(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2015 209 794 A1** 2016.12.01

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 209 794.3**
(22) Anmeldetag: **28.05.2015**
(43) Offenlegungstag: **01.12.2016**

(51) Int Cl.: ***C03C 17/00*** (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01)

(71) Anmelder:
Carl Zeiss Vision International GmbH, 73430 Aalen, DE

(74) Vertreter:
GLAWE DELFS MOLL Partnerschaft mbB von Patent- und Rechtsanwälten, 20148 Hamburg, DE

(72) Erfinder:
Glöge, Thomas, 73434 Aalen, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	**10 2012 009 691**	**A1**
WO	**98/ 53 921**	**A1**
WO	**2012/ 110 926**	**A1**
JP	**2000- 104 046**	**A**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines optischen Glases mit Antifog-Beschichtung**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Glases mit einer Antifog-Beschichtung, mit den Schritten:
a. zur Verfügung stellen eines optischen Glases,
b. Aufbringen einer Schicht, die Si-H-Gruppen aufweist,
c. Reagierenlassen der Silangruppen mit einer Verbindung, die hydrophile Gruppen und wenigstens eine mit der Silangruppe reaktive Gruppe aufweist.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Glases mit einer Antifog-Beschichtung.

[0002] Optische Gläser wie beispielsweise Linsen, insbesondere Brillengläser, Kontaktlinsen oder sonstige optische Gläser zur Korrektur von Fehlsichtigkeit, sind aus offenkundiger Vorbenutzung bekannt. Sie weisen häufig eine Antireflex-Beschichtung auf, die auch Entspiegelung genannt wird. Dabei handelt es sich häufig um eine Mehrzahl übereinander angeordneter Beschichtungen von Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices, die in der Summe die gewünschte Entspiegelung bewirken.

[0003] Ebenfalls bekannt ist es, optische Gläser mit einer Beschichtung zu versehen, die das Beschlagen verhindern soll (Antifog-Beschichtung). In der Regel soll eine solche Beschichtung den Kontaktwinkel von sich auf der Oberfläche absetzenden Wassertröpfchen verkleinern, so dass sich die Lichtstreuung vermindert und es zu keiner oder allenfalls einer geringen optischen Trübung kommt. Es ist ebenfalls bekannt, optische Gläser mit Beschichtungen zu versehen, die in der Summe Antireflexions- und Antifog-Eigenschaften kombinieren.

[0004] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, mittels dem sich optische Gläser mit guten und dauerhaften Antifog-Eigenschaften herstellen lassen.

[0005] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den folgenden Schritten:

a. zur Verfügung stellen eines optischen Glases,
b. Aufbringen einer Schicht, die Si-H-Gruppen (Silangruppen) aufweist,
c. Reagierenlassen der Silangruppen mit einer Verbindung, die hydrophile Gruppen und wenigstens eine mit der Silangruppe reaktive Gruppe aufweist.

[0006] Kern der Erfindung ist es, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren die Antifog-Beschichtung mittels gegen Hydrolyse stabilen Si-C-Bindungen (kovalent) mit dem optischen Glas, vorzugsweise einer darauf aufgebrachten Antireflex-Beschichtung verbunden ist.

[0007] Zunächst seien einige im Rahmen der Erfindung verwendete Begriffe erläutert.

[0008] Bei optischen Gläsern handelt es sich um Elemente mit transmissiven Eigenschaften für optische Zwecke. Bevorzugt handelt es sich um Gläser für ophthalmologische Zwecke wie beispielsweise Brillengläser oder Kontaktlinsen. Der Begriff Glas ist dabei funktional zu verstehen und umfasst beispielsweise sowohl übliche (anorganische) Gläser wie insbesondere Silikatgläser als auch transparente Polymere und sonstige Kunststoffgläser. Es kann sich dabei um ein bekanntes, zur Herstellung von Brillengläsern verwendetes Polymer handeln, beispielhaft genannt seien CR-39® (Polyallyldiglycolcarbonat (PDAC)), CR-607® und Trivex® (stickstoffmodifiziertes Polyurethan) von PPG Industries sowie die MR-Serie (Thiourethanpolymere) von Mitsui Chemicals. Geeignete Polymere sind dem Fachmann geläufig.

[0009] Die Gläser weisen bevorzugt eine Antireflex-Beschichtung auf. Es handelt sich dabei in der Regel um eine oder mehrere dünne Schichten, die einen optischen Brechungsindex aufweisen, der von dem Index des Glasmaterials abweicht. Bei mehreren Schichten weichen die Indices auch voneinander ab. Details sind dem Fachmann geläufig und bedürfen hier keiner näheren Erläuterung. Die vorliegende Erfindung kann ebenfalls Anwendung finden bei silikathaltigen Hartgläsern ohne Antireflex-Beschichtung. Entscheidend für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, das an der Oberfläche Si-Atome zur Verfügung stehen, an die das erfindungsgemäße Verfahren die beschriebene Antifog-Beschichtung anbinden kann.

[0010] Eine Antifog-Beschichtung verhindert ein Beschlagen in feuchter, insbesondere feuchter und (im Vergleich zur Oberflächentemperatur des Glases) warmer Umgebung. In der Regel bewirkt eine solche Beschichtung, dass sich kondensierende Wassertröpfchen auf der Oberfläche mit einem kleinen Kontaktwinkel niederschlagen und im Idealfall einen transparenten Wasserfilm bilden. Eine solche Beschichtung weist hydrophile Eigenschaften auf.

[0011] Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird erreicht, dass die Antifog-Beschichtung mittels Si-C-Bindungen mit der Glasoberfläche bzw. der Antireflex-Beschichtung verbunden ist.

[0012] Die Erfindung hat erkannt, dass die im Stand der Technik übliche Anbindung mittels Silanol-Bindungen (Si-O-C) nachteilig ist, da diese Bindungen unter den üblichen Anwendungsbedingungen eines Brillenglases hydrolysieren können, die die Antifog-Wirkung hervorrufenden Gruppen sich damit von der Oberfläche lösen und dadurch die gewünschte Antifog-Wirkung vermindert wird bzw. verloren geht.

[0013] Die Erfindung ermöglicht es, mit hoher Selektivität aktive Substanzen für eine Antifog-Wirkung fest mit der Oberfläche des Glases bzw. dessen Antireflex-Beschichtung zu verbinden, so dass deren hydrolytische Abtrennung unmöglich ist. Es können bevorzugt dünne Schichten (bevorzugt < 100 nm, weiter vorzugsweise < 30 nm) bis hin zu monomolekularen Schichten aufgebracht werden.

[0014] Im Rahmen der Erfindung sind die Si-Atome Bestandteil der Glasoberfläche (vorzugsweise der Antireflex-Beschichtung) oder aber mit dieser verbunden. Sehr häufig besteht die nach außen weisende Schicht einer mehrlagigen Antireflex-Beschichtung aus Silikat oder enthält Silikat, so dass an dieser Oberfläche Si-Atome für eine Si-C-Bindung grundsätzlich zur Verfügung stehen. Sie können auf unten noch näher beschriebene erfindungsgemäße Weise für eine solche Bindung zugänglich gemacht werden. Alternativ oder zusätzlich ist es erfindungsgemäß ebenfalls möglich, die Oberfläche des Glases bzw. der Antireflex-Beschichtung mit Silanen zu belegen, wie dies unten näher beschrieben wird.

[0015] Die Antifog-Beschichtung weist hydrophile Gruppen auf. Diese bewirken, dass Wasser sich auf der Oberfläche nicht mit einem großen Kontaktwinkel als einzelne Tröpfchen absetzen kann, so dass es zu keiner oder nur geringer Lichtstreuung kommt und keine oder nur eine geringfügige Trübung entsteht. Bevorzugt ist es, wenn der Kontaktwinkel auch längerfristig unter 10° bleibt.

[0016] Geeignete hydrophile Gruppen sind dem Fachmann bekannt und im Stand der Technik umfangreich beschrieben, beispielhaft sei hier auf die DE 10 2012 009 691 A1 verwiesen. Diese Schrift wird durch Bezugnahme darauf zum Gegenstand auch der vorliegenden Offenbarung gemacht.

[0017] Unter den geeigneten hydrophilen Gruppen sind Polyoxyalkylengruppen, vorzugsweise Polyoxyethylen- und/oder Polyoxy-propylengruppen, bevorzugt. Die Polyoxyalkylen-Kettenlänge beträgt bevorzugt 2 bis 10, weiter vorzugsweise 2 bis 6, weiter vorzugsweise 3 bis 5 oder 4 bis 5 Oxyalkyleneinheiten. Bei der Kettenlänge der einzelnen Alkyleneinheit sind 2 bis 4 C-Atome (Oxyethylen-, Oxypropylen- oder Oxybutyleneinheiten) bevorzugt. Bevorzugt ist es weiter, dass die Polyoxyalkylengruppen wenigstens zwei mit den Silangruppen reaktive Gruppen aufweisen. Sie können dann im Wege einer so genannten Schleifenbildung zweifach oder mehrfach an die Oberfläche angebunden werden, so dass die Stabilität insbesondere gegenüber Hydrolyse weiter erhöht wird.

[0018] Das Aufbringen einer Schicht mit Si-H-Gruppen kann entweder dergestalt erfolgen, dass an der Oberfläche als Bestandteil der Antireflex-Beschichtung bereits vorhandene Si-Atome derart modifiziert, in der Regel reduziert, werden, dass sie reaktive Si-H-Bindungen tragen. Alternativ ist es möglich, zusätzliche Si-Atome unter solchen Bedingungen auf die Oberfläche der Antireflex-Beschichtung aufzubringen, dass die gewünschten reaktiven Si-H-Gruppen entstehen.

[0019] Gemäß einer ersten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in Schritt b. ein Aufbringen eines Halogensilans, bevorzugt Halogensilans mit 2 oder 3 Halogenatomen, weiter bevorzugt Chlorsilans. Das Aufbringen kann durch dem Fachmann geläufige Techniken wie beispielsweise chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) oder auch in Lösung erfolgen. Die Halogensilane reagieren mit Hydroxygruppen (Silanolgruppen) der Antireflex-Beschichtung unter Ausbildung von Siloxan-Bindungen. (Sind diese Siloxan-Bindungen hydrolysefest?)

[0020] Gemäß einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt Schritt b. durch Aufbringen von SiOx unter reduktiven Bedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff.

[0021] Gemäß noch einer weiteren Variante der Erfindung ist es möglich, dass Schritt b. erfolgt durch Reduktion von Si-O-Gruppen an der Oberfläche der Antireflex-Beschichtung mit radikalischem Wasserstoff. Dies kann insbesondere in einem Plasma, beispielsweise einem RF Plasma in Anwesenheit von Wasserstoff erfolgen.

[0022] Die Anbindung der Antifog-Schicht an die reaktiven Si-H-Gruppen kann erfindungsgemäß bevorzugt durch eine Hydrosilylierung erfolgen. Die Hydrosilylierung bezeichnet die Addition eines Silans an eine Doppelbindung in Gegenwart eines Katalysators, in der Regel eines Platin-Katalysators. Die Details der Reaktion sind dem Fachmann geläufig und bedürfen hier keiner näheren Erläuterung.

[0023] Es ist bevorzugt, wenn die in Schritt c. eingesetzte Verbindung wenigstens eine reaktive C= C-Doppelbindung, bevorzugt wenigstens eine Vinylgruppe aufweist. Besonders bevorzugt handelt es sich um eine Vinyl-Polyoxyalkylenverbindung.

[0024] Erfindungsgemäß können so Polyoxyalkylengruppen mittels Si-C-Bindungen dauerhaft und hydrolysestabil an der Oberfläche der Antireflex-Beschichtung verankert werden.

[0025] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein optisches Glas mit einer Antifog-Beschichtung, erhältlich durch ein erfindungsgemäßes Verfahren. Das erfindungsgemäße optische Glas zeichnet sich aus durch eine hohe Beständigkeit und Dauerhaftigkeit der Antifog-Beschichtung aufgrund der Anbindung mittels gegen Hydrolyse stabilen Si-C-Bindungen.

[0026] Zwei Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nachfolgend erläutert.

Beispiel 1

[0027] Ein Glas mit handelsüblicher LotuTec Antireflexbeschichtung von ZEISS ohne CleanCoat-Veredelung wird mit reinem Dichloroethylsilan (CAS [1789-58-8]) in Stickstoffgasatmosphäre bei Raumtemperatur beschichtet und getrocknet. Die Überbeschichtung wird mit Toluol (anhydr.) abgewaschen bevor der nächste Prozessschritt erfolgt.

[0028] Danach wird das Glas für 30 min bei 60°C in eine Lösung aus 1.0g Divinyl-polyethylenglykol (Mn ~ 230g/mol; CAS [50856-26-3]) und 0.1 ml Katalysator (Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (CAS [68478-92-2]) in Xylol) in 100mL getrocknetem Toluol getaucht.

[0029] Das beschichtete Glas wird mit VE Wasser gewaschen und getrocknet.

Beispiel 2

[0030] Ein Glas mit handelsüblicher LotuTec Antireflexbeschichtung von ZEISS ohne CleanCoat-Veredelung wird mit einem Niederdruck-Plasma für 180s bei 500W aktiviert.

[0031] Danach wird das Glas mit Dichloroethylsilan (CAS: 1789-58-8) in Stickstoffgasatmosphäre bei Raumtemperatur beschichtet und getrocknet. Die Überbeschichtung wird mit Toluol (anhydr.) abgewaschen bevor der nächste Prozessschritt erfolgt.

[0032] Darauffolgend wird das Glas für 30 min bei 60°C in eine Lösung aus 1.0g Divinyl-polyethylenglykol (Mn ~ 230g/mol; CAS [50856-26-3]) und 0.1mL Katalysator (Platin(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (CAS [68478-92-2]) in Xylol) in 100mL getrocknetem Toluol getaucht.

[0033] Das beschichtete Glas wird mit VE Wasser gewaschen und getrocknet.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102012009691 A1 [0016]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines optischen Glases mit einer Antifog-Beschichtung, mit den Schritten:
a. zur Verfügung stellen eines optischen Glases,
b. Aufbringen einer Schicht, die Si-H-Gruppen aufweist,
c. Reagierenlassen der Silangruppen mit einer Verbindung, die hydrophile Gruppen und wenigstens eine mit der Silangruppe reaktive Gruppe aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass Schritt b. erfolgt durch Aufbringen eines Halogensilans.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass Schritt b. erfolgt durch Aufbringen von SiOx unter reduktiven Bedingungen in Anwesenheit von Wasserstoff.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** dass Schritt b. erfolgt durch Reduktion von Si-O-Gruppen an der Oberfläche des Glases mit radikalischem Wasserstoff.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Reaktion in einem Plasma mit Wasserstoffgas erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet,** dass in Schritt c. eine Hydrosilylierung erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet,** dass die in Schritt c. eingesetzte Verbindung wenigstens eine reaktive C=C-Doppelbindung, bevorzugt wenigstens eine Vinylgruppe aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet,** dass die in Schritt c. eingesetzte Verbindung eine Vinyl-Polyoxyalkylenverbindung ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–8, **dadurch gekennzeichnet,** dass das optische Glas eine Antireflex-Beschichtung aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet,** dass die Antireflex-Beschichtung SiOx-haltig ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–8, **dadurch gekennzeichnet,** dass das optische Glas an der Oberfläche SiOx-haltig ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–11, **dadurch gekennzeichnet,** dass die hydrophilen Gruppen Polyoxyalkylengruppen, vorzugsweise Polyethylenoxid- und/oder Polypropylenoxidgruppen aufweisen.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet,** dass die hydrophilen Gruppen Polyoxyalkylengruppen mit einer Polyoxyalkylen-Kettenlänge von 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, weiter vorzugsweise 3 bis 5 aufweisen.

14. Optisches Glas mit einer Antifog-Beschichtung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1–13.

Es folgen keine Zeichnungen