



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103508670 B

(45)授权公告日 2017.09.05

(21)申请号 201310253326.0

(22)申请日 2013.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103508670 A

(43)申请公布日 2014.01.15

(30)优先权数据
102012210552.2 2012.06.22 DE

(73)专利权人 肖特公开股份有限公司
地址 德国美因兹

(72)发明人 比安卡·施雷德 乌特·韦尔费尔
拉尔夫·比尔廷普费尔
斯蒂芬尼·汉森

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 郇春艳 谢丽娜

(51)Int.Cl.

C03C 3/247(2006.01)

C03C 3/19(2006.01)

C03C 3/17(2006.01)

G02B 5/20(2006.01)

C03B 5/193(2006.01)

(56)对比文件

CN 102653450 A,2012.09.05,

CN 1911844 A,2007.02.14,

CN 102653450 A,2012.09.05,

US 5249076 A,1993.09.28,

US 2010/0321770 A1,2010.12.23,

US 6225244 B1,2001.05.01,

审查员 覃莹

权利要求书2页 说明书17页 附图3页

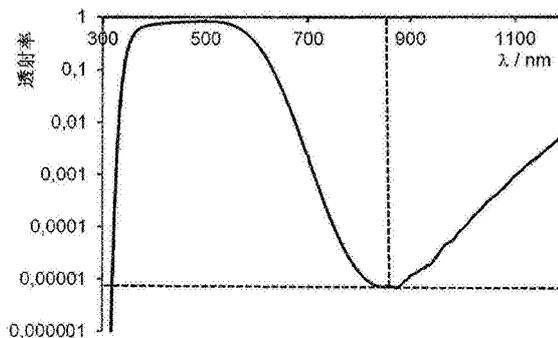
(54)发明名称

有色玻璃

(57)摘要

本发明涉及有色玻璃,其包含下列组成(除非另有指明,否则为基于氧化物的重量%):

P ₂ O ₅	25	-	75
Al ₂ O ₃	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	10
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li ₂ O	0	-	12
Na ₂ O	0	-	12
K ₂ O	0	-	12
CuO	1	-	20
F/F ₂	0	-	20
RO 总和 (R=Mg、Ca、Sr、Ba)	0	-	40
R ₂ O 总和 (R=Li、Na、K)	0.5	-	20



1. 一种有色玻璃,其基于氧化物的重量%包含下列组成:

P ₂ O ₅	25	-	62
Al ₂ O ₃	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	14
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li ₂ O	0	-	12
Na ₂ O	0	-	12
K ₂ O	0	-	12
CuO	> 7	-	20
F/F ₂	1	-	20
RO 总和, 其中 R = Mg、Ca、Sr、Ba	0.1	-	40
R ₂ O 总和, 其中 R = Li、Na、K	0.5	-	20

其中P₂O₅和Al₂O₃的总和为最多65重量%。

2. 一种有色玻璃,其基于氧化物的重量%包含下列组成:

P ₂ O ₅	25	-	62
Al ₂ O ₃	0.5	-	15
MgO	0	-	10
CaO	0	-	14
BaO	0	-	35
SrO	0	-	16
Li ₂ O	0	-	12
Na ₂ O	0	-	12
K ₂ O	0	-	12
CeO ₂	0	-	< 1
CuO	1	-	7
CoO	0.01	-	1.1
F/F ₂	1	-	20
RO 总和, 其中 R = Mg、Ca、Sr、Ba	10	-	40
R ₂ O 总和, 其中 R = Li、Na、K	0.5	-	20

其中P₂O₅和Al₂O₃的总和为最多65重量%。

3. 根据权利要求1所述的有色玻璃,其中所述玻璃含有总比例为至少10重量%的RO。

4. 根据权利要求1或2所述的有色玻璃,其中所述玻璃不含选自ZnO、ZrO₂、V₂O₃、Nb₂O₅、Fe₂O₃和Li₂O的一种或多种成分。

5. 根据权利要求1所述的有色玻璃,其中氧化钙和氧化铜的含量总和为10至30重量%。
6. 一种滤光片,其包含根据权利要求1至5中的任一项所述的有色玻璃作为滤光玻璃。
7. 根据权利要求6所述的滤光片,其中所述滤光片在其至少一个表面上具有涂层。
8. 根据权利要求1至5中的任一项所述的有色玻璃的生产方法,所述方法包括下列步骤:
 - 生产所述玻璃组分的熔体,
 - 将氧气鼓泡通过所述玻璃熔体。

有色玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及有色玻璃、特别是(氟)磷酸盐玻璃,其为蓝色,用作滤光玻璃,涉及这样的有色玻璃作为滤光玻璃的用途以及生产所述玻璃的方法。

背景技术

[0002] 本发明的玻璃可用作光学带通滤光片,即具有被两个透射率非常低的“挡光范围”所包围的有些狭窄的高透射率波长范围(“透射范围”或“通带”)的滤光片。这样的玻璃可用作光学玻璃滤光片,例如在摄像机和数码相机中作为颜色校正滤光片。其它应用领域是用于在例如显示器等中遮挡LED的NIR辐射的滤光片。除了在350至650nm范围内的高透光性之外,本发明的玻璃典型地在邻近UV中具有“陡边”,并在高于700nm处具有非常低的透射率。遮挡NIR的滤光片也用于航空/航海,因此在高遮挡情况下特定色位(例如白或绿色色位)的真实度是必需的。尽管UV范围应该优选被完全遮挡以例如避免敏感的电子配置被高能量辐射损坏,但高于700nm范围内的入射辐射的强度也应被减弱,以便例如当在相机中使用时,照片中由CCD(电荷耦合装置)传感器造成的偏红(red cast)得到补偿。这要求例如在固定滤光片厚度下,NIR中的透射率值在约 10^{-5} 至约 10^{-20} 或约 10^{-22} 范围内。

[0003] 从现有技术大体上已知,(氟)磷酸盐玻璃可用作滤光玻璃。然而,这些玻璃的缺点在于,它们具有不良的耐候性,并且它们由于通常具有非常高的氟含量而难以生产,因为氟本身和许多玻璃组分的氟化物在常规生产方法的条件下是挥发性的。因此,已进行了许多尝试来优化(氟)磷酸盐玻璃的组成,其目的是获得首先具有良好稳定性,其次能够通过经济的生产方法来获得的玻璃。

[0004] 此外,对所使用的玻璃必须具有更强着色的非常薄的滤光片的需求不断增加。然而,这在玻璃生产中造成问题,因为为了获得更强着色的玻璃,必须添加更高含量的赋色组分例如CuO。然而,在这些较高含量下,这些赋色组分不仅起到赋色组分的作用,而且作为玻璃的组成成分,也对玻璃的其它物理性质以及待生产玻璃的能力有影响。

发明内容

[0005] 因此,本发明的目的是提供解决了现有技术问题的有色玻璃。

[0006] 这一目的通过权利要求书的主题内容得以实现。

[0007] 特别地,所述目的可通过具有下列组成(除非另有指明,否则为基于氧化物的重量%)的有色玻璃来实现:

	P ₂ O ₅	25	-	75
	Al ₂ O ₃	0.5	-	15
	MgO	0	-	10
	CaO	0	-	10
	BaO	0	-	35
	SrO	0	-	16
	Li ₂ O	0	-	12
[0008]	Na ₂ O	0	-	12
	K ₂ O	0	-	12
	CuO	1	-	20
	F/F ₂	0	-	20
	RO 总和 (R = Mg、Ca、Sr、Ba)	0	-	40
	R ₂ O 总和 (R = Li、Na、K)	0.5	-	20

。

[0009] 在被称为“高铜或富铜实施方式”的本发明的实施方式中,优选包含下列组成(基于氧化物的重量%)的有色玻璃:

	P ₂ O ₅	25	-	75
	Al ₂ O ₃	0.5	-	15
	MgO	0	-	10
	CaO	0	-	10
	BaO	0	-	35
	SrO	0	-	16
	Li ₂ O	0	-	12
[0010]	Na ₂ O	0	-	12
	K ₂ O	0	-	12
	CuO	> 7	-	20
	F/F ₂	0	-	20
	RO 总和 (R = Mg、Ca、Sr、Ba)	0.1	-	40
	R ₂ O 总和 (R = Li、Na、K)	0.5	-	20

。

[0011] 在被称为“低铜实施方式”的本发明的另外的实施方式中,优选包含下列组成(基于氧化物的重量%)的有色玻璃:

	P ₂ O ₅	25	-	62
	Al ₂ O ₃	0.5	-	15
	MgO	0	-	10
	CaO	0	-	10
	BaO	0	-	35
	SrO	0	-	16
	ZnO		-	
[0012]	Li ₂ O	0	-	12
	Na ₂ O	0	-	12
	K ₂ O	0	-	12
	CeO ₂	0	-	<1
	CuO	1	-	7
	CoO	0.01	-	0.2
	F/F ₂	0	-	20
	RO 总和 (R = Mg、Ca、Sr、Ba)	10	-	40
	R ₂ O 总和 (R = Li、Na、K)	0.5	-	20

附图说明

[0013] 图1和2示出了根据示例性玻璃17的本发明玻璃的透射率曲线。与其它玻璃相比，用于上述应用的有色滤光玻璃通常根据特定的透射性质例如T₅₀和遮挡来表征。如图1中所示，术语遮挡用于表示在NIR范围内的最低透射率，而图2示出了T₅₀值，即在近红外(NIR)范围内透射率正好为50%时的波长。

[0014] 图3和4示出了色度图CIE1976，特别是示出了在含有和不含CoO情况下基本上包含相同组成的实施例50(含Co玻璃)和51(无Co玻璃)的比较。

具体实施方式

[0015] 对于人眼来说，本发明的玻璃显现为蓝色、蓝绿色、青绿色或青色，并被用作例如IR截止滤光片。所述颜色是附带的。而通过添加赋色氧化物CuO引起的在高达约320nm的UV中和约850nm处的近IR中的吸收所造成的滤光片特征，对于在数字相机的传感器前用作滤光片来说才是关键的。UV遮挡由基材玻璃本身以及CuO引起，并且可任选地通过添加CeO₂来加强。

[0016] 磷酸盐玻璃的P⁵⁺交联度描述了玻璃中磷原子的交联程度。在此处，每个P⁵⁺可以被最多3个氧原子交联，所述氧原子进而可以通过另外的化合价与相邻的磷原子成键，即促成网络。由于磷为5价，PO₄四面体中的第四个氧与磷原子形成双键，因此这个氧不能与其它配对体成键，并因此不促成网络。在其中每个磷原子处于5+氧化态下并且与三个可用于与其它键合配对体成键的氧原子键合的网络中，交联度为100%。本领域技术人员了解这些情况。

[0017] 在本发明的实施方式中，玻璃的交联度可被设置为至少45%、特别是至少65%、更特

别至少68%并且按照特定实施方式至少72%的值。该交联度优选为最多90%、更优选最多88%。这首先通过选择适合的组分,其次还可能通过在玻璃熔体中引入氧、优选纯度为至少99%的氧来实现。这种“鼓泡”步骤可将玻璃组分的氧化还原比调整到较高化合价一侧,这尤其对滤光片特性具有有利影响。鼓泡的副作用在于一部分氟被从玻璃中赶出。氟首先为建立滤光片特性(透射性)所需,其次它增加玻璃的稳定性。特别地,可通过如下的方法来生产本发明的玻璃,其中将氧鼓泡通入分批熔体例如坩埚熔体的熔体中10至40分钟、优选10至30分钟的时间。在连续熔体例如槽熔体的情形中,鼓泡优选也连续地并优选在槽的熔化区域中进行。这种鼓泡应该在高于900°C、优选甚至高于925°C、更优选高于1000°C的温度下进行,优选不超过1200°C的温度,并且在特别优选实施方式中不超过最高1100°C的温度。在例如30升坩埚的情形中,氧的流速优选为至少40l/小时、更优选至少50l/小时,并且还优选最多80l/小时、更优选最多70l/小时。如果维持这些参数,则获得在下文所指出组成范围内的本发明玻璃。此处描述的生产方法与可以通过所述方法生产的玻璃一样,是本发明的一部分。

[0018] 为了获得本发明所希望能够实现的玻璃的提高了的耐候性,必须在玻璃中获得特定的磷与氧的摩尔比。根据本发明,该摩尔比优选为至少0.20,更优选为至少0.25。该摩尔比还优选为最多0.40,更优选最多0.35,最优选0.31。根据本发明的滤光玻璃的概念,如果摩尔比设置适当,则可在玻璃中获得本发明的交联度。

[0019] 所述交联度可通过³¹P-NMR分析,特别是在MAS(魔角旋转)分析中测定。这种测量方法对于本领域技术人员来说是已知的。

[0020] 作为玻璃形成体,在本发明玻璃中的磷酸盐的含量相对高,为至少25重量%。磷酸盐含量的上限为最多75重量%,优选最多65重量%。在优选实施方式中,本发明的玻璃包含最多62重量%、更优选最多60重量%的磷酸盐。特定实施方式包含至少27重量%的磷酸盐。

[0021] 本发明玻璃的特定实施方式包含其量超过40重量%的磷酸盐。在这些实施方式中,碱土金属氧化物的含量应该为至少10重量%,更优选至少15重量%。在磷酸盐量低于40重量%的其它实施方式中,碱土金属氧化物的含量应该为至少25重量%,更优选至少26重量%,并且最多40重量%,优选最多38重量%,更优选最多37重量%。

[0022] 氧化铝Al₂O₃以0.5至15重量%的比例存在于本发明的玻璃中。在优选实施方式中,所述玻璃包含至少1重量%的氧化铝。特别优选情况下,氧化铝含量不超过13重量%,更优选最多11重量%,最优选最多10重量%。本发明的一种实施方式仅含有最多5重量%、更优选最多3重量%的氧化铝。

[0023] 为了确保本发明玻璃的足够稳定性,玻璃形成体即磷酸盐和氧化铝的比例,合在一起优选应该超过35重量%。两种组分的总和优选为最多85重量%、更优选最多70重量%、甚至更优选最多65重量%并且最优选最多55重量%。

[0024] 在此处,发现将磷酸盐与氧化铝的质量比设定为至少3且优选最多25的值,是特别有利的。在其它优选实施方式中,该值为最多21。

[0025] 为了实现用作IR截止滤光片所需的玻璃透射率,可以将氧化物用氟化物部分代替。然而,氟离子的添加总是招致氟在生产过程期间被从混合物中释放出的风险。因此,被氟化物代替的氧化物的量不得过高。本发明的玻璃可以含有比例为最多20重量%、优选低于15重量%、并且根据特定实施方式低于10重量%、优选最多7重量%或甚至最多5重量%的氟。所述玻璃的优选实施方式含有比例为至少1重量%的氟。

[0026] 根据所述玻璃的另外的实施方式,所述玻璃含有至少1阴离子%和/或低于20阴离子%、优选最多10阴离子%并且根据一种实施方式仅最多5阴离子%的 F^- 。该玻璃优选含有超过80阴离子%、更优选至少90阴离子%、甚至更优选至少95阴离子%和/或最多99阴离子%的 O^{2-} 。

[0027] 在本发明的玻璃体系中,可令人惊讶地设置非常不同的氟阴离子与氧阴离子之比,而不损害玻璃的稳定性。因此,在本发明的玻璃中,以阴离子%计的氟与氧之比可以是例如至少0.005、特别是至少0.01、更特别至少0.03至最多0.6、特别是最多0.53、并且按照特定实施方式最多0.25。

[0028] 在磷酸盐比例超过45重量%的玻璃中,优选最高达12重量%、更优选最高达10重量%、特别优选8重量%的氧离子被氟离子代替。在磷酸盐含量低于40重量%的玻璃中,至少9重量%的氧离子被氟离子代替。

[0029] 由于上述关系,氟离子和氧离子代表了其组成对本发明玻璃的稳定性具有极大影响的阴离子混合物。特别地,根据本发明,优选该混合物中氟化物的摩尔比例不超过37%的值。在特别优选的实施方式中,该比例低于25%、更优选甚至低于20%、并且最优选低于17%。

[0030] 正如开始时提到的,本发明的玻璃是蓝色滤光玻璃。因此,它包含量为1至20重量%的氧化铜(CuO)作为赋色组分。在被称为高铜玻璃实施方式的玻璃实施方式中,该玻璃含有超过7重量%、优选至少10重量%的 CuO 。在被称为低铜实施方式的另一实施方式中,该玻璃含有1至7重量%的 CuO 。如果氧化铜的使用量过低,则赋色效应不足以用于本发明的目的。如果选择过高的氧化铜含量,则玻璃的透射率受到不利影响。

[0031] 根据本发明一种实施方式的有色玻璃包含氧化铈(CeO_2),其量为至少0.01重量%、优选至少0.02重量%,并低于1重量%、优选最多0.8重量%、更优选最多0.6重量%、最优选最多0.5重量%。所述玻璃的一些实施方式不含氧化铈。通过在UV范围内的吸收,氧化铈提高玻璃对UV辐射的稳定性。

[0032] 可通过添加少量、特别是比例为至少0.01重量%和/或最多1.5重量%、优选0.5重量%、最优选最多0.2重量%的 CoO 作为另外的掺杂剂,来设置所述玻璃在色域中的位置。在此处,在从470nm起,钴的吸收附加地叠加在 CuO 的吸收上,因此在“白色”或“绿色”方向上精细调节色位。为了本发明的目的,色位是按照公式 $(u'-u'_1)^2 + (v'-v'_1)^2 \leq (r)^2$ 的圆形区域,其中 u' 和 v' 是试验样品的色度坐标, u'_1 和 v'_1 是色位的中心点的色度坐标, r 是CIE色度图的容许的圆形区域的半径(参见MIL STD3009或RTCA D0-275)。例如,根据MIL STD3009,“绿色”色位由 $u'=0.088$ 、 $v'=0.543$ 和 $r=0.037$ 来描述;“白色”色位由 $u'=0.190$ 、 $v=0.49$ 和 $r=0.04$ 来描述。根据RTCA D0-275,例如“白色”色位由 $u'=0.180$ 、 $v=0.50$ 和 $r=0.055$ 来描述。图3和4示出了基本上包含相同玻璃组成但含有和不含 CoO 的实施例50(无 CoO 玻璃)和51(含 CoO 玻璃)相对于白色色位的色度图CIE1976(2°标准比色观测仪/ $\Delta\lambda=5nm$ (380-780nm))。使用普朗克辐射体进行测量。图3示出了根据MIL STD3009(样品厚度0.5mm)的色度图,图4示出了根据RTCA D0-275(样品厚度1.4mm)的色度图。在两张图中都可以观察到,通过向玻璃添加 CoO ,色位可以向更接近白色的色位位移。特别地,与无 CoO 玻璃的2200K的情况相比,使用色温为1800K的普朗克辐射体的含 CoO 玻璃已经实现可接受的色位。因此,含 CoO 玻璃例如适合用于具有较小灯泡的灯。

[0033] 磷酸盐、碱金属氧化物和 CuO 的含量总和优选为至少40重量%、更优选至少50重

量%、甚至更优选至少60重量%并且最优选至少70重量%，和/或优选最多95重量%、更优选最多80重量%。

[0034] 可设定氧化铜(CuO)与磷酸盐(P₂O₅)的质量比以实现最多0.50、优选最多0.30的值。该值不应低到至少0.09。本发明人发现，氧化铜与磷酸盐的质量比对获得的颜色品质具有关键影响。因此，应该设定使用量以便能够获得所述质量比。该质量比CuO/P₂O₅的下限应优选为至少0.1。氧化铜与磷酸盐的质量比优选为0.1至0.21。

[0035] 本发明的玻璃包含至少一种碱金属氧化物R₂O。碱金属氧化物通过在熔体中作为熔剂而起到玻璃的加工助剂的作用，即它们降低玻璃的粘度并降低玻璃化转变温度。然而，过大量的这些氧化物损害玻璃的稳定性并提高玻璃的膨胀系数。如果膨胀系数特别高，则玻璃随后不再能进行最适冷加工。此外，玻璃的耐热性和在冷却炉中的退火变得更加困难。因此，碱金属氧化物的总含量应该不低于至少0.5重量%、优选至少1重量%的值。为了不危及玻璃的稳定性，这些氧化物的总和应该不超过最多20重量%、优选最多18重量%、在特定玻璃实施方式中最多15重量%的值。根据本发明，优选使用氧化锂(Li₂O)、氧化钾(K₂O)和氧化钠(Na₂O)。本发明的玻璃优选含有碱金属氧化物氧化锂、氧化钾和氧化钠中的至少两种代表物。已发现，将碱金属氧化物氧化钠与氧化钾组合是有利的，因为这种组合在混合碱效应的意义上对玻璃具有稳定化作用。

[0036] 本发明的玻璃还可以包含氧化钠，其量为至少0.01重量%、优选至少1重量%、更优选至少2重量%。利用这种组成成分可以提高析晶稳定性。如果它的使用量过低，则不能实现这种效应。出于稳定性考虑，不应该超过最多12重量%、优选最多10重量%、更优选最多8重量%并且特别优选最多6重量%的含量。

[0037] 在优选实施方式中，本发明的玻璃含有氧化钾，其量为至少0.01重量%、优选至少1重量%。然而，氧化钾的含量应该不超过最多12重量%、优选最多10重量%、更优选最多9重量%的值。否则，玻璃的耐化学性将受到过度损坏。

[0038] 本发明的玻璃可以包含氧化锂，其量为至少0.05重量%、更优选1重量%。然而，这种组分的含量应该优选不高于最多12重量%，因为它具有过大的挥发趋势，特别是当它与大量的氟化物一起使用时。因此，在优选实施方式中，氧化锂的比例为最多10重量%、更优选最多7重量%、特别是最多5重量%。所述玻璃的实施方式优选不含氧化锂。

[0039] 根据本发明，所述玻璃优选还包含至少一种碱土金属氧化物R₀。碱土金属氧化物起到调节粘度的作用。与碱金属氧化物相同，它们也起到网络改性剂的作用。它们的含量不应该超过最多40重量%的值。本发明的碱土金属氧化物优选为氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)、氧化钡(BaO)和氧化锶(SrO)。为了能够设定生产上友好的粘度，碱土金属氧化物的含量应该优选不低于至少10重量%。在优选实施方式中，碱土金属氧化物的含量为最多37.5重量%、更优选最多35.5重量%。最低含量优选应该不低于至少0.1重量%、更优选至少13重量%、甚至更优选至少16重量%。

[0040] 在一种实施方式中，选择本发明玻璃中的碱土金属氧化物，以使得氧化钡的质量比例高于氧化锶的质量比例。根据本发明，特别优选氧化镁和氧化钙的质量比例的总和为至少10重量%。另外优选氧化镁和氧化钙的质量比例合在一起是氧化钡和氧化锶的质量比例总和的至少1.3倍，并且更优选至少2.0倍。

[0041] 本发明的玻璃优选地包含上述碱土金属氧化物中的至少两种。

[0042] 氧化镁MgO的含量优选为至少1重量%、更优选至少1.5重量%，和/或甚至更优选最多10重量%、更优选最多9重量%、甚至更优选最多8重量%。

[0043] 氧化钙CaO的含量优选为至少1重量%、更优选至少1.5重量%，和/或优选最多14重量%、更优选10重量%。

[0044] 已发现，在高铜有色玻璃的情况下，氧化钙和氧化铜含量的总和为最多30重量%、优选最多25重量%是有利的。该总和的最低含量优选为至少5重量%，在一种实施方式中为至少10重量%。

[0045] 氧化钡BaO的含量优选为至少1重量%、更优选至少2重量%。氧化钡的含量优选为最多33重量%、更优选最多30重量%、在一种实施方式中最多20重量%。本发明的另外的实施方式含有最多5重量%、更优选最多3重量%的BaO。

[0046] 氧化锶SrO的含量可优选为至少0.01重量%。更优选最多15重量%、更优选最多14重量%。所述玻璃的一种实施方式不含SrO。

[0047] 在一个实施方式中，R₂O总和(以重量%计)与R₀总和(以重量%计)之比，即(总R₂O(以重量%计)/总R₀(以重量%计))的比率为最多0.95、更优选最多0.7、甚至更优选最多0.65，和/或优选为至少0.1、更优选至少0.2。

[0048] 氧化锌ZnO起到降低膨胀系数并因此提高耐热性和玻璃在冷却炉中退火的能力的作用。由于本发明的玻璃的特定组成，在本发明中氧化锌优选可以省略。然而如果使用它，则其含量应该为至少0.1重量%和/或最多10重量%；根据特定实施方式，该含量为最多5重量%。根据另外的实施方式，所述玻璃不含ZnO。

[0049] 与氟一样，氧化硼B₂O₃趋于挥发，因此氧化硼含量应该非常低。根据本发明，氧化硼含量优选为最多1重量%。特别优选地，氧化硼含量为最多0.5重量%。在一个实施方式中，不向本发明的玻璃添加氧化硼作为玻璃组分。

[0050] 此外，所述玻璃可以含有至少一种或多种选自Y₂O₃、Yb₂O₃、La₂O₃和Gd₂O₃的组分，以提高蓝色中的透射率和UV中透射范围中的透射率。这些组分中的每一种的含量优选为至少1重量%、更优选至少2重量%、最优选至少3重量%。这样的组分以最多10重量%、更优选最多8重量%、最优选最多7重量%的比例存在于本发明的玻璃中。然而，优选的实施方式不含稀土金属氧化物例如Y₂O₃、Yb₂O₃、La₂O₃和Gd₂O₃。

[0051] 在本发明的一个实施方式中，本发明玻璃优选在至少90重量%、更优选至少95重量%、最优选至少99重量%的程度上由上述组分构成。

[0052] 在一个实施方式中，所述玻璃在90重量%、优选95重量%、更优选98重量%的程度上，由组分P₂O₅、Al₂O₃、MgO、CaO、BaO、SrO、Na₂O、K₂O、CuO和F构成。

[0053] 所述玻璃的特定实施方式包含下列组成范围(以阳离子百分数计)：

	P^{5+}	40	-	50
	Al^{3+}	0.5	-	5
	Mg^{2+}	5	-	15
	Ca^{2+}	5	-	15
	Ba^{2+}	1	-	5
	Sr^{2+}	0	-	5
[0054]	Zn^{2+}	0	-	1
	Li^{+}	0	-	< 0.5
	Na^{+}	5	-	15
	K^{+}	5	-	15
	Ce^{4+}	0	-	< 0.5
	Cu^{2+}	5	-	15
	Co^{2+}	0	-	1
	F^{-}	5	-	< 15
[0055]	ΣR^{2+} (R = Mg、Ca、Sr、Ba)	15	-	25
	ΣR^{+} (R = Li、Na、K)	15	-	25

[0056] 在这种玻璃的情况下,精炼优选主要通过物理精炼来进行,也就是说使玻璃在熔化/精炼温度下成为流体以便气泡能够上升。

[0057] 精炼剂的添加促进氧在熔体中的释放和吸收。此外,多价氧化物可以改进氧化还原行为,从而促进Cu(II)O的形成。因此,本发明的玻璃可以包含少量常规精炼剂。添加的精炼剂的总和优选不超过1.0重量%、更优选最多0.5重量%。作为精炼剂,在本发明的玻璃中可以存在一种或多种下述组分(以重量%计):

	Sb_2O_3	0	-	1
	As_2O_3	0	-	1
[0058]	SnO	0	-	1
	$NaCl$	0	-	1
	SO_4^{2-}	0	-	1
	无机过氧化物	0	-	1

[0059] 作为无机过氧化物,可以使用例如过氧化锌、过氧化锂和/或碱土金属过氧化物。

[0060] 在本发明的一个实施方式中,所述玻璃不含 As_2O_3 ,因为出于生态学原因该组分被认为是有问题的。

[0061] 本发明的玻璃优选不含氧化钒(V_2O_5),因为这种氧化物对玻璃的透射性质可能有不影响。出于同样的原因,所述玻璃优选不含氧化铁(Fe_2O_3);然而,如果可选实施方式包

含氧化铁,则其含量被限制到最多0.25重量%。 Fe_2O_3 可作为杂质被其它组分引入到所述玻璃中。

[0062] 在优选实施方式中,本发明的玻璃不包含任何另外的着色氧化物例如Cr、Mn和/或Ni的组分和/或有光学活性例如激光活性的组分例如Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er和/或Tm。此外,所述玻璃优选不含对健康有危害的组分例如Pb、Cd、Tl和Se的氧化物,也不含放射活性组成成分。

[0063] 此外,本发明的玻璃优选不含氧化铌(Nb_2O_5)和/或氧化锆(ZrO_2)。

[0064] 在本发明的一个实施方式中,本发明的玻璃还优选不含在权利要求书或说明书中没有提到的其它组分,即,按照这样的实施方式,所述玻璃基本上由上述组分构成,其中被提到是不优选或不太优选的单独的组分能够被省略。表述“基本上由……构成”是指,其它组分最多作为杂质而不是作为向玻璃组合物中有意添加的单独的组分而存在。

[0065] 如果在本说明书中提及该玻璃不含某种组分或不含特定组分,则这意味着该组分可能最多作为杂质存在于玻璃中,也就是说它不以显著的量添加或完全不作为玻璃组分。根据本发明,不显著的量是指低于100ppm、优选低于50ppm并且最优选低于10ppm的量。

[0066] 在20至300°C温度范围内测量的本发明玻璃的膨胀系数 α_{20-300} ,优选在最多 $20 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、更优选最多 $18 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、在一个实施方式中最多 $17 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的范围内。这避免了在进一步加工和接合技术中热膨胀带来的问题。

[0067] 本发明的玻璃具有良好的耐气候性或气候稳定性或耐候性。特别地,所述玻璃能够经受85°C的温度和85%的相对大气湿度至少400小时、优选至少500小时,而不因表面晦暗而使透射性质受损。

[0068] 本发明的玻璃优选具有至少350、更优选至少400的努氏硬度。

[0069] 包含本发明玻璃的滤光片优选在至少一个侧面上具有至少一个涂层。这优选为抗反射(AR)和/或UV/IR截止涂层。这些层减少反射并增加透射率或加强IR遮挡,并使在约650nm处的吸收边缘更陡。这些层是干涉层。在抗反射层的情形中,所述玻璃在至少一个侧面上具有4至10个这样的层。在UV/IR截止涂层的情形中,优选具有多达50至70层。这些层优选由硬质金属氧化物例如特别是 SiO_2 、 Ta_2O_3 、 TiO_2 或 Al_2O_3 构成。这些层优选施加到滤光玻璃的各个侧面上。这样的涂层也进一步提高耐候性。

[0070] 本发明的另一方面是生产本发明的玻璃的方法。如果遵循下面描述的步骤,则可以获得具有优选交联度的所要求保护的玻璃。

[0071] 在本发明的玻璃的生产中,优选向混合物添加作为原料的复合磷酸盐。表述“复合磷酸盐”是指,不向混合物添加采取“游离” P_2O_5 形式的磷酸盐,而是将其它组分例如 Na_2O 、 K_2O 等不以氧化物或碳酸盐形式而是作为磷酸盐例如 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 LiH_2PO_4 、 KPO_3 、 NaPO_3 添加到混合物。这意味着磷酸盐作为盐的阴离子组分添加,所述盐的相应的阳离子组分本身是玻璃组成成分。这具有以游离 P_2O_5 为代价提高复合磷酸盐的比例的优点,其在熔化过程中可产生良好的可控制性,并显著降低挥发和粉尘效应,并伴有更好的内部品质。此外,游离磷酸盐比例的增加对生产操作中的安全技术提出很高的要求,这增加了生产成本。根据本发明,所述措施显著提高了玻璃组合物的加工性能:混合物的挥发和粉尘化趋势急剧降低,玻璃的均匀性得到显著提高,这特别是反映在所形成玻璃的光学数据的品质和一致性中。然而,对于含高磷酸盐的材料,可观察到玻璃在例如气泡和/或条纹方

面的内部品质的总体提高,否则其由于脆性而非常易于产生条纹。

[0072] 氟优选地以氟化物例如 AlF_3 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 的形式引入到玻璃中。

[0073] 所述碱金属氧化物和碱土金属氧化物也可作为碳酸盐引入。

[0074] 本发明的玻璃在分批熔化装置例如Pt坩埚或连续熔化装置例如AZS(Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2)槽、Pt槽或熔融二氧化硅槽中,在930至1100℃的温度下从均匀的、预先充分混合的具有适当组成的混合物熔化,然后精炼并均质化。在玻璃熔化期间,坩埚或槽材料中存在的组分可能被引入到玻璃中,即在熔融二氧化硅槽中熔化后,高达2重量%的 SiO_2 可能存在于玻璃中,即使没有明确添加它。熔化温度取决于所选组成。优选地将氧鼓泡通过玻璃,以设定熔体中的氧化还原比。鼓泡应优选进行10至40分钟,或者在连续熔化方法的情况下连续地进行。这种鼓泡还起到将熔体均质化的作用。除了上述效果之外,鼓泡还协助形成本发明的交联度。

[0075] 所述玻璃的精炼优选地在950至1100℃下进行。一般必须保持低温,以便保持挥发性组分例如氟、 Li_2O 和 P_2O_5 尽可能低地挥发。

[0076] 本发明还提供了本发明玻璃作为滤光玻璃、特别是IR截止玻璃的用途,这些玻璃用于保护相机中的CCD的用途,以及所述玻璃在Nvis应用中的用途,例如用于安全/航空、夜视应用等。

[0077] 实施例

[0078] 表1:100kg计算的玻璃的熔化实施例(根据实施例7)

[0079]

原料	使用的重量	氧化物/F	重量%
五氧化二磷	1.821	P_2O_5	51.71
硼酸	0.739	B_2O_3	0.11
氧化铜	12.630	CuO	13.71
三氧化二砷	0.009	As_2O_3	0.02
偏磷酸铝	13.303	Al_2O_3	2.96
氟化钠	5.626	Na_2O	5.09
偏磷酸钾	15.268	K_2O	7.43
氟化镁	7.802	MgO	5.8
磷酸二氢钙	34.755	CaO	6.93
氟化钙	2.585	F^-	3.22
磷酸二氢钡	5.462	BaO	2.98

[0080] 为了生产100kg具有实施例7组成的有色玻璃,按照表1中的合成,将玻璃混合物充分混合。将该混合物在950℃下熔化约3小时的时间段,将氧鼓泡通过熔体约30分钟。由于粘度低,精炼同样在950℃下进行。在放置约15至30分钟后,在约940℃的温度下铸造玻璃。

[0081] 图1示出了本发明玻璃(实施例17)的透射光谱,并证实了这些玻璃具有出色的滤光性质。这是基于0.1mm的样品厚度。

[0082] 所述玻璃具有350至450的努氏硬度HK,并因此可容易地加工,同时具有足够的抗刮擦性。在20至300℃温度范围内测量时,膨胀系数在 $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $16 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的范围内。该玻璃的玻璃化转变温度 T_g 为约350至450℃。

[0083] 表2

[0084]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
P ₂ O ₅	58.25	30.80	44.56	46.38	32.89	54.33	51.74	28.86
Al ₂ O ₃	2.88	9.34	2.55	2.66	5.95	3.29	2.96	8.84
B ₂ O ₃	0.17	0.04	0.00	0.00	0.00	0.05	0.11	0.00
MgO	5.20	1.91	5.97	6.21	2.15	6.37	5.80	2.26
CaO	7.39	4.18	3.50	6.42	2.72	8.04	6.93	3.78
BaO	2.93	13.85	13.17	13.70	28.02	3.27	2.98	11.87
SrO	0.00	10.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	12.48
Li ₂ O	1.92	2.23	1.71	1.78	5.74	2.10	0.00	3.83
Na ₂ O	4.68	0.00	5.95	6.19	4.62	5.55	5.09	0.00
K ₂ O	0.03	0.00	4.99	5.19	0.00	0.00	7.43	0.00
As ₂ O ₃	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
CeO ₂	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	15.18	13.98	13.70	7.41	10.47	14.41	13.71	13.51
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F/F ₂	1.36	13.36	3.87	4.03	7.41	2.56	3.22	14.55
合计	100	100	100	100	100	100	100	100
T ₅₀ (1mm) / nm	536	521	532	557	----	540	538	536
遮挡 (1mm)	9.90E-19	7.10E-20	9.80E-20	1.30E-10	5.30E-20	6.40E-20	9.20E-20	1.50E-20
交联度/%	90.00	51.70	87.00	87.20	66.81	87.86	87.64	49.83

[0085] 表3

[0086]

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
P ₂ O ₅	36.06	37.22	44.30	46.09	29.76	51.58	53.16	51.72
Al ₂ O ₃	6.53	6.74	2.43	2.53	8.94	2.85	2.94	2.81
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05	0.05
MgO	2.71	2.80	5.95	6.19	2.26	5.78	5.96	6.40
CaO	1.91	1.97	3.40	3.53	3.79	6.79	7.00	6.79
BaO	21.32	22.00	12.85	13.37	12.39	2.94	3.04	0.00
SrO	0.03	0.03	0.03	0.03	12.37	0.01	0.01	2.98
Li ₂ O	2.16	2.22	1.85	1.93	4.43	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	3.80	3.92	5.96	6.20	0.00	5.08	5.24	4.80
K ₂ O	7.23	7.46	4.99	5.19	0.01	7.49	7.72	7.51
As ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03
Sb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00
CuO	11.50	8.68	14.08	10.60	10.70	13.64	10.97	14.13
CoO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
F/F ₂	6.73	6.94	4.14	4.31	15.01	3.77	3.88	2.77
合计	100	100	100	100	100	100	100	100
T ₅₀ (1mm) / nm	527	541	—	535	—	532	544	—
遮 挡 (1mm)	4.70E-20	7.30E-15	4.30E-20	7.80E-15	1.10E-15	7.60E-20	1.20E-15	—
交联度/%	36.06	37.22	44.30	46.09	29.76	51.58	53.16	51.72

[0087] 表4

[0088]

	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
P ₂ O ₅	57.00	68.35	67.47	54.29	23.02	23.02	24.32	35.80
Al ₂ O ₃	5.16	8.85	9.43	3.07	4.61	4.61	4.87	7.82
B ₂ O ₃	0.22	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.23	0.36	0.00	6.66	0.00	0.00	0.00	3.05
CaO	0.81	1.28	1.38	8.03	0.03	0.03	0.03	4.12
BaO	7.73	5.01	5.46	3.10	29.88	29.88	31.57	28.74
SrO	0.02	0.01	0.00	0.00	15.10	15.10	15.96	0.01
Li ₂ O	2.15	1.27	1.46	0.00	0.00	0.00	0.00	5.38
Na ₂ O	5.26	0.45	0.48	5.29	1.01	1.01	1.07	4.46
K ₂ O	11.24	5.99	6.49	7.84	0.00	0.00	0.00	0.00
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	6.56	0.00	6.93	0.00
Yb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.78
La ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.56	0.00	0.00
As ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CuO	7.53	7.89	7.21	8.76	7.48	7.48	2.24	2.30
CoO	0.20	0.04	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
F/F ₂	2.44	0.49	0.60	2.87	12.30	12.30	13.00	6.53
合计	100	100	100	100	100	100	100	100
T ₅₀ (1mm) / nm	611	609	613	604.3	608	—	—	—
遮 挡 (1mm)	—	—	—	—	—	—	—	—
交联度/%	82.92	79.46	78.05	88.43	58.74	58.76	59.02	64.14

[0089] 表5

[0090]

	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31
P ₂ O ₅	30.87	29.88	39.41	38.31	48.04	46.47	30.92
Al ₂ O ₃	9.49	9.17	7.14	6.95	2.64	2.56	9.29
B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
MgO	2.42	2.34	2.97	2.89	6.46	6.25	2.35
CaO	7.92	7.66	2.09	2.03	6.57	6.36	7.81
BaO	12.74	12.32	23.32	22.69	13.94	13.49	12.89
SrO	13.39	12.94	0.04	0.03	0.04	0.03	12.86
Li ₂ O	4.11	3.97	2.36	2.29	2.01	1.94	4.61
Na ₂ O	0.00	0.00	4.16	4.04	6.46	6.25	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	7.91	7.69	5.42	5.24	0.01
As ₂ O ₃	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23
CuO	3.35	6.54	3.19	5.84	3.86	6.98	3.26
CoO	0.08	0.07	0.02	0.05	0.03	0.05	0.09
F/F ₂	15.61	15.09	7.36	7.16	4.50	4.35	15.61
合计	100	100	100	100	100	100	100
T ₅₀ (1mm) / nm	583	560	579	557	580	557	563
遮挡 (1mm)	2.40E-05	5.30E-10	1.20E-05	5.80E-10	1.10E-05	6.10E-10	3.90E-05
T ₅₀ (3mm) / nm	630	—	630	—	630	—	630
交联度 /%	49.83	49.80	68.16	68.11	87.30	87.28	50.12

[0091] 表6

[0092]

	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37
P ₂ O ₅	54.48	52.85	48.14	35.76	53.05	33.13
Al ₂ O ₃	3.01	2.92	2.76	6.48	3.04	10.05
B ₂ O ₃	0.05	0.05	0.00	0.00	0.11	0.05
MgO	6.11	5.93	6.46	2.34	5.96	2.06
CaO	11.98	11.63	6.68	2.96	11.78	8.36
BaO	3.11	3.02	14.25	30.53	3.06	14.90
SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	10.82
Li ₂ O	0.00	0.00	1.85	6.26	0.00	2.40
Na ₂ O	5.37	5.21	6.43	5.03	5.23	0.00
K ₂ O	7.92	7.68	5.40	0.00	7.64	0.00
As ₂ O ₃	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
CuO	3.89	6.72	3.74	2.44	6.72	3.55
CoO	0.06	0.08	0.06	0.09	0.07	0.03
F/F ₂	3.98	3.87	4.19	8.07	3.31	14.38
合计	100	100	100	100	100	100
T ₅₀ (1mm)/ nm	565	561	566	540	561	582
遮挡 (1mm)	1.50E- 05	6.40E- 10	1.50E- 05	7.10E- 05	8.00E- 10	2.80E- 05
T ₅₀ (3mm)/ nm	630	—	630	623		630
交联度 /%	90.90	90.89	90.38	75.13	90.70	63.83

[0093] 表7

[0094]

	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
P ₂ O ₅	56.95	56.03	54.82	61.27	34.60	29.88	56.95
Al ₂ O ₃	3.51	3.39	3.14	3.09	6.27	8.98	3.51
B ₂ O ₃	0.05	0.05	0.12	0.18	0.00	0.05	0.05
MgO	6.80	6.58	6.16	5.57	2.27	2.27	6.80
CaO	13.39	12.96	12.17	12.69	2.87	7.54	13.39
BaO	3.49	3.38	3.16	3.14	29.52	12.45	3.49
SrO	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	12.43	0.01
Li ₂ O	2.25	2.17	0.00	2.06	6.05	4.45	2.25
Na ₂ O	5.92	5.73	5.40	5.01	4.87	0.00	5.92
K ₂ O	0.00	0.00	7.89	0.03	0.00	0.01	0.00
As ₂ O ₃	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00
CuO	3.87	6.98	3.66	4.40	5.66	6.54	3.87
CoO	1.00	0.05	0.02	1.10	0.04	0.07	1.00
F/F ₂	2.73	2.65	3.42	1.45	7.81	15.08	2.73
合计	100	100	100	100	100	100	100
T ₅₀ (1mm)/nm	583	564	581	582	523	544	583
遮挡(1mm)	1.40E-05	9.60E-10	1.50E-05	1.20E-05	1.30E-10	7.80E-10	1.40E-05
T ₅₀ (3mm)/nm	630	—	630	630	623	—	630
交联度/%	87.71	87.90	87.63	89.78	66.81	50.02	87.71

[0095] 表8

[0096]

	实施例 45	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50	实施例 51
P ₂ O ₅	56.03	54.83	63.72	63.65	74.45	55.88	56.08
Al ₂ O ₃	3.39	3.14	4.01	4.06	8.70	3.16	2.96
B ₂ O ₃	0.05	0.12	1.20	1.30	0.00	0.05	0.15
MgO	6.58	6.16	0.00	0.00	0.00	6.85	6.82
CaO	12.96	12.17	0.70	0.70	0.00	8.26	8.23
BaO	3.38	3.16	5.08	5.08	0.00	3.18	3.28
SrO	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.41	0.01	0.00	0.00	0.00
Li ₂ O	2.17	0.00	3.50	3.60	2.70	0.00	0.00
Na ₂ O	5.73	5.40	4.20	4.24	0.32	5.43	5.28
K ₂ O	0.00	7.89	3.17	3.15	0.00	8.05	8.02
As ₂ O ₃	0.02	0.03	0.20	0.20	0.00	0.03	0.03
Sb ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.01	0.13	0.01	0.01
CeO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CuO	6.98	3.66	13.80	14.00	13.70	6.15	6.13
CoO	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
F/F ₂	2.65	3.42	0.00	0.00	0.00	2.95	3.04
合计	100	100	100	100	100	100	100
T ₅₀ (1mm)/nm	564	581	564	565	563	—	—
遮挡(1mm)	9.60E-10	1.50E-05	1.30E-09	7.30E-10	5.90E-13	—	—
T ₅₀ (3mm)/nm	—	630	602	604	610	—	—
交联度/%	87.90	87.63	85.07	84.62	81.35	—	—

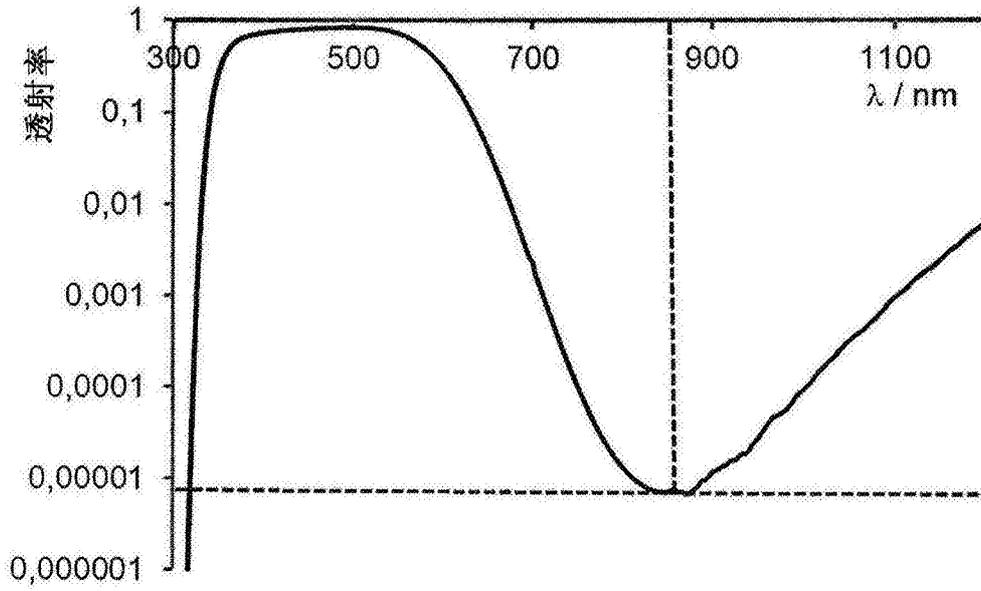


图1

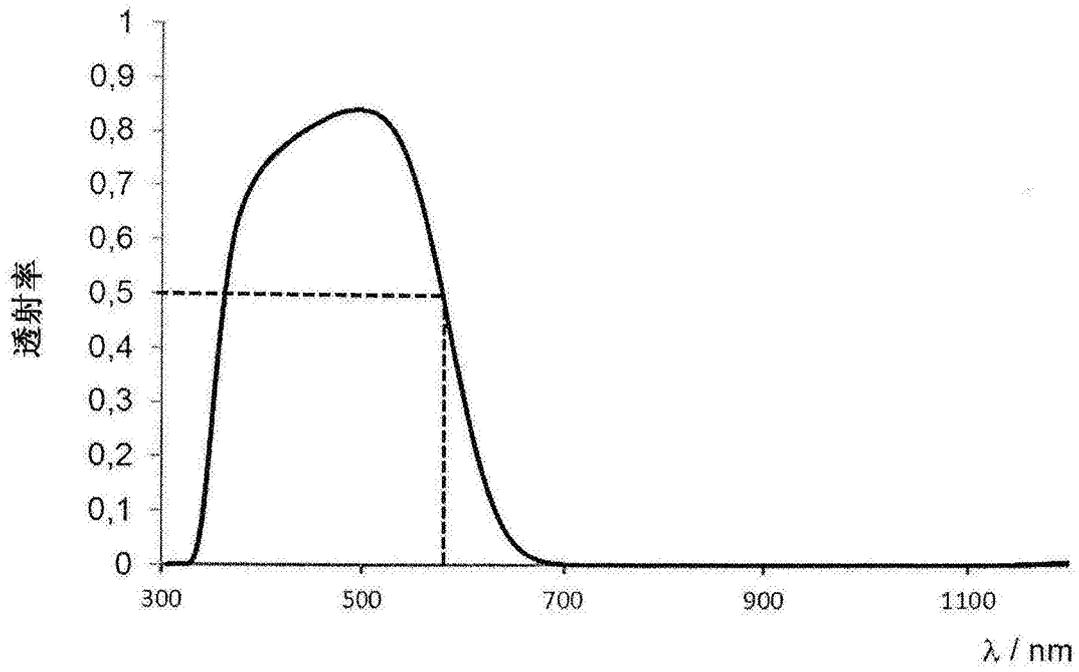


图2

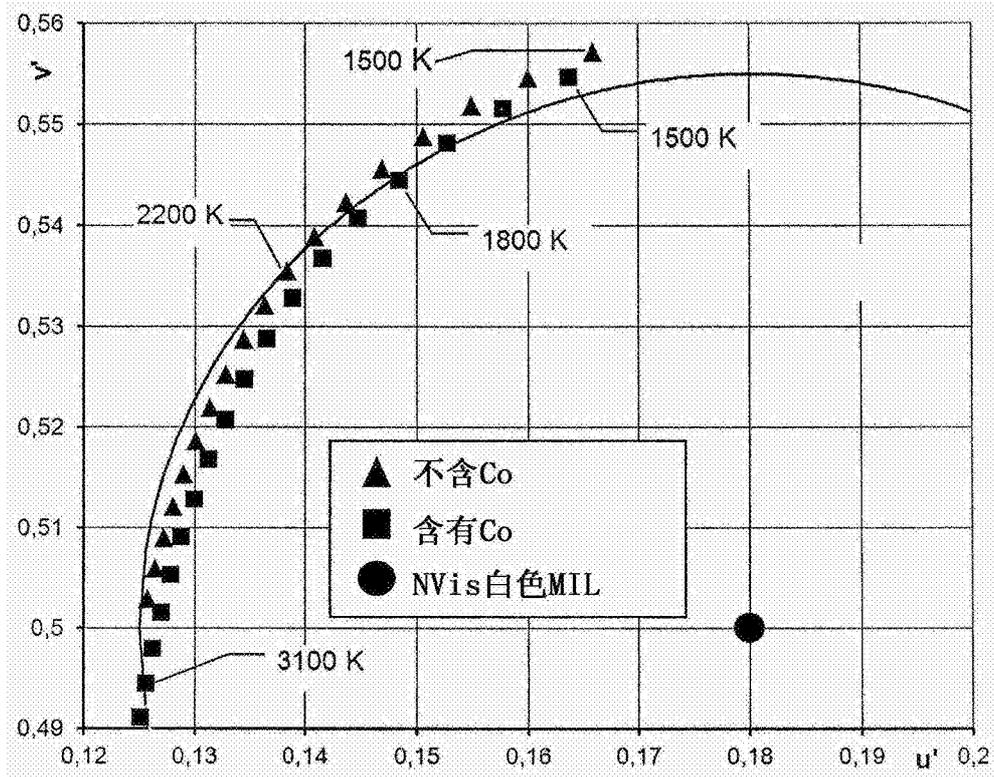


图3

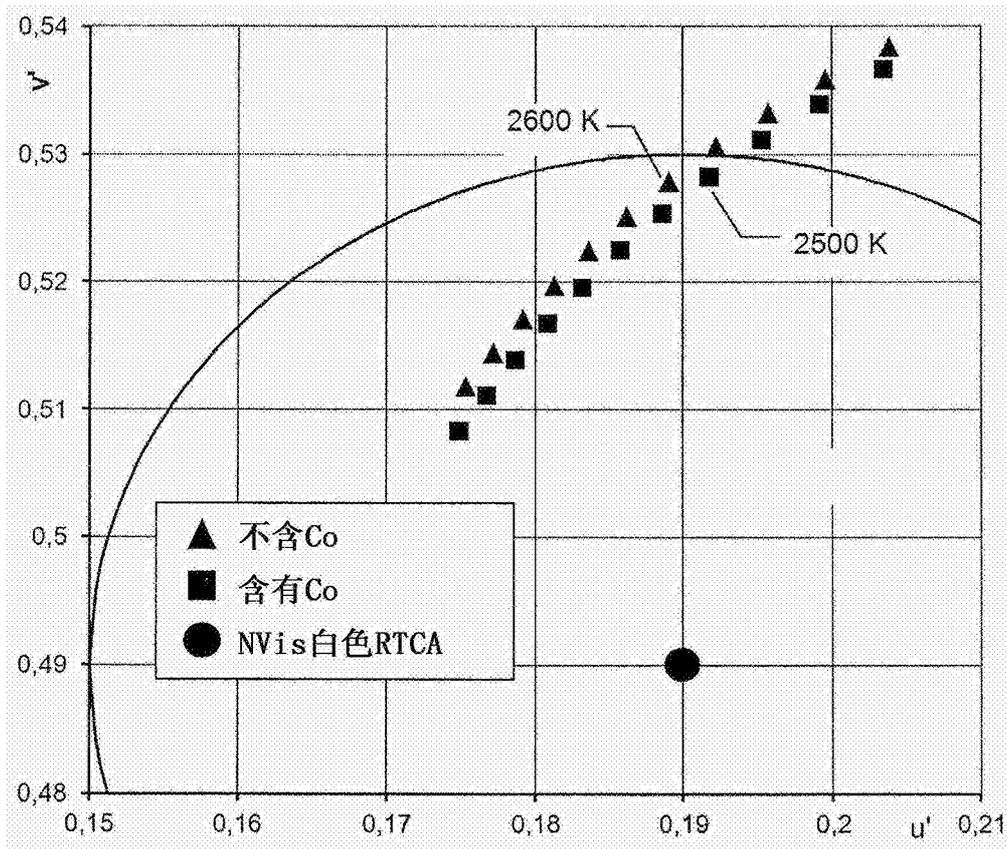


图4