物（NPE）。

采用 NPE 作为表面活性剂获得优异的结果。

利用例如上面限定的组合物提供最终的固体涂层的最佳光偏振特性，其中铁淦氧磁物颗粒（固体）/二向色染料（固体）的重量比从 1:1 到 1:100 改变，更优选从 1:5 到 1:50，该干燥物质的重量比范围优选从 1:7 到 1:33。

该重量比根据磁性纳米颗粒以及所使用的染料来限定。

优选在最小比例和最大比例之间改变。最小比例对应于这样的重量比，低于它则在最终的固体膜中没有足够的纳米磁性颗粒，由此造成仅有存在

于该膜中的部分二向色染料对齐，这样的对齐并不理想。

最大比例对应于这样的重量比，超过它则在最终的固体膜中没有足够的二向色染料。即使所有的染料都对齐，它们也没有足够的量并且该膜的二向色效果并不理想。

优选，在基于本发明的偏振固体涂层组合物中，至少一种磁性材料的颗粒的量从 0.1 至 1 重量 % 变化，优选从 0.3 至 0.8 重量 % 变化。

优选，至少一种磁性材料的颗粒为球形。也可以使用各向异性颗粒，特别是针形或圆柱形颗粒。

磁性颗粒可以为芯/壳型，芯由磁性材料构成，而壳由有机涂层或无机-有机混合涂层构成。

涂层材料可以特别包含烷氧基硅烷型，优选环氧基硅烷型材料。

优选，至少一种铁淦氧磁物材料的颗粒具有从 $0.001\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸范围，优选从 $0.003\mu\text{m}$ 至 $0.2\mu\text{m}$ ，并且更优选从 $0.005\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 。

通常，在基于本发明的偏振固体涂层组合物中的二向色染料的量可以根据对光学玻璃的最终色彩要求在非常大的宽度上变化。然而，应当避免二向色染料的不足量，因为其对最终的固体涂层偏振特性有负面影响。

基于本发明的另一实施例，磁性材料颗粒非直接地、而是通过作为接替 (relay) 的化合物，可以影响二向色染料的取向。在这种情况下，这种化合物可以是单体、低聚物或优选通过磁性颗粒的作用而取向的聚合物。这尤其是在类似于宾-主系统的系统中的液晶类型的化合物的情况下，例如美国专利 6245399 中所描述的。

有利的是，本发明的涂层组合物中的二向色染料的量从 1 至 10 重量 % 变化，优选从 4 至 6 重量 % 变化。

在基于本发明的固体涂层组合物中的表面活性剂化合物的量根据所使用的化合物类型及其表面作用特性在非常大的宽度上变化。

然而，所使用的表面活性剂的量可以由本领域技术人员基于通常的知识，根据所使用的表面活性剂化合物的属性容易地确定。

有利的是，包含在基于本发明的固体涂层组合物中的表面活性剂化合物的量相对于化合物在0.5至2重量%之间变化。

用于制备本发明的偏振涂层组合物的溶剂优选是水，更优选的是去离子水。所述水溶液也可以包含一种或多种无色的并且可与水混合的溶剂，例如醇，特别是链烷醇，例如乙醇、甲醇、丙醇或丁醇。

本发明的偏振涂层组合物也可以包含低聚物或聚合物接合剂，其可溶于上述溶剂并且在溶剂挥发期间或之后固化。

该接合剂也可以具有反应功能，特别是(甲基)丙烯酸酯化功能、光辐照可活化，以使该接合剂交联。

当溶剂实际上含水时，可以使用水溶性接合剂，例如聚乙烯醇(PVA)，聚甲基丙烯酰胺。

偏振涂层组合物可以包含可聚合单体，其优选在光辐照下可聚合。在这种情况下，该偏振涂层组合物包含光聚合引发剂。

这些可聚合单体可以单独使用或者与上述接合剂组合(混合)使用。

本发明的另一目的是提供一种加工光学玻璃的方法，优选其至少一面覆盖有光偏振固体涂层的光学玻璃，所述方法包括下面的步骤：

a) 在裸露或者覆盖有一种或多种功能涂层的光学产品的表面上形成包含悬浮在溶剂中的磁性颗粒的偏振固体涂层组合物的液体膜；

b) 使例如在步骤a)结束时获得的覆盖有该组合物液体膜的所述光学产品暴露于磁场的作用下，以及

c) 执行所述膜的干燥，并且，

其特征在于至少一种二向色化合物在步骤a)期间存在于所述液体膜中或者在步骤c)之后被施加到所述膜的表面上。

在步骤a)中，通过实质上已知的各种方法获得液体膜，特别是在将要施加到光学基片上的涂层领域，例如通过浸渍或旋涂。

优选，通过淀积一滴或更多滴基于本发明的涂层组合物，然后通过旋涂，在由光学产品基片的旋转得到的离心力的作用下形成该膜，而在步骤a)中获得该液体膜。

有利的是，在步骤 a) 中，旋转的速度从 500 至 1000rpm 改变，对于加速度范围为从 300 至 5000 转每分钟和每秒钟 (“r/min/s”)，所述加速度典型地为 5000r/min/s。

离心作用时间优选从 10 至 30 秒改变。

在步骤 b) 中，将已经涂敷有偏振涂层液体组合物膜的光学产品放置在磁场中，磁场的方向平行于进行处理的基片表面。

步骤 c) 的对所述膜的干燥优选至少部分地与所述磁场的作用同时进行，并且更优选地，在整个干燥时间保持所述场的作用。

通常，在需要获得所需要的偏振效果的时间内保持该磁场，并由此所述磁场可以在很大范围内改变。

通常一小时的时间是足够的，但是例如液体组合物膜可以暴露例如 24 小时。

当制造普通的偏振表面时，也就是说在其整个表面上是均匀的，在步骤 b) 中施加的磁场优选在整个步骤期间具有恒定的取向并具有恒定值。

更优选，施加在 0.01 至 1 特斯拉改变的磁场，该值优选大约为 0.2 特斯拉。

基于关注实施例，在方法的步骤 b) 中，所要处理的光学产品放置在永磁体的两极之间。

本发明的方法具有很高的灵活性，以便提供偏振调制和/或偏振变化区域。

例如改变其上已经施加了偏振膜的光学产品的表面上的偏振方向是可以期待的，或者也可以期待不同取向偏振的不连续区域。

为了此目的，可以使光学产品受到空间和/或时间调制磁场的作用。

进一步的实施例这样构成，在液体组合物膜中的某些区域更迅速地干燥，同时保持该区域内磁性材料和二向色染料中的颗粒取向。

一旦已经固定了所述区域的偏振，可以改变承载了该偏振膜的光学产品和所施加的磁场的相对取向，以便为产品的剩余部分提供不同的偏振。

根据所针对的不同偏振区域的数量，该步骤可以重复所需要的许多次。

在特定的实施例中，上述方法包括附加的步骤 d)，其中固定光偏振固体涂层。

步骤 d) 优选通过将步骤 c) 结束时获得的偏振光学玻璃浸渍到固定浴槽中来执行。

优选将 BaCl_2 用作固定剂。

最优选，固定步骤 d) 在 pH 值在 3 至 4 的范围内的 BaCl_2 浴槽中进行，更优选 pH 值为 3.5，持续 5 秒至 1 分钟范围内的时间，更优选为 10 秒至 40 秒，再优选为大约 20 秒。

在步骤 d) 期间，这样的固定步骤之后紧跟着至少一个漂洗步骤，更优选地在蒸馏水中进行至少三次漂洗步骤，然后干燥，优选在室温下干燥，这可持续 3 至 30 分钟，更优选持续 15 分钟。

固定步骤能够使该固定剂和可接触的二向色染料的化学基团结合。在 BaCl_2 的情况下，钡离子与二向色染料的阴离子化学基团结合。

如上面已经提到的那样，本发明的方法无论是由无机玻璃构成的光学基片还是由有机玻璃构成的光学基片都等效地应用。

基于另一关注特性，上述方法在步骤 a) 之前还可以包括光学玻璃表面的酸性或碱性预处理步骤，尤其是在步骤 a) 是对裸露的，不包含任何在先的涂层的光学玻璃进行的该实施例中。

对所要处理的玻璃表面的该预处理步骤提高了在所述表面上的偏振固体涂层的粘合状况。

为了处理基于本发明的方法的无机玻璃的表面，优选进行在酸性条件下的预处理步骤，例如使用浓度范围在 2 重量 % 至 8 重量 % 的醋酸基水溶液，其浓度更优选为 3 重量 % 至 7 重量 %，再优选为 5 重量 %。通常在 40 °C 至 60 °C 的温度范围下的热气氛中进行酸性预处理步骤，该温度优选 48 °C。该酸性预处理步骤通常为 30 分钟。

为了对基于本发明的方法的有机玻璃表面进行处理，优选进行在碱性条件下的预处理步骤，例如使用浓度范围在 2 重量 % 至 8 重量 % 的纯碱基水溶液，其浓度优选为 3 重量 % 至 7 重量 %，再优选为 5 重量 %。通常在

40°C 至 60°C 的温度范围下的热气氛中进行碱性预处理步骤，该温度优选 50°C。该碱性预处理步骤通常为 4 至 5 分钟，优选 4.5 分钟长。

已经示出了基于本发明的偏振涂层具有优异的光偏振特性。

特别基于 ISO 8980-3 标准测量了基于本发明的涂层使光偏振的能力。由此测量了经过该涂层的光透射率，所述涂层暴露于可见光源，该光源被连续地平行和垂直于所述涂层的偏振平面地线偏振化的。在从 350nm 至 800nm 范围的不同的连续波长下进行经过基于本发明的涂层的光透射率测量。这些测量使其能够对每个波长定义根据“平行透射率” / “垂直透射率”比计算的对比度，以下简称“CR”。对于该连续波长获得 CR 谱，其定义了基于本发明的偏振涂层的光偏振特性。当使用由 Sterling 在市场上销售的染料组合作为二向色染料时，获得大约 20 的 CR 值。通过使用由 Optiva 在市场上销售的染料作为二向色染料，获得 30 以上的 CR 值。另外，对于基于本发明给定的偏振涂层组合物，CR 值非常近似，或者甚至相同，无论眼用玻璃是双平面玻璃还是矫正玻璃。

偏振固体涂层可以直接施加到裸露的基片上或者施加到已经涂敷有一层或多层附加的功能层的基片上。这些附加的功能层还可以施加到基于本发明的偏振涂层上。

基于第一特定实施例，基于本发明的偏振固体涂层直接施加到裸露的玻璃上。

基于第二特定实施例，基于本发明的偏振固体涂层施加到已经涂敷有一层或多层功能涂层的光学玻璃表面上，这些功能涂层通常用于光学元件领域。

基于第三实施例，在最终的产品光学玻璃中，基于本发明的偏振固体涂层，其同样地施加在裸露的玻璃上或已经涂敷有一层或多层功能涂层的玻璃上，涂敷有一层或多层附加的功能涂层。

由此，基于进一步的有利特性，上述的方法在步骤 c) 之后，或者当省略步骤 c) 时在步骤 b) 之后，还可以包含一个或多个用一层或多层附加的涂层涂敷该偏振固体涂层的附加涂敷步骤。

构成最终产品光学玻璃的功能涂层通常选自传统用于光学元件领域的涂层，例如增透涂层、耐磨涂层、耐冲击涂层、光致变色涂层、光电涂层，电-光致变色涂层，彩色涂层或具有印刷图案，例如标志图，的涂层。上述涂层以叠层的形式使用，其中包含本发明的偏振涂层。

这种涂层的叠层例如是如下那样层叠连续的涂层构成的叠层：

-基于本发明的光偏振涂层；

-可选地，耐冲击层，优选聚氨基甲酸酯胶乳或丙烯酸胶乳（这种耐冲击层，特别是当使用聚氨基甲酸酯胶乳时，优选在淀积基于本发明的光偏振固体涂层组合物之前施加）；

-耐磨涂层或硬涂层，其优选包含一种或多种环氧基硅烷和一种或多种例如胶态二氧化硅的无机填充物的水解产物；

-一层或多层增透层，通常包含例如金属氧化物或二氧化硅的无机材料；

-可选择地，疏水抗污层，或“顶涂层”，此处的叠层的每一层基于本领域技术人员公知的普通方法淀积。

通常，在前述的这些层中，包含各种交替的增透涂层（AR）的叠层的整体厚度在80nm至800nm改变。

耐磨层的厚度优选在1至10微米变化，更优选在2至6微米。

耐冲击底层的厚度优选在0.5至3微米变化。

本发明的另一目的是提供一种光偏振光学玻璃，其至少一个表面是涂敷有光偏振固体涂层的层，该光偏振固体涂层包含由(i)磁性材料的颗粒和(ii)二向色染料化合物构成的组合。

所述光学玻璃优选根据例如本说明书前面限定的方法获得。

基于进一步的特性，光偏振涂层由例如在本说明书中上述限定的光偏振固体涂层组合物获得。

基于本发明的光学玻璃优选是眼用透镜，优选是眼镜透镜。

涂敷有基于本发明的偏振涂层的光学玻璃表面优选是与面对眼睛侧的表面相对的表面。

该光学玻璃优选包含至少一种其它功能涂层，该功能涂层从上述功能涂层中进行选择，所述其它功能涂层等同地层叠在该光偏振涂层的上方或下方。

优选，该其它功能涂层层叠在基于本发明的光偏振涂层上方。

在仅有一层其它涂层覆盖基于本发明的偏振涂层的实施例中，所述另一涂层优选选自增透涂层或耐磨涂层。

本发明的益处在于，对于较小的厚度（即，当该偏振涂层没有任何接合剂时，通常为约 2 微米厚或更小）的层允许提供大的偏振效果。通过提高层的厚度可以调节对比度。

随后参考下面的实例和附图描述而不是限定本发明。

附图说明

图 1 示出了对于包含磁性颗粒（由 Berlin Heart 在市场上销售的铁磁流体 MT25-31）而没有任何二向色染料的涂层的显微图，其示出了分别平行于所期望的偏振平面（图 1A）和垂直于所期望的偏振平面（图 1B）的偏振光源透射率；

图 2 示出了对于包含磁性颗粒（由 Berlin Heart 在市场上销售的铁磁流体 MT25-31）和二向色染料组合（由 Sterling Optics 在市场上销售的 Vari-Light）的涂层的显微图，其示出了分别平行于所期望的偏振平面（图 2A）和垂直于所期望的偏振平面（图 2B）的偏振光源透射率；

图 3 示出了对于基于本发明的包含磁性材料颗粒（由 Berlin Heart 在市场上销售的铁磁流体 MT25-31）和二向色染料组合（由 Sterling 在市场上销售的 Vari-Light）的偏振涂层在 350nm 至 800nm 范围内的对比度值（CR）谱。在横坐标上，波长用纳米表示；在纵坐标上，表示 CR 比值；

图 4 示出了对于基于本发明的包含磁性材料颗粒（由 Berlin Heart 在市场上销售的铁磁流体 MT25-31）和二向色染料组合（由 Optiva 在市场上销售的 TCF）的偏振涂层在 350nm 至 800nm 范围内的对比度值（CR）谱。在横坐标上，波长用纳米表示；在纵坐标上，表示 CR 比值；

图 5 示出了对于基于本发明的包含磁性材料颗粒（由 Ferrotec 在市场上销售的铁磁流体 EMG 805）和二向色染料组合（由 Optiva 在市场上销售的 TCF）的偏振涂层在 350nm 至 800nm 范围内的对比度值 (CR) 谱。在横坐标上，波长用纳米表示；在纵坐标上，表示 CR 比值；以及

图 6 示出了对于基于本发明的包含磁性材料颗粒（由 Ferrotec 在市场上销售的铁磁流体 EMG 1111）和二向色染料组合（由 Optiva 在市场上销售的 TCF）的偏振涂层在 350nm 至 800nm 范围内的对比度值 (CR) 谱。在横坐标上，波长用纳米表示；在纵坐标上，表示 CR 比值。

具体实施方式

在实例中，除非另有说明，所有的百分比和份数都表示重量上的。

实例 1：包含铁淦氧磁物颗粒而不含有任何二向色染料的涂层（对比实例）

包含钴铁氧体基铁磁流体(由 Berlin Heart 在市场上销售的 MT-2531) 的含水悬浮液通过“旋涂”淀积在无机双平面玻璃基片上。

在淀积后，使该膜在室温下在永磁体的两极之间干燥 24 小时（空气隙 70mm，0.15 特斯拉的磁场），以获得固体涂层。

通过利用具有偏振滤光器的显微镜并通过分别使该偏振光线性取向为平行和垂直于该涂层所期望的偏振平面来检测该偏振特性。结果在图 1 中表示。

该结果显示了，在该光被线性偏振化为平行（图 1A）或者垂直（图 1B）于所述涂层的所期望的偏振平面的情况下，经过该涂层偏振化的光的总透射率。

这些结果清楚地表明当将铁淦氧磁物颗粒包含到固体涂层中时，并不使该光偏振。

实例 2：基于本发明的包含二向色染料组合[由 STERLING 在市场上销售的 Vari-Light]的偏振涂层

通过制造包括 0.132g 铁磁流体（由 Berlin Heart 在市场上销售的

MT25-31)、6.6g 的二向色染料组合 (由 STERLING 在市场上销售的 Vari-Light) 以及 0.022g 的表面活性剂 (由 Sterling Optics 在市场上销售的壬基苯酚乙氧基化物或 NPE) 的混合物, 制备用于基于本发明的偏振固体涂层的组合物。

在该固体涂层组合物中的铁磁流体 (固体) / 染料 (固体) 的重量比为 1:7.5。在该涂层组合物中的固体 (除了表面活性剂) 的重量百分比如下:

- 染料: 88.2 %;
- 铁磁流体: 11.8 %。

然后对两个有机玻璃 (分别为由 Essilor International 在市场上销售的 Stigmal 型的双平面玻璃和 “-2.00 屈光度” 的校正玻璃) 的表面在酸性条件下在下列溶液中进行每轮超过 30 分钟的两轮预处理:

- 在 48°C 下的碱性 (Basic) 溶液;
- 在 48°C 下的 5% 的醋酸 + 0.5% 非离子表面活性剂以及甲苯磺酸;
- 在 40°C 下的渗透水。

通过以 500rpm 的速率, 5000rpm/sec 的加速度旋涂 30 秒时间周期, 将上述涂层组合物淀积到都被预处理的两个玻璃基片的每一个上。

然后, 将一面已经涂敷有该偏振涂层组合物的液体膜的玻璃设置在永磁体的两极之间 (70mm 的空气隙), 施加取向平行于将要被处理的产品的表面的 0.15 特拉斯的磁场, 并在室温下进行 24 小时的干燥步骤。

通过利用具有偏振滤光器的显微镜并通过使该偏振光分别平行和垂直于该涂层所期望的偏振平面线性取向, 检测该偏振特性。

由于本发明的偏振固体涂层, 当将光偏振化为垂直于双平面玻璃和 “-2.00 屈光度” 的校正玻璃的期望偏振面时, 观察到光猝灭, 如图 2 所示。

通过基于 ISO 8980-3 标准进行测量, 特别对两个玻璃的每一个确定 CR 谱。

以下的表 1 给出了 CR 测量结果, 其还在图 3 中的从 350nm 至 800nm 范围的全波长谱内示出。

表 1: CR 比率测量

样品	平行透射率 (%)	垂直透射率 (%)	CR
玻璃 (-2.00 屈光度)	50.89	2.62	19.4
双平面玻璃	52.10	2.45	21.2

该结果显示基于本发明的固体涂层在很宽的波长范围内具有优异的光偏振特性。

实例 3: 基于本发明的包含由 Optiva 在市场上销售的二向色染料组合的偏振涂层

通过制造包括 0.61g 的铁磁流体（由 Berlin Heart 在市场上销售的 MT25-31）、15.65g 的由 Optiva 在市场上销售的 TCF 二向色染料组合（薄晶体膜）以及 0.182g 的表面活性剂（由 Sterling Optics Inc. 在市场上销售的壬基苯酚乙氧基化物或 NPE）和 15.67g 的蒸馏水的混合物，制备用于基于本发明的偏振固体涂层的组合物。

该铁磁流体（固体）/染料（固体）的重量比为 1:7.5。在该涂层组合物的干物质中的固体（除了表面活性剂）的重量百分比如下：

- 染料： 88.2 %；
- 铁磁流体： 11.8 %。

然后使由 Essilor International 在市场上销售的 Orma®型双平面玻璃的表面在碱性条件下在下列溶液中进行一轮 4.5 分钟的预处理：

- 在 50°C 下的 5% 的纯碱；
- 然后在水溶液中漂洗。

通过以 500rpm 的速率、5000rpm/sec 的加速度旋涂 10 秒时间周期，将上述涂层组合物淀积到都被预处理的两个玻璃基片的每一个上。

然后，将一面已经涂敷有该偏振涂层组合物的液体膜的玻璃设置在永磁体的两极之间（70mm 的空气隙以及 0.15 特拉斯的磁场），所述磁体的场取向平行，并在所述磁场作用下在室温下进行 24 小时的干燥步骤。

该偏振涂层为 1.10μm 厚。

由于本发明的偏振固体涂层，当将光偏振化为垂直于双面玻璃的期望偏振面时，观察到光猝灭。

特别是，基于 ISO89803 标准进行测量，对两个玻璃的每一个确定 CR 谱。

以下的表 2 给出了 CR 测量结果，其还在图 4 中从 350nm 至 800nm 范围的全波长谱内示出。

表 2：CR 比率测量

样品	平行透射率 (%)	垂直透射率 (%)	CR
双平面玻璃	68.19	0.66	103

该结果也显示基于本发明的固体涂层在很宽的波长范围内具有优异的光偏振特性。

实例 4：铁磁流体 EMG 805/Optiva 染料

通过制造包括 0.13g 铁磁流体（由 Ferrotec 在市场上提供的 EMG 805）、3.40g 的由 Optiva 在市场上销售的 TCF 二向色染料组合（薄晶体膜）、0.037g 的表面活性剂（由 Sterling Optics Inc. 在市场上销售的壬基苯酚乙氧基化物或 NPE）和 3.41g 的蒸馏水的混合物，制备用于基于本发明的偏振固体涂层的组合物。

该铁磁流体（固体）/染料（固体）的重量比为 1:32。在该涂层组合物干物质中的固体（除了表面活性剂）的重量百分比如下：

-染料：97%；

-铁磁流体：3%。

然后使由 Essilor International 在市场上销售的 Orma®型双平面玻璃的表面在碱性条件下在下列溶液中进行一轮 4.5 分钟的预处理：

-在 50 °C 下的 5% 的纯碱；

-然后在水溶液中漂洗。

通过以 500rpm 的速率、5000rpm/sec 的加速度旋涂 10 秒时间周期，将上述涂层组合物淀积到都被预处理的两个玻璃基片的每一个上。

然后，将一面已经涂敷有该偏振涂层组合物的液体膜的玻璃设置在永

磁体的两极之间（70mm 的空气隙以及 0.15 特拉斯的磁场），所述磁体的场取向平行，并在所述磁场作用下在室温下进行 24 小时的干燥步骤。

该偏振涂层为 0.89 μm 厚。

由于本发明的偏振固体涂层，当将光偏振化为垂直于双平面玻璃的期望偏振面时，观察到光猝灭。

特别是，基于 ISO89803 标准进行测量，对两个玻璃的每一个确定 CR 谱。

以下的表 3 给出了 CR 测量结果，其还在图 5 中的从 350nm 至 800nm 范围的全波长谱内示出。

表 3：CR 比率测量

样品	平行透射率 (%)	垂直透射率 (%)	CR
双平面玻璃	70.42	1.59	44

该结果也显示基于本发明的固体涂层在很宽的波长范围内具有优异的光偏振特性。

实例 5：铁磁流体 EMG 1111/Optiva 染料

通过制造包括 0.21g 铁磁流体（由 Ferrotec 在市场上提供的 EMG 1111）、5.22g 的由 Optiva 在市场上销售的 TCF 二向色染料组合（薄晶体膜）、0.060g 的表面活性剂（由 Sterling Optics Inc. 在市场上销售的壬基苯酚乙氧基化物或 NPE）和 5.22g 的蒸馏水的混合物，制备用于基于本发明的偏振固体涂层的组合物。

该铁磁流体（固体）/染料（固体）的重量比为 1:12。在该涂层组合物的干物质中的固体（除了表面活性剂）的重量百分比如下：

-染料：92.5%；

-铁磁流体：7.5%。

然后对由 Essilor International 在市场上销售的 Orma®型双平面玻璃的表面在碱性条件下在下列碱性溶液中进行一轮 4.5 分钟的预处理：

-在 50℃下的 5% 的纯碱；

-然后在水溶液中漂洗。

通过以 500rpm 的速率、5000rpm/sec 的加速度旋涂 10 秒时间周期，将上述涂层组合物淀积到都被预处理的两个玻璃基片的每一个上。

然后，将一面已经涂敷有该偏振涂层组合物的液体膜的玻璃设置在永磁体的两极之间（70mm 的空气隙以及 0.15 特拉斯的磁场），其场的取向平行，并在所述磁场下在室温下进行 24 小时的干燥步骤。

该偏振涂层为 0.72 μm 厚。

由于本发明的偏振固体涂层，当将光偏振化为垂直于双平面玻璃的期望偏振面时，观察到光猝灭。

特别是，基于 ISO89803 标准进行测量，对两个玻璃的每一个确定 CR 谱。

以下的表 4 给出了 CR 测量结果，其还在图 6 中的从 350nm 至 800nm 范围的全波长谱内示出。

表 4：CR 比率测量

样品	平行透射率 (%)	垂直透射率 (%)	CR
双平面玻璃	73.11	1.75	42

该结果也显示基于本发明的固体涂层在很宽的波长范围内具有优异的光偏振特性。

实例 6：基于本发明的包含由 Optiva 在市场上销售的二向色染料组合和接合剂的偏振涂层

通过制造包括铁磁流体（由 Berlin Heart 在市场上销售的 MT25-31）、由 Optiva 在市场上销售的 TCF 二向色染料组合（薄晶体膜）、表面活性剂（由 Sterling Optics Inc. 在市场上销售的壬基苯酚乙氧基化物或 NPE）、聚合物 PVA 接合剂（聚乙烯醇）以及蒸馏水、并通过执行如下步骤制成的混合物，用于制备基于本发明的偏振固体涂层的组合物：

将 4gPVA 和 40g 蒸馏水引入玻璃管。将该混合物加热至 80°C 持续 3 小时以便将 PVA 完全溶解在水中。

加入 10g 的 PVA/水溶液、0.096g 的 MT25-31、2.38g 的 Optiva TCF 染料和 0.066g 的 NPE，制备混合物。

然后通过浸入到 50°C 的 5% 纯碱浴槽中对由 Essilor International 在市场上销售的 Orma®型双平面玻璃的表面进行预处理，然后在水浴槽中进行漂洗。

通过以 500rpm 的速率、5000rpm/sec 的加速度旋涂 10 秒时间周期，在所述预处理基片上淀积上述涂层组合物。

一旦淀积了该溶液，将一面已经涂敷了该偏振涂层组合物的液体膜的玻璃在实例 2 的条件下设置在永磁体内，并在室温下在该磁体内干燥 24 小时。

采用实例 2 的步骤获得的结果列于下表 5 中。

表 5：CR 比率测量

样品	平行透射率 (%)	垂直透射率 (%)	CR
双平面玻璃	45.61	9.23	4.94

$$CR = \text{透射率}_{\text{平行}} / \text{透射率}_{\text{垂直}}$$

观察偏振效果。

实例 7：基于本发明的包含由 Optiva 在市场上销售的二向色染料组合的偏振涂层

在本实例中，通过将所述层淀积到之前已经经历过磁场作用的初始的 PVA/铁磁流体层上来制备用于基于本发明的偏振固体涂层的组合物。

通过进行如下步骤制备包含铁磁流体（由 Berlin Heart 在市场上销售的 MT25-31）、PVA 和水的混合物：

将 4g 的 PVA 和 40g 的蒸馏水引入玻璃管。将该混合物加热至 80°C 持续 3 小时以便将 PVA 完全溶解在水中，然后将 PVA 溶液冷却大约 30 分钟。

加入 15.03g 的 PVA/水溶液到 0.0157g 的 MT25-31 中，制备混合物。

通过浸入到 50°C 的 5% 纯碱浴槽中对由 Essilor International 在市场上销售的 Orma®有机玻璃（光焦度-2.00 屈光度）的表面进行预处理，然后在水浴槽中进行漂洗。

通过以 500rpm 的速率、5000rpm/sec 的加速度旋涂 10 秒时间周期，

在所述预处理基片上淀积上述涂层组合物。

一旦淀积了该溶液，使该玻璃在实例 2 的条件下设置在永磁体内并在室温下在该磁体内干燥 24 小时，然后获得 PVA/铁磁流体固体层。

然后通过使 4g 的 Optiva TCF 染料与 4g 的蒸馏水和 0.048g 的 NPE 混合制备染料溶液。

然后通过以 1000rpm 的速率、5000rpm/sec 的加速度旋涂 10 秒时间周期，将该溶液淀积到所述 PVA/铁磁流体固体层上。

然后使该玻璃在室温下干燥 24 小时。

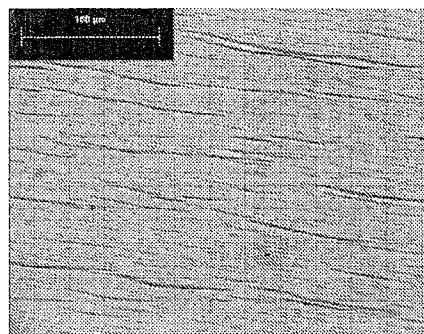
采用与实例 2 相同的方式测量所获得的最终玻璃的偏振特性。

该结果在表 6 中给出。

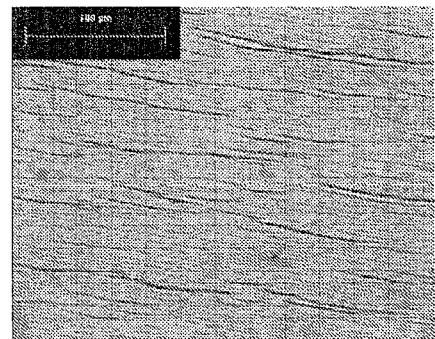
表 6: CR 比率测量

样品	平行透射率 (%)	垂直透射率 (%)	CR
-2.00 屈光度 校正玻璃	64.43	1.52	42.4

CR=透射率_{平行}/透射率_{垂直}。

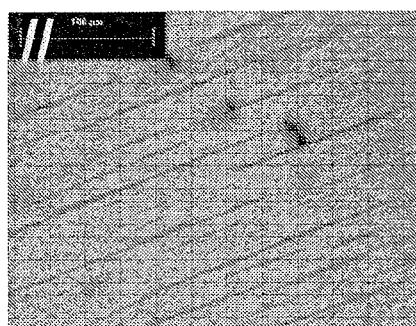


平行

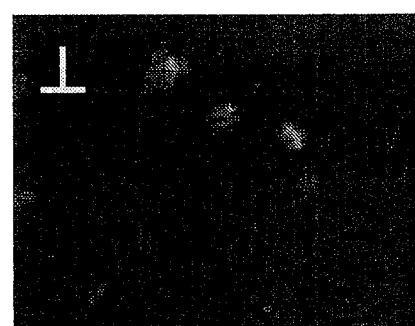


垂直

图 1



平行



垂直

图 2

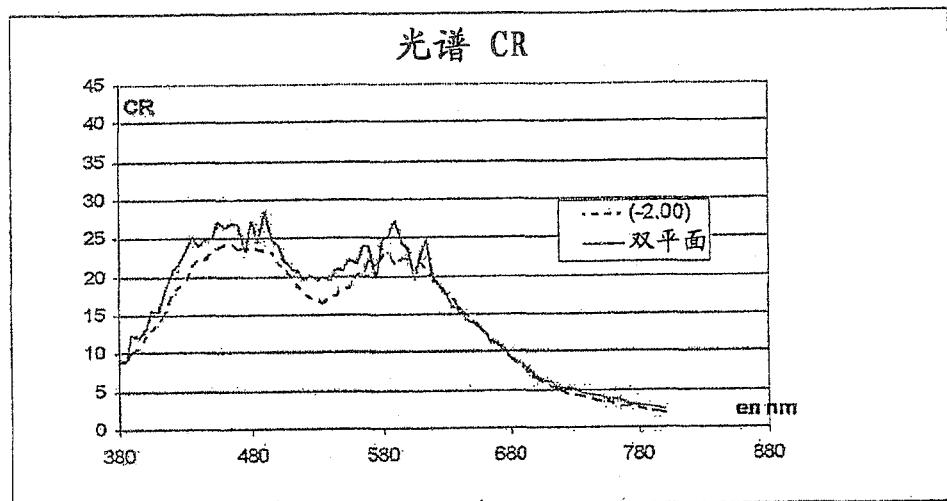


图 3

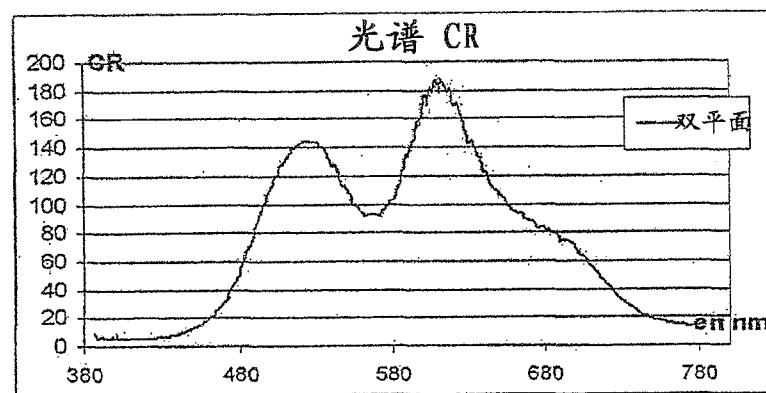


图 4

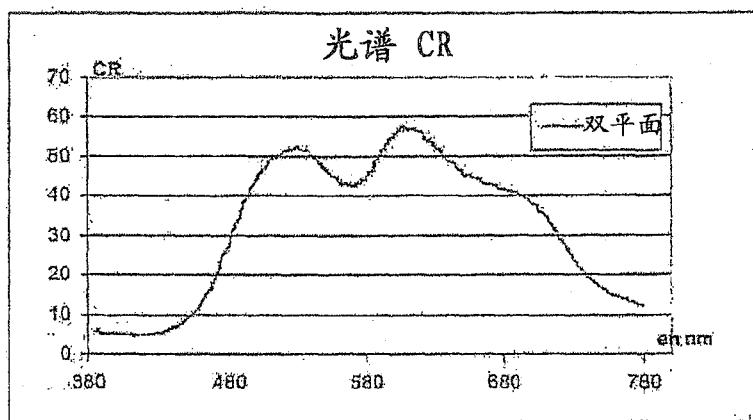


图 5

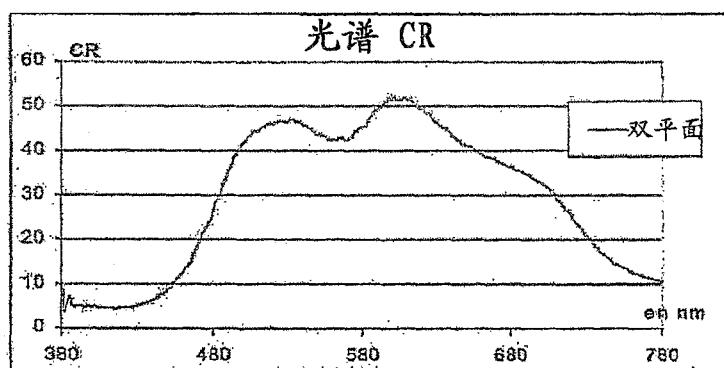


图 6