



(10) **DE 10 2006 059 756 B4** 2017.12.07

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 059 756.7**

(22) Anmeldetag: **18.12.2006**

(43) Offenlegungstag: **12.07.2007**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **07.12.2017**

(51) Int Cl.: **C03C 4/08 (2006.01)**

C03B 23/02 (2006.01)

C03B 32/00 (2006.01)

G02B 5/30 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
11/314,874 20.12.2005 US

(73) Patentinhaber:
Corning Inc., Corning, N.Y., US

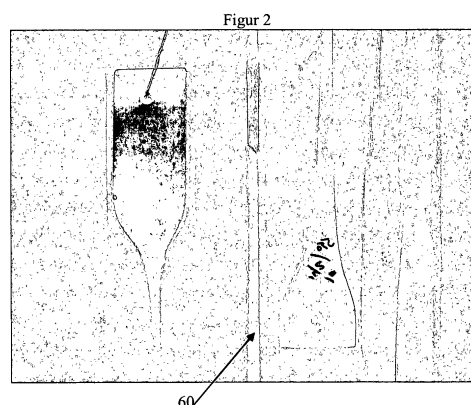
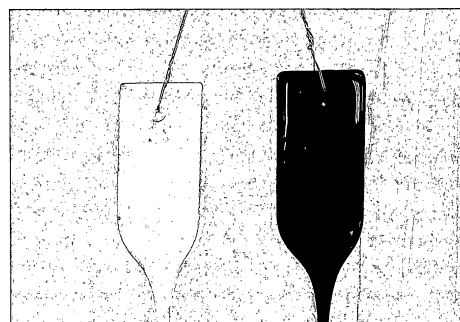
(74) Vertreter:
**isarpatent - Patentanwälte- und Rechtsanwälte
Behnisch Barth Charles Hassa Peckmann &
Partner mbB, 80801 München, DE**

(72) Erfinder:
**Borrelli, Nicholas F., Elmira, N.Y., US; McEnroe,
David J., Corning, N.Y., US; Schroeder, Joseph F.
III, Corning, N.Y., US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Optischer Polarisator für sichtbares Licht, hergestellt aus gestrecktem, H₂-behandeltem Glas
und Verfahren zur Herstellung desselben**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung eines optischen Polarisators für sichtbares Licht, der Silber(0) enthält, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:
Herstellen eines Glasschmelzbatches, der ein Niothalogenidsilbersalz enthält, wobei die Menge an Silbersalz in der Schmelze ausreichend ist, um ein Glas mit einem Silbergehalt im Bereich von 0,05–1,0 Gew.-%, berechnet als Silber (0), zu erzeugen;
Herstellen einer Glasform, die geeignet ist, zu einem Band gezogen zu werden;
Behandeln der Glasform in einer reduzierenden Atmosphäre über einen Zeitraum im Bereich von 25–150 Stunden und einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes des Glases;
Strecken der Glasform zu einem Band unter Verwendung irgendeines im Stand der Technik bekannten Verfahrens;
Polieren des Bandes; und
Schneiden des Bandes zu der gewünschten Größe, um dadurch einen optischen Polarisator für sichtbares Licht auszubilden; wobei
die Behandlung in der reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, nachdem die Schmelze in eine Form gegossen wurde und bevor die Form zu einem Band gestreckt wird, und
die Glaszusammensetzung einen Halogenidanteil besitzt, der auf einer molaren Basis 10% oder weniger des Silbergehalts des Glases beträgt.



(19)



Deutsches
Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 059 756 B4** 2017.12.07

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	6 298 691	B1
US	6 466 297	B1
US	6 536 236	B2
US	6 563 639	B1
US	6 775 062	B2
US	2004 / 0 138 044	A1
US	5 729 381	A
US	4 282 022	A
US	5 281 562	A
US	3 653 863	A
US	5 430 573	A
US	4 125 404	A
US	4 304 584	A
US	5 627 114	A
US	4 125 405	A
US	5 300 465	A
US	2 319 816	A
US	5 517 356	A
US	5 625 427	A
US	4 057 408	A
US	4 479 819	A
US	5 045 509	A
US	5 275 979	A
US	5 332 819	A
EP	0 719 741	B1
JP	H05- 208 844	A
JP	H05- 150 117	A

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft optische Polarisatoren für sichtbares Licht, und insbesondere dünne optische Polarisatoren, die Silber enthalten, in welchen Silber(I)-Nichthalogenidpartikel oder -kristalle in einer reduzierenden Atmosphäre vor dem Erhitzen und Strecken zu Silber(0)-Partikeln reduziert werden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Eine polarisierende Wirkung kann in Glas, das Silber-, Kupfer- oder Kupfercadmiumkristalle enthält, erzeugt werden. Diese Kristalle können in einem Boralumosilicatglas mit Zusammensetzungen, die geeignete Mengen eines betreffenden Metalls und eines Halogenids außer Fluorid enthalten, ausgefällt werden.

[0003] Die polarisierende Wirkung wird in diesen Kristall enthaltenden Gläsern durch Strecken des Glases und dann Aussetzen seiner Oberfläche gegenüber einer reduzierenden Atmosphäre, üblicherweise einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre, erzeugt. Das Glas wird bei einer Temperatur oberhalb der oberen Glaskühltemperatur bzw. Glas-Annealing-Temperatur unter Spannung gesetzt. Dies dehnt das Glas und dehnt und orientiert dadurch die Kristalle. Die Scherspannung, die auf die Partikel wirkt, ist zur Viskosität des Glases und der Zuggeschwindigkeit während der Dehnung proportional. Die Rückstellkraft, die dieser Verformung durch die Scherkraft entgegenwirkt, ist umgekehrt proportional zum Partikelradius. Daher beinhalten die optimalen Bedingungen zur Herstellung eines gewünschten Grades der Partikeldehnung und eines resultierenden polarisierenden Effektes bei einer gegebenen Wellenlänge ein komplexes Gleichgewicht einer Vielzahl von Eigenschaften des Glases und des Umformverfahrens. Sobald das Glas gedehnt wurde, wird der gedehnte Glasgegenstand dann einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur oberhalb von 120°C, jedoch nicht höher als 25°C oberhalb des oberen Kühlpunktes des Glases, ausgesetzt. Dadurch wird eine Oberflächenschicht ausgebildet, in welcher mindestens ein Teil der Metallhalogenidkristalle, die in dem Glas vorliegen, zu elementarem Silber oder Kupfer reduziert wird.

[0004] Die Verwendung von Silberhalogenid als Polarisationsmaterial nutzt zwei Eigenschaften des Silberhalogenids aus, die sind, dass (1) das flüssige Partikel leicht verformbar ist, und dass es (2) leichter ist, größere und kontrollierte Partikelgrößen herzustellen. Die Nachteile des Verwendens von Silberhalogenid sind, dass (1) man aufgrund des Brechungsindex des Silberhalogenids keine Polarisatoren herstellen kann, die bei einer Wellenlänge unter-

halb des Roten (ungefähr 650 nm) arbeiten, und dass (2) das Verfahren einen Wasserstoffreduktionsschritt benötigt. Es ist möglich, metallische Silberpartikel in Glas zu strecken, wie es durch E. H. Land im Patent US 2 319 816 A und später durch S. D. Stookey und R. J. Araujo in Applied Optics, Band 7, Nr. 5 (1968), Seiten 777–779 beschrieben ist. Die dabei auftretenden Probleme sind jedoch die Kontrolle der Partikelgröße und -verteilung, insbesondere bei sichtbaren Polarisationsanwendungen, bei denen das Aspektverhältnis der Partikel klein ist, üblicherweise 1,5–2 zu 1.

[0005] Die Herstellung von polarisierendem Glas, wie sie in den Patentverweisen, die unten bereitgestellt werden, beschrieben ist, beinhaltet im Wesentlichen die folgenden vier Schritte:

1. Schmelzen eines Glasbatches, der eine Quelle für Silber, Kupfer oder Kupfercadmium und ein Halogen außer Fluor enthält, und Ausbilden eines Glaskörpers oder -form aus einer Schmelze;
2. Wärmebehandeln des Glaskörpers bei einer Temperatur oberhalb der unteren Kühltemperatur, um Halogenidkristalle zu erzeugen, die eine Größe im Bereich von 0,05–0,2 µm (500–2000 Angström (Å)) besitzen;
3. Spannen des Halogenidkristall enthaltenden Glaskörpers bei einer Temperatur oberhalb der oberen Kühltemperatur des Glases, um den Körper zu dehnen und dadurch die Kristalle zu dehnen und zu orientieren; und
4. Aussetzen des gedehnten Körpers gegenüber einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur oberhalb von 250°C, um eine reduzierte Oberflächenschicht auf dem Körper auszubilden, die Metallpartikel mit einem Aspektverhältnis von mindestens 2:1 enthält.

[0006] Glaspolarisatoren, die Materialzusammensetzungen und die Verfahren zur Herstellung der Gläser und der Gegenstände, die aus den Gläsern hergestellt sind, wurden in einer Vielzahl von US-Patenten beschrieben. Produkte und Zusammensetzungen sind in den Patenten US 6 563 639 B1, US 6 466 297 B1, US 6 775 062 B2, US 5 729 381 A, US 5 627 114 A, US 5 625 427 A, US 5 517 356 A, US 5 430 573 A, US 4 125 404 A und US 2 319 816 A, und in der Patentveröffentlichung US 2005/0 128 588 A1 beschrieben. Verfahren zur Herstellung von polarisierenden Glaszusammensetzungen und/oder Zusammensetzungen, die Silber enthalten, und/oder Gegenständen, die aus polarisierenden oder Silber enthaltenden Gläsern hergestellt sind, wurden in den Patenten US 6 536 236 B2, US 6 298 691 B1, US 4 479 819 A, US 4 304 584 A, US 4 282 022 A, US 4 125 405 A, US 4 188 214 A, US 4 057 408 A, US 4 017 316 A und US 3 653 863 A beschrieben. Glasgegenstände, die bei infraroten Wellenlängen polarisierend sind, wurden in den Patenten US 5 430 573 A, US 5 332 819 A,

US 5 300 465 A, US 5 281 562 A, US 5 275 979 A, US 5 045 509 A, US 4 792 535 A und US 4 479 819 A beschrieben; und in den Patenten oder Patentanmeldungen JP H05-208 844 A und EP 0 719 741 A1. Die japanische Patentveröffentlichung beschreibt ein kupferbasiertes, polarisierendes Glas anstelle eines silberbasierten, polarisierenden Glases.

[0007] Während beträchtliche Anstrengungen im Stand der Technik unternommen wurden, um die polarisierenden Gläser, die bei optischen Polarisatoren verwendet werden, und die Verfahren, um diese herzustellen, zu verbessern, besteht dennoch ein beträchtlicher Bedarf zur weiteren Verbesserung. Insbesondere besteht ein Bedarf an wirkungsvollen optischen Polarisatoren für sichtbares Licht mit einer Polarisierungsschichtdicke im Bereich von 10–40 µm, die in Ausrüstungsgegenständen verwendet werden können, in denen Raum besonders wichtig ist. Es ist das Ziel dieser Erfindung, ein polarisierendes Glas, das unter Verwendung von Nithalogenid enthaltenden Silbersalzen hergestellt ist, das für polarisieren des Licht im sichtbaren Lichtbereich von ungefähr 380–700 nm verwendet werden kann, und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Glases bereitzustellen. Es ist ein weiteres Ziel dieser Erfindung, ein im sichtbaren Licht polarisierendes Glas durch Reduzieren des Silberions in einem Glas zu Silber(0) vor dem Wärmebehandeln und Strecken des Glases herzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in sichtbarem Licht polarisierendem Glas, wobei das Glas unter Verwendung von Silbersalzen, die kein Halogenid enthalten (Nithalogenid enthaltende Silbersalze), hergestellt wurde, das für die Polarisierung von Licht mit Wellenlängen im Bereich von 380–700 nm verwendet werden kann, wobei das Verfahren einen Schritt des Reduzierens von Silberionen in dem Glas vor dem Wärmebehandeln und/oder Ziehen des Glases, um einen optischen Polarisator auszubilden, beinhaltet. Das Verfahren der Erfindung kann mit irgendeiner halogenfreien oder im Wesentlichen halogenfreien Glaszusammensetzung verwendet werden, die es einem Nithalogenidsilbersalz ermöglicht, sich zu lösen und innerhalb der Zusammensetzung als Silberoxid oder Silber(0) zu bestehen. Eine im Wesentlichen halogenidfreie Glaszusammensetzung ist eine, in welcher auf einer molaren Basis die Menge an Halogenid 10% oder weniger als die Menge an Silber ist. Das Verfahren unter Verwendung von halogenidfreien Salzen und der H₂ Reduktion kann auch verwendet werden, um Kupfer(0) enthaltende Polarisatoren, die im roten Bereich des sichtbaren Lichts wirksam sind, herzustellen.

[0009] Die Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung von Silber enthaltenden optischen Polarisatoren für sichtbares Licht mit einer Polarisierungsschichtdicke im Bereich von 10–40 µm, die Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 380–700 nm polarisieren können.

[0010] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Silber enthaltenden optischen Polarisatoren für sichtbares Licht durch Behandeln eines Glasmaterials, das Silberionen enthält, in einer reduzierenden Atmosphäre über einen Zeitraum im Bereich von 25–150 Stunden bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes des Glases. Die reduzierende Atmosphäre kann sowohl eine Wasserstoffatmosphäre als auch eine Wasserstoff/Inertgas-Atmosphäre sein, die mehr als 6% Wasserstoff enthält. Eine Wasserstoffatmosphäre ist bevorzugt. Die genaue Länge des Zeitraums hängt auch von der Dicke des Glasmaterials ab, das dem Reduktionsschritt unterworfen wird.

[0011] Die Erfindung betrifft des Weiteren einen Silber enthaltenden Glaspolarisator für sichtbares Licht mit einer Polarisierungsschichtdicke im Bereich von 10–40 µm, in welchem die Silberpartikel einen Umgebungsbrechungsindex besitzen, der ausreichend von dem blauen Polarisationsbereich entfernt ist, um einen guten Kontrast zu ermöglichen.

[0012] Die Erfindung richtet sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Polarisators für sichtbares Licht mit einer Polarisierungsschicht irgendeiner Dicke, wobei das Glas unter Verwendung von Silbersalzen hergestellt ist, die keine Halogenide enthalten (Nithalogenid enthaltende Silbersalze), der für die Polarisierung von Licht mit Wellenlängen im Bereich von 380–700 nm verwendet werden kann; wobei das Verfahren einen Schritt des Reduzierens von Silberionen in dem Glas vor der Wärmebehandlung und/oder dem Ziehen des Glases, um einen optischen Polarisator auszubilden, beinhaltet, wobei die Reduktion so durchgeführt wird, dass die Tiefe der reduzierten Silberschicht in dem Glas vor dem Strecken („Ag⁰ – BS“) geteilt durch den Streckfaktor („SF“) die Dicke der Polarisierungsschicht in dem Glas nach dem Strecken (Ag⁰ Dicke-AS) ergibt.

$$\text{Ag}^0 \text{ Dicke AS} = \text{Ag}^0 - \text{BS} \div \text{SF}$$

[0013] Das Verfahren der Erfindung kann mit irgendeiner halogenidfreien oder im Wesentlichen halogenidfreien Glaszusammensetzung verwendet werden, die es einem Nithalogenidsilbersalz ermöglicht, sich aufzulösen und innerhalb der Zusammensetzung als Silberoxid oder Silber(0) vorzuliegen. Eine im Wesentlichen halogenidfreie Glaszusammensetzung ist eine, in welcher auf einer molaren Basis die Menge an Halogenid 10% oder weniger der Menge an Silber beträgt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] Fig. 1 zeigt Polarisationsstäbe für sichtbares Licht mit einem Stab, wie gegossen, auf der linken und einem Stab nach der Reduktion auf der rechten Seite (der dunkle Stab)

[0015] Fig. 2 zeigt einen Glasstab für sichtbares Licht nach dem Ziehen auf der rechten, ein gezogenes Glasband in der Mitte und einen Ansatz oder Glasposten vom Anbeginn auf der rechten Seite.

[0016] Fig. 3 zeigt einen Ofen, eine Beladungszelle und einen Glasstab, der in dem Ofen angebracht ist.

[0017] Fig. 4 zeigt die polarisierte Transmission eines gezogenen Bandes aus Glas, das vor dem Ziehen (Strecken) in einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre behandelt wurde.

[0018] Fig. 5 zeigt die theoretischen Extinktions(Absorptions)-Kurven für 10-nm- und 35-nm-Partikel im sichtbaren Lichtbereich von 360–520 nm.

[0019] Fig. 6 zeigt die Extinktions(Absorption)-Kurven für Polarisatoren, in welchen Silber wasserstoffreduziert und thermisch reduziert wurde.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0020] Die Erfindung betrifft einen optischen Polarisator aus Silber enthaltendem Glas für sichtbares Licht, der in dem Wellenlängenbereich von ungefähr 380–700 nm arbeitet, und ein Verfahren zur Herstellung des Polarisators. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet einen Wasserstoffreduktionsschritt nachdem eine Schmelze, die eine Silberverbindung, wie sie unten beschrieben ist, enthält, hergestellt wurde, jedoch bevor das Glas einem Streckschritt unterworfen wurde. Das Verfahren unterscheidet sich von anderen, im Stand der Technik bekannten Verfahren, wie z. B. Einschmelzen von Silber(0) in Rohglas (mit oder ohne einem Wasserstoffreduktionsschritt in dem Verfahren), Ionenaustauschen von Ag^{+1} in ein Glas und Einschmelzen eines Silberhalogenids in ein Glas und Wasserstoffbehandeln des Glases, nachdem es gestreckt wurde. Der Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass man eine größere Kontrolle über die Größe und die Verteilung der Silber(0)(d. h. metallischen Silber)-Partikel besitzt, die in dem Glas ausgebildet werden, bevor das Glas gestreckt wird, um einen optischen Polarisator für sichtbares Licht auszubilden. Unter Verwendung des Verfahrens der Erfindung wird sichergestellt, dass alles Silber bis zu der Tiefe, in welche der Wasserstoff in das Glas während des Reduktionsverfahrens eindringen kann, reduziert wird. Unter Verwendung des Verfahrens der Erfindung kann der Wasserstoff in die volle Dicke des Glasgegenstandes

eindringen und daher alle Silberionen, die anfänglich in dem Glas sind, reduzieren.

[0021] In einer Ausführungsform ist die Erfindung auf einen Silber enthaltenden Glaspolarisator für sichtbares Licht mit einer Polarisationschichtdicke im Bereich von 10–40 μm gerichtet, in welchem die Silberpartikel einen Umgebungsbrechungsindex besitzen, der ausreichen von dem blauen Polarisationsbereich entfernt ist, um einen guten Kontrast zu ermöglichen. Man kann die normalen, im Stand der Technik bekannten Verfahren, d. h. Verfahren, die Silberhalogenide verwenden, nicht verwenden, um einen blauen 460-nm-Polarisator herzustellen, da bei Silberhalogenid enthaltenden Gläsern das Silberhalogenid die Silberoberflächenplasmonresonanz zu längeren Wellenlängen hin verschiebt. In solchen Gläsern ist der Umgebungsbrechungsindex nahe dem des Silberhalogenids und die Plasmonwellenlänge verschiebt sich auf 480 nm, wodurch ein blauer Polarisator unmöglich wird. Das normale Verfahren besteht aus den Schritten:

1. Schmelzen eines Glasbatches, der eine Quelle für Silber und ein Halogenid außer Fluorid enthält, und Ausbilden eines Körpers aus einer Schmelze;
2. Wärmebehandeln des Glaskörpers bei einer Temperatur oberhalb der unteren Kühltemperatur des Glases, um Halogenidkristalle mit einer Größe im Bereich 0,05–0,2 μm (500–2000 Angström ($\text{\AA}$)) zu erzeugen;
3. Spannen des Kristall enthaltenden Glaskörpers bei einer Temperatur oberhalb der oberen Kühltemperatur des Glases, um den Körper zu dehnen und dadurch die Kristalle zu dehnen und zu orientieren; und
4. Aussetzen des gedehnten Körpers gegenüber einer reduzierenden Atmosphäre bei einer Temperatur von oberhalb 250°C, um eine reduzierte Oberflächenschicht auf dem Körper auszubilden, die Metallpartikel mit einem Aspektverhältnis von mindestens 2:1 enthält.

[0022] Es wurde jedoch festgestellt, dass, wenn das Silber in die Glaszusammensetzung als Nichthalogenidsilbersalz eingeführt und reduziert wird, um Silber(0)-Partikel vor dem Erwärmen des Glaskörpers auf oberhalb der unteren Kühltemperatur auszubilden, es dann möglich ist, ein Glas und die Silberpartikel darin zu strecken, um einen Polarisator auszubilden, der bei 460 nm wirksam ist.

[0023] Wenn eine Glasschmelze bei einer hohen Temperatur unter Verwendung eines Silbersalzes ausgebildet wird, enthält die Hochtemperaturschmelze Ag^{+1} -Ionen und wenige oder keine Ag^0 -Atome. Während des Abkühlgleichgewichts beginnt eine Verschiebung, wie sie durch Gleichung 1 gezeigt ist.



Gleichung 1

[0024] Wenn man daher eine „augenblickliche Abkühlung“ der Glasschmelze erreichen würde, würde der Gleichgewichtszustand zwischen Ag^{+1} und Ag^0 in dem abgekühlten Glas bei Raumtemperatur nicht das wahre Gleichgewicht bei dieser Temperatur darstellen. Um ein neues Gleichgewicht in dem Glas auszubilden, müsste es wieder erhitzt werden. Das Problem, das auftritt, ist jedoch, dass man nach dem Wiedererwärmen nicht weiß, wie viel Ag^{+1} zu Ag^0 umgewandelt wurde, und man auch nicht die Ag^0 -Partikelgröße kennt. Es kann tatsächlich eine Silber(0)-Partikelgrößenverteilung vorliegen. Ein viel besseres Verfahren wäre es, sicherzustellen, dass alle oder im Wesentlichen alle Ag^{+1} -Ionen zu Ag^0 durch Reduktion mit einem reduzierenden Gas, z. B. Wasserstoff, vor dem Strecken des Glases, um einen Polarisator herzustellen, umgewandelt worden sind. Die Wasserstoffreduktion wird bei einer viel geringeren Temperatur als die Schmelztemperatur des Glases oder die Temperatur, bei welcher das Glas gestreckt wird, um ein Polarisationselement herzustellen, durchgeführt. Diese geringere Temperatur bevorzugt Ag^0 in Gleichung 1. Auf der anderen Seite des Redox-Systems reagiert das H^+ , das beim Reduzieren des Ag^{+1} gebildet wird, um eine Sauerstoffbindung zu spalten, z. B. eine Si-O-Si-Bindung, und bildet eine SiOH-Spezies innerhalb der Glasmatrix.

[0025] Zusätzlich zu dem Temperaturaspekt, wie er oben beschrieben ist, gibt es auch einen kinetischen Aspekt bei der Bildung von Ag^0 . In dem Reduktionsschritt von Ag^{+1} zu Ag^0 muss das Elektron, das zur Reduktion von Ag^{+1} zu Ag^0 benötigt wird, bei Glas ohne Verwendung der Wasserstoffreduktion aus einer Redox-Reaktion stammen, die in dem Glas auftritt. Als ein Ergebnis kann man festhalten, dass die Bildung von Ag^0 aus Ag^{+1} eine Funktion der Glaszusammensetzung ist. [Typischerweise wird in anderen, im Stand der Technik bekannten Verfahren ein getrenntes Reduktionsmittel, wie z. B. ein Zinn(II)-Salz oder ein Antimon(III)-Salz, zugegeben, um die Elektronen bereitzustellen, die notwendig sind, um die Reaktion von Ag^{+1} zu Ag^0 durchzuführen. Die Verwendung dieser Reduktionsmittel ist jedoch notorisch abhängig von der thermischen Vergangenheit des Glases; d. h. Heizraten, Abkühlraten etc. Folglich wäre es bevorzugt, die Verwendung von Reduktionsmitteln, wie z. B. Zinn(II), Antimon(III) oder anderen, im Stand der Technik bekannten, zu vermeiden.] Folglich ist man ohne Wasserstoffreduktion unsicher in Bezug darauf, wie viel Ag^{+1} zu Ag^0 reduziert wurde. Die Verwendung eines reduzierenden Gases, z. B. Wasserstoff, gemäß dem Verfahren, das hierin gelehrt wird, vermindert die Unsicherheit. Gemäß der Erfindung stellt die Verwendung eines Wasserstoffreduktionsschrittes vor dem Erhitzen und Strecken des Glases, um einen Polarisator herzustellen, sicher, dass alles oder im Wesentlichen alles Ag^{+1} in einer Glaszusammensetzung bis zu einer Tiefe innerhalb des Glases re-

duziert wird, die von der Zeit und der Temperatur des Reduktionsschrittes abhängt.

[0026] Wenn Wasserstoff oder eine Gasmischung aus Wasserstoff/Inertgas, wie hierin beschrieben, als Reduktionsmittel verwendet wird, ist die Reduktion von Silberionen zu Silber(0) nicht durch die Geschwindigkeit, bei welcher die Reduktionsreaktion selbst auftritt, beschränkt. Bei den hierin beschriebenen Reduktionstemperaturen wird ein Silberion durch Wasserstoff zu Silber(0) reduziert, sobald der Wasserstoff das Silberion erreicht. Daher muss man der Wasserstoff-„Front“ ausreichend Zeit geben, um das Glas vollständig zu durchdringen, wenn man alle Silberionen in dem Glasgegenstand bei einer gegebenen Temperatur reduzieren möchte. Diese Tatsache ermöglicht auch eine Kontrolle der Tiefe, bis zu welcher die Reduktionsreaktion auftritt. Daher kann man bei einer gegebenen Temperatur Silberionen zu Silber(0) bis zu einer ausgewählten Tiefe in einem Glasgegenstand durch Steuern des Zeitraumes reduzieren. Zusätzlich kann man die Tiefe auch durch Ändern der Temperatur, bei welcher die Reaktion durchgeführt wird, steuern. In einem gegebenen Zeitraum wird die Reduktionsrate schneller und eine größere Tiefe kann in einem kürzeren Zeitraum erreicht werden, wenn die Temperatur erhöht wird. Anders ausgedrückt heißt dies, wenn man die Silberionen bis zu einer vorherbestimmten Tiefe reduzieren möchte, kann man diese Tiefe in einem kürzeren Zeitraum durch Erhöhen der Temperatur erreichen, bei welcher die Reduktion durchgeführt wird. Man hat daher drei Parameter (Temperatur, Zeit und Wasserstoffgehalt des reduzierenden Gases), um die Tiefe, bis zu welcher Silberionen in einem Glasgegenstand zu Silber(0) reduziert werden, zu steuern. Wenn eine Mischung aus Wasserstoff/Inertgas (Formiergas) zur Reduktion verwendet wird, wird bei einer gegebenen Temperatur und über einen gegebenen Zeitraum die Tiefe, bis zu welcher Silberionen zu Silber(0) reduziert werden, größer, je größer der Wasserstoffgehalt in der Mischung ist. Hierin kann ein Formiergas einen Wasserstoffgehalt von 6% bis zu weniger als 100% aufweisen, wobei der Rest ein inertes Gas ist, das bevorzugt Stickstoff ist.

[0027] Das Verfahren der Erfindung kann mit irgendeiner geeigneten Borsilicat- oder Alumoborsilicatglaszusammensetzung, die für die Herstellung optischer Polarisatoren geeignet ist, verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Glaszusammensetzung halogenidfrei oder im Wesentlichen halogenidfrei ist. Im Wesentlichen halogenidfrei bedeutet, dass auf einer molaren Basis der Halogenidanteil des Glases 10% oder weniger des Silbergehalts ist.

[0028] Beispiele geeigneter Zusammensetzung können in den Patenten und Patentanmeldungen, die oben im Abschnitt des Hintergrunds dieser Spezifikation zitiert sind, gefunden werden. Ohne die Erfindung

auf diese spezielle Zusammensetzung zu beschränken kann man im Wege eines Beispiels die unten in Tabelle 1 gezeigte, beispielhafte Zusammensetzung verwenden, die 0,05–1,0 Gew.-% Ag enthält.

Tabelle 1 (Gew.-%)

SiO ₂	20–60
Al ₂ O ₃	12–20
B ₂ O ₃	10–25
Ag	0,05–1,0

[0029] Bei der Herstellung der Glaszusammensetzung können die Si-, Al- und B-Materialien als Oxide zugegeben werden (obwohl andere Formen dieser Materialien, die im Stand der Technik als für die Herstellung von Glas geeignet bekannt sind, auch verwendet werden können) und Ag wird als Nichthalogenidsilbersalz zugegeben. Beispiele, ohne Beschränkung, solcher Nichthalogenidsilbersalze schließen Silbernitrat, Silbernitrit, Silbercarbonat, Silberoxid oder eine Mischung aus irgendeiner der vorangegangenen ein. Silbernitrat und Silberoxid, einschließlich deren Mischungen, sind die bevorzugten Silbersalze. Die Menge an Silbersalz(en), die zugegeben wird, ist ausreichend, um ein Glas zu erzeugen, das 0,05–1,0 Gew.-% Silber enthält, berechnet als Silber(0). Für das unten angegebene Beispiel wurden SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃ und ausreichend Silberoxid, um einen Silbergehalt (als Ag⁰ im Bereich von 0,05–1,0 Gew.-%) zu ergeben, in einem Quarztiegel bei ungefähr 1350°C über ungefähr 16 Stunden erhitzt, um ein klares, leicht gelbes Glas (siehe **Fig. 1**, linke Seite) zu erzeugen. Die leicht gelbe Farbe des Glases deutet an, dass im Wesentlichen alles Silber in der Gaszusammensetzung als Silber(1+)-Ionen gelöst ist. Das Glas fluoresziert auch unter ultravioletem Licht, wodurch angedeutet wird, dass mindestens Teile des Silbers als reduziertes Silber vorliegen, d. h. als Silber Ag⁰.

[0030] Sobald die Schmelze abgeschlossen wurde, wurde das Glas dann vor der Wasserstoffbehandlung und dem Ziehen (Strecken) geformt. z. B. kann das geschmolzene Glas in eine Form gegossen werden und abgekühlt werden (oder eine Glasboule wird aus einer Schmelze geformt, abgekühlt und dann auf die gewünschte Form, z. B. einen Stab, zum Ziehen geschnitten) und dann nach Blanchard zu Stäben geschliffen (Blanchard ground), z. B. Stäbe, die ungefähr 25–100 cm lang, 7,5–10 cm breit und 0,5–1,5 cm dick sind. Um höhere Zugkräfte auf das Glas zu ermöglichen, können vor dem Ziehen ein optionaler Ätzschritt oder ein optionaler thermischer Behandlungsschritt, oder beides, verwendet werden, um die Oberfläche und Oberflächendefekte zu entfernen und/oder zu heilen; z. B., jedoch nicht darauf beschränkt, Oberflächendefekte, die während des Schleifverfahrens eingeführt wur-

den. Wenn eine Glasoberfläche mechanisch entfernt wird (z. B. durch Schleifen), können viele Oberflächen- und/oder Suboberflächenfrakturen oder -fehler entweder resultieren oder aufgedeckt werden. Unter einer angewandten Spannung können diese Frakturen oder Fehler in den Glaskörper fortwandern und das Glas zum Brechen bringen. Durch chemisches Ätzen und/oder Wärmebehandeln der Glasoberfläche werden die Fehler durch Abrunden des Bruches (Fehlers) in der Oberfläche oder durch sein Schließen unter Verwendung einer thermischen Behandlung geheilt. Thermische Behandlungen werden im Allgemeinen bei einer Temperatur nahe (innerhalb 25–50°C) des Erweichungspunktes der Glaszusammensetzung durchgeführt. Als ein Beispiel des Ätzens vor dem Ziehen (Strecken) des Glases wird der Glasstab in eine verdünnte Flusssäurelösung über einen Zeitraum eingetaucht, der ausreichend ist, um einen Teil der Oberfläche mit Verunreinigung und Fehlern zu entfernen. Wenn es als notwendig erachtet wird, kann eine visuelle Inspektion mit oder ohne der Verwendung von Vergrößerung verwendet werden, um zu bestimmen, wann das Verfahren abgeschlossen ist.

[0031] Anschließend werden die Glasstäbe mit oder ohne der wahlweisen Ätz- und/oder Wärmebehandlung in einen Wasserstoffreduktionsofen (unter Verwendung reinen Wasserstoffs in diesem Fall) über einen Zeitraum im Bereich von 25–150 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 300–600°C eingebracht, um das Silber(+1)-Ion (Ag⁺) zu Silber(0), d. h. Ag⁰, zu reduzieren. Bevorzugt wird die Reduktion über einen Zeitraum im Bereich von 40–100 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 350–500°C durchgeführt. Die anfängliche Reduktion des Oberflächen-Ag⁺ in dem Stab schreitet sehr schnell voran. Die genaue Zeitspanne, über die der Stab die Wasserstoffbehandlung vollzieht, hängt von der Tiefe ab, bis zu welcher man die Silberionen zu Silber(0) reduzieren möchte, und von der Temperatur, bei welcher die Wasserstoffbehandlung durchgeführt wird. Empirisch haben die Erfinder herausgefunden, dass, um Silberionen bis zu einer Tiefe von 150 µm zu reduzieren, ungefähr 40 Stunden bei einer Temperatur von 420°C benötigt werden. Um Silberionen bis zu einer größeren Tiefe innerhalb des Glases zu reduzieren, kann man die Reduktionszeit erhöhen, die Reduktionstemperatur erhöhen, oder beides erhöhen. Während man alle Silberionen in dem Stab reduzieren kann, ist dies nicht notwendig, um einen optischen Polarisator für sichtbares Licht gemäß der Erfindung herzustellen. Sobald eine ausreichende Reduktion aufgetreten ist, werden die Glasstäbe dann unter Bedingungen gezogen, wobei die Zugtemperatur eine Glasviskosität von mehr als 10⁶ Poise ermöglicht und eine Zuggeschwindigkeit, die ausreichend ist, um einen Druck von größer 241,32 bar (> 241,32 bar) (3.500 psi (> 3.500 psi)) anzuwenden, um die Silberpartikel zu dehnen. **Fig. 1** zeigt einen Glasstab wie

gegossen auf der linken und einen Glasstab nach der Behandlung in einer reduzierenden Atmosphäre auf der rechten Seite. Die dunklere Farbe des Glasstabs auf der rechten Seite ist aufgrund des Vorliegens von Silber(0) nach der Reduktion. Der unreduzierte Stab auf der linken ist leicht gelb in seiner Farbe, wodurch angedeutet wird, dass das Silber in dem Stab im wesentlichen Silber(+1) ist.

[0032] Die Erfindung ist zur Herstellung von Silber enthaltenden, optischen Polarisatoren für sichtbares Licht mit einer Polarisationssschichtdicke im Bereich von 10–40 µm geeignet, die Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 380–700 nm polarisieren können. Um solche Polarisatoren herzustellen, sollte das Silber in dem Glas bis zu einer Tiefe reduziert werden, die abhängig ist von der Dicke der gewünschten Polarisationssschicht und dem Grad, bis zu welchem das Glas gestreckt wird, bevor das Glas zu einem Band gestreckt wird. Wenn die Polarisationssschicht des gestreckten Glases daher eine Dicke von 10 µm besitzen soll und das Glas um einen Faktor fünf (5) gestreckt werden soll, dann sollte die anfängliche Dicke der reduzierten Silberschicht, bevor das Strecken durchgeführt wird, 50 µm betragen. Wenn das anfängliche Glas um einen Faktor zehn (10) gestreckt werden soll, dann sollte die anfängliche Dicke der reduzierten Silberschicht 100 µm betragen. Um eine 40 µm Polarisationssschicht nach dem Strecken eines Glases um einen Faktor zehn (10) herzustellen, sollte die anfängliche Dicke der reduzierten Schicht 400 µm betragen. Die Dicke der Polarisationssschicht in dem gestreckten Glas ist daher sowohl von der Dicke der reduzierten Silberschicht in dem Glas vor dem Strecken als auch dem Faktor, um welches das Glas gestreckt wird, abhängig gemäß der Gleichung

$$Ag^0 \text{ Dicke AS} = Ag^0 - BS \div SF$$

[0033] Das Ändern von entweder $Ag^0 - BS$ oder SF oder beidem gemäß der Gleichung ermöglicht es, Polarisatoren mit einer Polarisationssschicht von irgendeiner Dicke, z. B. einer Dicke größer oder gleich dem oben genannten Bereich von 10–40 µm herzustellen.

[0034] Das Verfahren gemäß der Erfindung wurde entwickelt, um einen hohen Durchsatz unterschiedlicher Glaszusammensetzungen zu erlauben. Der AMPL (für Corning's Advanced Material Processing Laboratory) Zugturm (gekauft von Heathway Ltd., jetzt Herbert Arnold GmbH & Co. KG, Weilburg, Deutschland), wie er in **Fig. 3** gezeigt ist, umfasst ein nach unten gerichtetes Zuführsystem, einen Ofen **40** und Zugmaschinen (nicht gezeigt), die verwendet wurden, um die Glasstäbe **30** unter hoher Spannung nach unten zu ziehen. Unterschiedliche Glaszusammensetzungen wurden in einem Tiegel geschmolzen und dann zu einer Stabform unter Verwendung einer Gussform gegossen. Die Stäbe wurden dann entweder maschinell endbearbeitet oder wie gegossen in

dem Zugverfahren (siehe **Fig. 1** und **Fig. 2**, wie unten beschrieben) verwendet. Vor dem Ziehen wurden die Stäbe in einer Wasserstoffatmosphäre, wie oben beschrieben, reduziert. Für die hierin beschriebenen Untersuchungen waren die Stäbe **30** ungefähr 5 cm breit mal 10 bis 100 cm lang und besaßen eine unterschiedliche Dicke im Bereich von 0,6 bis 1,5 cm. In jedes Ende des Stabes wurden Löcher gebohrt (siehe **Fig. 2**, die das eine Ende des Stabes zeigt); ein Loch wurde verwendet, um den Stab von einem Metallzylinder **22** auf dem nach unten gerichteten Zuführsystem aufzuhängen und das andere Loch wurde verwendet, um den Stab zu greifen, und um das Ziehverfahren zu beginnen. Wie in **Fig. 3** dargestellt, wurde eine Beladungszelle **20** an einem Metallzylinder **22** angebracht, der in dem nach unten gerichteten Beschickungseinspannfutter **24** an Ort und Stelle gehalten wurde, und das andere Ende der Beladungszelle **20** trägt den Glasstab **30**. Der Ofen **40** war ein Graphitwiderstandsofen, der einen breiten Temperaturbereich überspannen kann. Der Ofen **40** wurde unter Verwendung eines Pyrometers und einer programmierbaren Steuereinrichtung gesteuert. Der Glasstab **30** wurde in dem Ofen **40** mittels eines Drahtes **26**, der mit dem Metallzylinder **22** und der Beladungszelle **20** verbunden ist, wie in **Fig. 3** gezeigt, aufgehängt.

[0035] Nachdem der H_2 -reduzierte Stab in den Ofen eingebracht wurde, wurde die Ofentemperatur auf eine Temperatur erhöht, bei welcher das Glas weich genug war, um das Herunterziehen zu ermöglichen. Für die beispielhafte Zusammensetzung, die oben angegeben ist, wurde eine Temperatur im Bereich von 650–725°C zum Ziehen (Strecken) des Glases verwendet. Sobald der Glasstab **30** anfänglich heruntergezogen wurde, wurde die nach unten gerichtete Zuführung, die den Glasstab **30** in den Ofen mit einer gesteuerten Geschwindigkeit absenkt, gestartet. Die Zuführrate des Absenkens des Glases nach unten wurde auf 13 mm/min eingestellt. Die Zugmaschineneneinheit umfasst zwei Motor angetriebene Bänder (unterhalb des Ofens angebracht), die sich gegenüberstehen und in entgegengesetzter Richtung rotieren, so dass die Bewegung durch die Bänder nach unten gerichtet ist. Der Abstand zwischen den Bändern kann so eingestellt werden, dass das Glas, das hindurchgezogen (gestreckt) wird, von den Bändern ergriffen werden kann und nicht in den Bändern rutscht. Die Stäbe wurden nach unten gezogen, um ein Band **60** (siehe **Fig. 2**) mit einer polarisierenden Glasschicht mit einer Dicke im Bereich von 10–40 µm auszubilden. Nach dem Ziehen und Abkühlen wurde das Band **60** auf die entsprechenden Größen für ihre gedachten Anwendungen geschnitten; z. B. optische Polarisatoren in Telekommunikationsanlagen.

[0036] Bei der Herstellung eines optischen Polarisators gemäß der Erfindung ist es notwendig, dass die Dicke der Silber(0)-Schicht in dem Glas vor dem Ziehen ausreichend ist, so dass wenn das Glas nach un-

ten gezogen wird, eine ausreichende Menge an „polarisierendem Glas“ (die polarisierende Glasschicht) besitzt, um eine Polarisation zu bewirken. Wenn z. B. die Polarisierungsschicht in dem Glas nach dem Strecken 10 µm dick sein soll und der Glasstab oder eine andere Form, die verwendet wird, um den Polarisator herzustellen, in seiner Dicke um einen Faktor zehn (10) vermindert wird, dann muss die Dicke der polarisierenden Schicht in dem Stab oder einer anderen Form vor dem Ziehen 100 µm dick sein, um eine Dicke von 10 µm in dem endgültigen Polarisator zu erreichen. Da die Diffusion eines reduzierenden Gases (z. B. Wasserstoff) durch Glas ein langsamer Prozess ist, wenn ein „dicker“ Glasstab oder eine andere Form vor dem Nach-unten-ziehen reduziert wird, muss des Weiteren für die Wasserstoffdiffusion durch das Glas und für das Auftreten der Reduktion von Ag^{+1} zu Ag^0 ausreichend Zeit bereitgestellt werden. Da es in einigen Anwendungen wünschenswert ist, z. B. bei Telekommunikationsanwendungen, dass der Polarisator so dünn wie möglich ist, ist es auch wünschenswert, dass letztlich die Menge an Ag^{+1} , die zu Ag^0 reduziert wird, maximiert wird. Die Verfahren gemäß der Erfindung erreichen dieses Ergebnis.

[0037] Fig. 4 zeigt die polarisierte Transmission eines gezogenen Bandes aus Glas, das in einer Wasserstoffatmosphäre bei 500°C über 50 Stunden behandelt wurde, bevor es zu einem Band gezogen wurde, wie in Fig. 2 dargestellt. Das Band wurde vor dem Messen der Transmission nicht poliert. Unter Verwendung einer Basislinie von 50% der Transmission aufgrund der schlechten Oberflächenbeschaffenheit beträgt die Durch(„thru“ in Fig. 4)-Transmission bei 450 nm ungefähr 70%. Der Messwert der Kraftaufnehmer, der für die Belastung, die während des Ziehens angewandt wurde, bezeichnend ist, war relativ gering, wodurch angedeutet wird, dass man keine große Zugbelastung aufbringen muss, um eine ausreichende Dehnung der Silberpartikel zu erreichen. Es wurde jedoch während der Durchführung zahlreicher Experimente festgestellt, dass ein Messwert der Kraftaufnehmer von unterhalb von 10 ein bedeutend verringertes Polarisationsverhalten in dem endgültigen Produkt erzeugte.

[0038] Mit Verweis auf Fig. 5 zeigt das Schaubild die theoretische Berechnung für die Extinktion (die Summe der Absorption und Streuung) sichtbaren Lichts im Bereich von 360–520 nm (blau/grüner Teil des Spektrums) für Ag^0 -Partikel mit 10 nm und 35 nm. Wie das Schaubild zeigt ist die Extinktion für die 35-nm-Partikel breit und erstreckt sich über den gesamten Bereich und macht daher einen Polarisator mit Partikeln in diesem Bereich für den blaugrünen Teil des Spektrums aufgrund der hohen Extinktion ineffizient. Im Gegensatz dazu ist die Extinktion für kleinere 10-nm-Partikel im Wesentlichen beschränkt auf den Bereich von 400–420 nm, mit weniger als 2–3% bei Wellenlängen oberhalb und unterhalb dieses Bereiches.

Ein Polarisator mit einer engen Verteilung von 10-nm-Partikeln wäre daher durchlässiger im blau/grünen Bereich, der sich von ungefähr 470 bis ungefähr 510 nm erstreckt. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es einem, solch einen Polarisator im blau/grün-sichtbaren herzustellen, da sie einem ermöglicht, die Größe der Ag^0 -Partikel in dem Polarisator auf einen engen Bereich zu kontrollieren. Das breitere Absorptionsspektrum der 35-nm-Partikel ist ähnlich zur Absorption, die für Polarisatoren beobachtet wird, die unter Verwendung von thermischer Reduktion hergestellt wurden.

[0039] Mit Verweis auf Fig. 6 ist die Extinktion (Absorption) von Ag^0 -Partikeln, die durch H_2 -Reduktion gemäß der vorliegenden Erfindung und durch thermische Reduktion gebildet wurden. Das Ag^0 , das durch Wasserstoffreduktion gebildet wurde, ist kontrollierbar monodispers und klein. Im Gegensatz dazu besitzen die Partikel, die durch thermische Reduktion gebildet wurden, eine Partikelgröße, die sich über einen weiten Bereich erstreckt. Folglich absorbieren die thermisch reduzierten Partikel über einen weiten Bereich von Wellenlängen, wodurch ein Polarisator für sichtbares Licht (400–700 nm), und insbesondere ein Polarisator für blau/grünes Licht, unmöglich wird. Wie in Fig. 6 gezeigt, besitzt der Polarisator, der unter Verwendung des Wasserstoffreduktionsverfahrens gemäß der Erfindung hergestellt wurde, lediglich eine geringe Absorption im Bereich des blau/grün-sichtbaren Lichtes von ungefähr 470 nm bis ungefähr 515 nm. Es sollte festgestellt werden, dass die Kurven aus Fig. 6 für die Wasserstoffreduktion und die thermische Reduktion fast exakt die 10-nm- bzw. 35-nm-Kurven, die in Fig. 5 dargestellt sind, nachahmen.

[0040] Die reduzierende Atmosphäre kann eine Wasserstoffatmosphäre oder eine Wasserstoff/Inertgas-Atmosphäre, die 6 Vol.-% Wasserstoff oder mehr, bevorzugt mehr als 10 Vol.-% Wasserstoff enthält, sein. Eine 100%-Wasserstoffatmosphäre ist bevorzugt. [Hierin werden Wasserstoff/Inertgas-Mischungen als ein „Formiergas“ bezeichnet. Wenn solche Gasmischungen verwendet werden, um die Erfindung durchzuführen, sollte der Zeitraum, über den die Reduktion durchgeführt wird, erhöht werden, wenn der Prozentanteil des Wasserstoffs in dem Gas weniger wird. Die genaue Zeitspanne für die Reduktion unter Verwendung einer ausgewählten Formiergaszusammensetzung kann ohne übermäßiges Experimentieren durch Einbringen einer Vielzahl von Glasproben in den Reduktionsofen und Verwenden der ausgewählten Formiergaszusammensetzung bestimmt werden, um Silber in Proben zu reduzieren. Eine Glasprobe wird periodisch entfernt, abgekühlt und die Tiefe des Silbers gemessen.]

Beispiel

[0041] SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 und ausreichend Silberoxid, um einen Silbergehalt (als Ag^0 im Bereich von 0,05–1,0 Gew.-%) zu ergeben, wurden in einem Quarztiegel bei ungefähr 1350°C über ungefähr 16 Stunden geschmolzen, um ein klares, leicht gelbes Glas zu erzeugen. Die leicht gelbe Farbe des Glases deutet an, dass im Wesentlichen alles Silber in der Glaszusammensetzung als Silber(+1) Ionen gelöst ist. Das Glas fluoresziert auch unter ultraviolettem Licht, wodurch angedeutet wird, dass mindestens ein Teil des Silbers als reduziertes Silber, d. h. Ag^0 , vorliegt.

[0042] Die Glasschmelze wurde in mehrere Gussformen gegossen, um Stäbe zu formen, die 50 cm lang, 7,5 cm breit und 1 cm dick waren. Nach dem Abkühlen wurden die Stäbe nach Blanchard geschliffen, geätzt und thermisch behandelt, um einen Stab wie in **Fig. 1** auf der linken Seite dargestellt, auszubilden. Die Stäbe wurden dann in einen Wasserstoffreduktionsofen eingebracht und über 40 Stunden bei einer Temperatur von 420°C wasserstoffreduziert, um einen Stab herzustellen, der wie der in **Fig. 1** auf der rechten Seite dargestellte aussieht. Die Tiefe der Silberreduktion wurde durch Durchsägen eines Stabes entlang seiner Breite und Analysieren des Querschnittes bestimmt. Es wurde bestimmt, dass die Silberionen zu Silber(0) bis zu einer Tiefe von 125 μm reduziert wurden. Ein anderer Stab wurde unter Verwendung des Zugturmes, der in **Fig. 3** dargestellt ist, gestreckt. Eine 5-l-Streckung wurde durchgeführt; d. h., ein 1-cm-Teil des Stabes wurde auf 5 cm gestreckt. Nachdem das Strecken vervollständigt war, wurde die Dicke der Polarisationssschicht bestimmt, und es wurde herausgefunden, dass sie ungefähr 22 μm betrug. **Fig. 4** zeigt das Transmissionsspektrum (unkorrigiert) des optischen Polarisators für sichtbares Licht, der derart hergestellt wurde.

[0043] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Polarisators für sichtbares Licht, der Silber(0) enthält, mit einer Polarisationssschicht vorherbestimmter Dicke, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

Herstellen eines Glasschmelzbatches, der ein Nicht-halogenidsilbersalz enthält, wobei die Menge an Silbersalz in der Schmelze ausreichend ist, um ein Glas zu erzeugen, das einen Silbergehalt im Bereich von 0,05–1,0 Gew.-%, berechnet als Silber(0), besitzt;
Herstellen einer Glasform, die geeignet ist, zu einem Band gezogen zu werden;
Behandeln der Glasform in einer reduzierenden Atmosphäre aus Wasserstoff über einen Zeitraum und eine Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes des Glases, das ausreichend ist, um das Silber in dem Glas zu Silber(0) bis auf eine vorherbestimmte Tiefe zu reduzieren;

Strecken der Glasform um einen vorherbestimmten Streckfaktor zu einem Band mit einer vorherbestimmten Polarisationssschichtdicke, wobei das Strecken unter Verwendung irgendeines im Stand der Technik bekannten Verfahrens durchgeführt wird;

Polieren des Bandes; und

Schneiden des Bandes auf eine gewünschte Größe, um dadurch einen optischen Polarisator für sichtbares Licht auszubilden; wobei

die Behandlung in der reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, nachdem die Schmelze in eine Form gegossen wurde und bevor die Form zu einem Band gestreckt wird; und

die Glaszusammensetzung einen Halogenidanteil besitzt, der auf einer molaren Basis 10% oder weniger des Silbergehalts des Glases beträgt; und
die vorherbestimmte Polarisationssschichtdicke gemäß der Gleichung $\text{Ag}^0 - \text{AS} = \text{Ag}^0 - \text{BS} \div \text{SF}$ bestimmt wird, wobei $\text{Ag}^0 - \text{AS}$ die vorherbestimmte Dicke der Polarisationssschicht in dem Glas nach dem Strecken, $\text{Ag}^0 - \text{BS}$ die vorherbestimmte Tiefe des reduzierten Silber(0) in dem Glas vor dem Strecken und SF der vorherbestimmte Streckfaktor ist.

[0044] In einer Ausführungsform werden $\text{Ag}^0 - \text{BS}$ und SF so gewählt, dass $\text{Ag}^0 - \text{AS}$ in dem Bereich von 10–40 μm nach dem Strecken liegt. Des Weiteren ist in einer Ausführungsform die Zeit in einem Bereich von 25–150 Stunden und die Temperatur in dem Bereich von 400 – 600°C .

[0045] In noch einer weiteren Ausführungsform ist die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Polarisators für sichtbares Licht, der Silber(0) enthält, mit einer Polarisationssschicht im Bereich von 10–40 μm gerichtet, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

Herstellen eines Glasschmelzbatches, der ein Nicht-halogenidsilbersalz enthält, wobei die Menge an Silbersalz in der Schmelze ausreichend ist, um ein Glas mit einem Silbergehalt im Bereich von 0,05–1 Gew.-%, berechnet als Silber(0), herzustellen;

Herstellung einer Glasform, die geeignet ist, zu einem Band gezogen zu werden;

Behandeln der Glasform in einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre über einen Zeitraum im Bereich von 40–100 Stunden und bei einer Temperatur im Bereich von 350 – 500°C ;

Strecken der Glasform zu einem Band unter Verwendung irgendeines im Stand der Technik bekannten Verfahrens;

Polieren des Bandes; und

Schneiden des Bandes zu der gewünschten Größe, um dadurch einen optischen Polarisator für sichtbares Licht auszubilden;

worin

die Behandlung in der reduzierenden Atmosphäre geführt wird, nachdem die Schmelze in eine Form gegossen wurde und bevor die Form zu einem Band gestreckt wurde;

die Glaszusammensetzung einen Halogenidanteil besitzt, der auf einer molaren Basis 10% oder weniger des Silbergehalts des Glases beträgt; und worin

die Polarisationschichtdicke gemäß der Gleichung $Ag^0 - AS = Ag^0 - BS \div SF$ bestimmt wird, worin $Ag^0 - AS$ die Dicke der Polarisationschicht in dem Glas nach dem Strecken, $Ag^0 - BS$ die Tiefe des reduzierten Silber(0) in dem Glas vor dem Strecken und SF der Streckfaktor sind;

und $Ag^0 - BS$ und SF so ausgewählt sind, dass nach dem Strecken die Polarisationschichtdicke im Bereich von 10–40 µm liegt. In einer zusätzlichen Ausführungsform ist SF im Bereich von 5–10.

[0046] Während die Erfindung mit Verweis auf eine beschränkte Zahl an Ausführungsformen beschrieben wurde, wird der Fachmann, der von dieser Offenbarung Nutzen zieht, erkennen, dass andere Ausführungsformen gefunden werden können, die nicht von dem Geltungsbereich der Erfindung, wie er hierin offenbart ist, abweichen. Demgemäß solle der Geltungsbereich der Erfindung lediglich durch die beigegebenen Ansprüche beschränkt sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines optischen Polarisators für sichtbares Licht, der Silber(0) enthält, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:
Herstellen eines Glasschmelzbatches, der ein Nicht-halogenidsilbersalz enthält, wobei die Menge an Silbersalz in der Schmelze ausreichend ist, um ein Glas mit einem Silbergehalt im Bereich von 0,05–1,0 Gew.-%, berechnet als Silber(0), zu erzeugen;
Herstellen einer Glasform, die geeignet ist, zu einem Band gezogen zu werden;
Behandeln der Glasform in einer reduzierenden Atmosphäre über einen Zeitraum im Bereich von 25–150 Stunden und einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes des Glases;
Strecken der Glasform zu einem Band unter Verwendung irgendeines im Stand der Technik bekannten Verfahrens;
Polieren des Bandes; und
Schneiden des Bandes zu der gewünschten Größe, um dadurch einen optischen Polarisator für sichtbares Licht auszubilden; wobei die Behandlung in der reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, nachdem die Schmelze in eine Form gegossen wurde und bevor die Form zu einem Band gestreckt wird, und die Glaszusammensetzung einen Halogenidanteil besitzt, der auf einer molaren Basis 10% oder weniger des Silbergehalts des Glases beträgt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Verfahren des Weiteren vor dem Schritt in der reduzierenden Atmosphäre den Schritt des Unterwerfens des geformten Glases einem Ätzschritt oder

einem thermischen Behandlungsschritt oder beider umfasst, um Suboberflächendefekte, die vorliegen können, zu entfernen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die reduzierende Atmosphäre ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff und einer Wasserstoff/Inertgas-Mischung, und wobei die Temperatur im Bereich von 400–600°C ist; wobei in der Wasserstoff/Inertgas-Mischung der Wasserstoffgehalt größer als 6 Vol.-% und weniger als 100 Vol.-% beträgt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die reduzierende Atmosphäre Wasserstoff ist und der Zeitraum im Bereich vom 25–100 Stunden ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei vor dem Strecken und nach der Reduktion die Tiefe der reduzierten Silberschicht in der Glasform im Bereich von 50–400 µm liegt, wobei die Tiefe derart ausgestaltet ist, dass, wenn die Form um einen Faktor im Bereich von 5–10 gestreckt wird, die Polarisationschicht in der gestreckten Form im Bereich von 10–40 µm liegt.

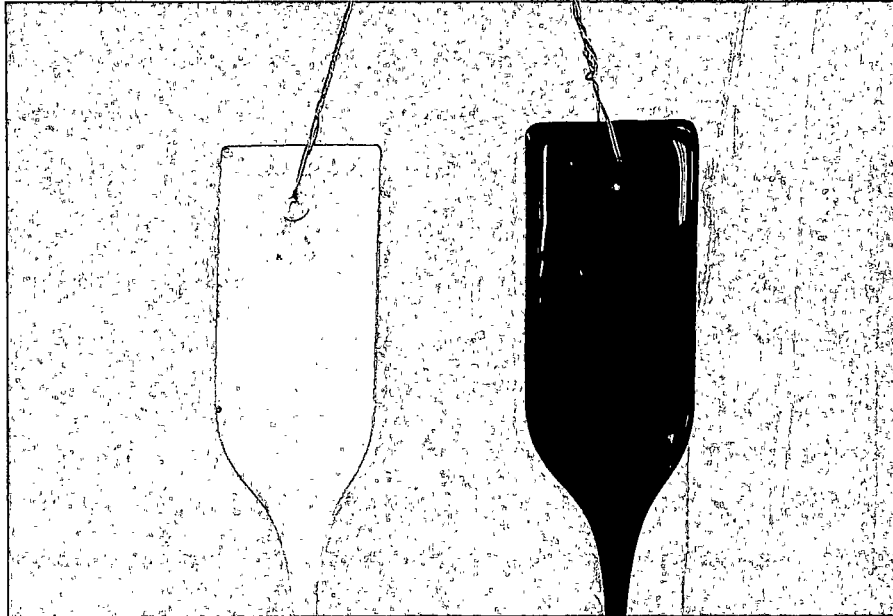
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Polarisationschicht in dem gestreckten Glas im Bereich von 10–40 µm gemäß der Gleichung $Ag^0 - AS = Ag^0 - BS \div SF$ liegt, wobei $Ag^0 - AS$ die Tiefe der Polarisationschicht in dem Glas nach dem Strecken, $Ag^0 - BS$ die Tiefe des reduzierten Silbers in dem Glas vor dem Strecken und SF der Streckfaktor ist; und $Ag^0 - BS$ und SF ausgewählt sind, so dass $Ag^0 - AS$ im Bereich von 10–40 µm nach dem Strecken liegt.

7. Optischer Polarisator für sichtbares Licht, der gemäß Anspruch 4 hergestellt wurde.

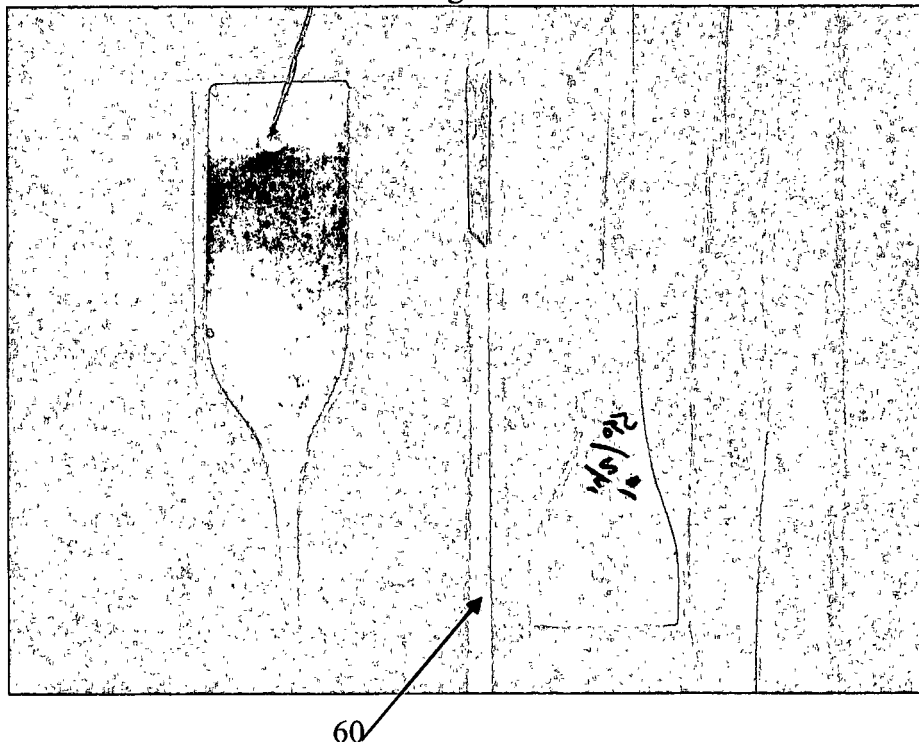
Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

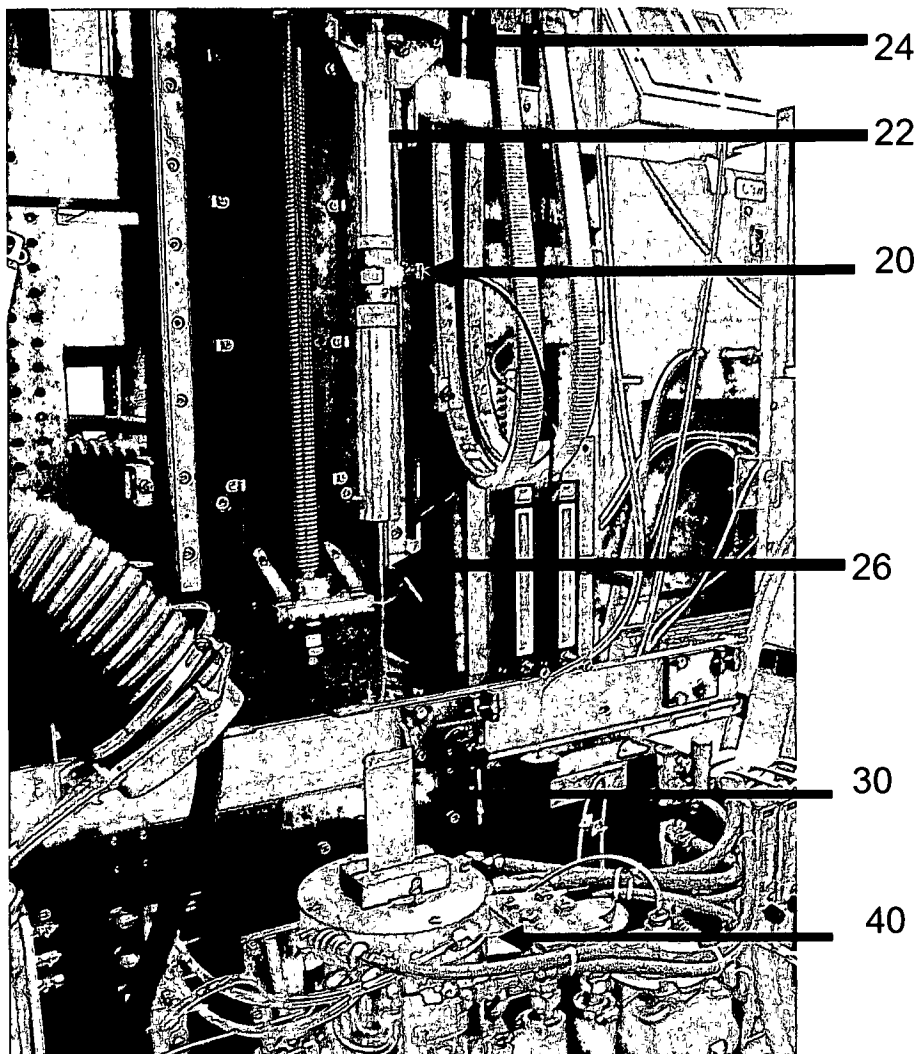
Figur 1



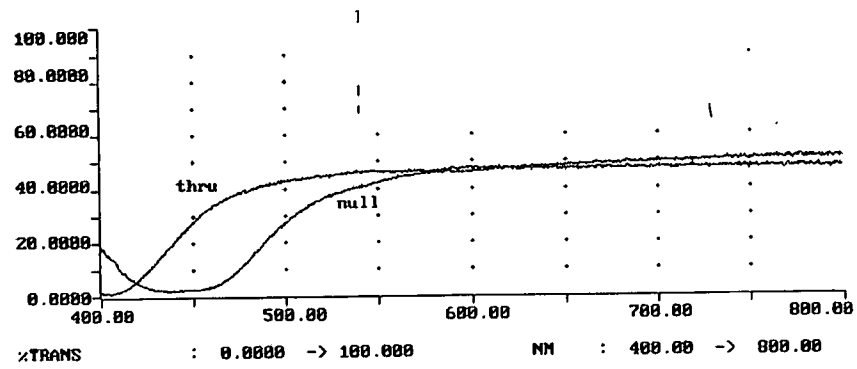
Figur 2



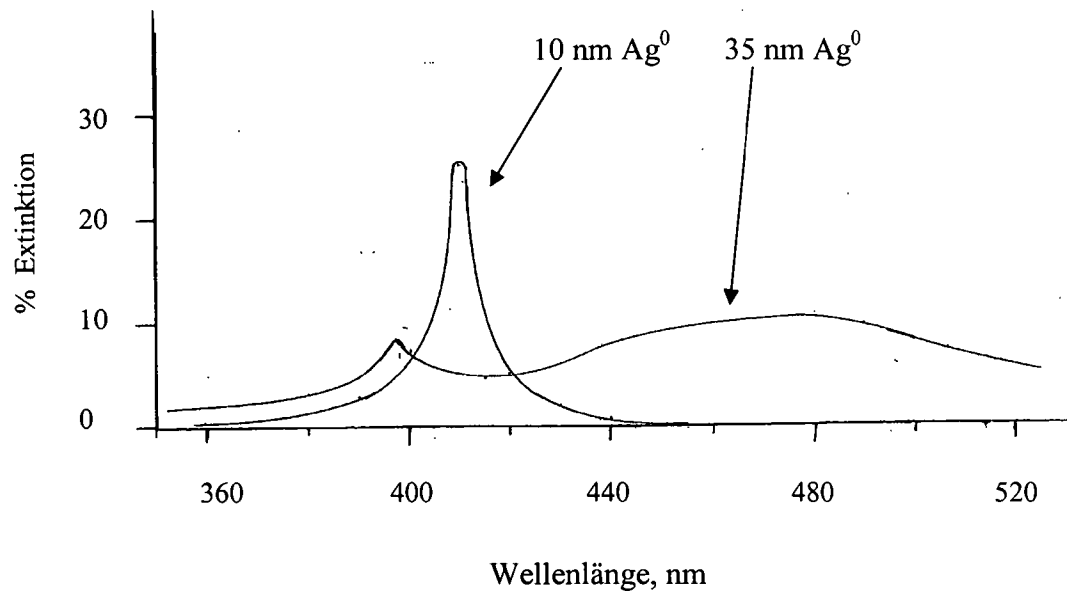
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6

