

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.06.03.

③⑦ Priorité : 19.06.02 DE 10227494.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.12.03 Bulletin 03/52.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SCHOTT GLAS — DE.

⑦② Inventeur(s) : WOLFF SILKE et WOLFEL UTE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

⑤④ FLINTS LOURDS AU LANTHANE EXEMPTS DE PLOMB ET DE PREFERENCE EXEMPTS D'ARSENIC.

⑤⑦ L'invention concerne des verres optiques exempts de
plomb et de préférence

également d'arsenic, ayant un indice de réfraction n_d
compris entre 1,84 et 1,96 et un nombre d'Abbe v_d compris
entre 27 et 36, qui distinguent par une bonne résistance chi-
mique et une excellente résistance à la cristallisation, ayant
la composition suivante (en % en poids sur la base des
oxydes):

SiO₂ 1 - 8

B₂O₃ 13 - 19,5

La₂O₃ 34 - 50

MgO 0-6 CaO 0-6

BaO 0-6

ZnO 0 - 9

Σ MO (MgO, CaO, BaO, ZnO) 1 - 10

TiO₂ 4 - 15

ZrO₂ 0 - 11

Nb₂O₅ 6 - 14,5

Le verre selon l'invention peut contenir en outre au plus
10 % en poids d'oxydes de métaux alcalins et des agents
d'affinage usuels, l'arsenic n'étant pas un agent d'affinage
préféré.

L'invention concerne en outre l'utilisation du verre selon
l'invention dans le domaine de l'imagerie, de la projection,

de la télécommunication, de la télécommunication optique
et/ou de la technologie laser.



**Flints lourds au lanthane exempts de plomb et de préférence
exempts d'arsenic**

5 La présente invention concerne des flints lourds au lanthane exempts de plomb et, de préférence, également exempts d'arsenic, ayant un indice de réfraction n_d compris entre 1,84 et 1,96 et un nombre d'Abbe v_d compris entre 27 et 36 ainsi que l'utilisation de tels flints.

10 Des verres optiques usuels du type flints lourds au lanthane ayant un nombre d'Abbe faible pour des domaines d'application tels que l'imagerie, la projection, la télécommunication, la télécommunication optique et la technologie laser contiennent généralement de l'oxyde de plomb qui permet l'obtention des propriétés optiques recherchées, à savoir un indice de réfraction n_d compris entre 1,84 et 1,96 et en particulier une dispersion élevée,
15 à savoir un nombre d'Abbe v_d faible compris entre 27 et 36. La présence de PbO confère toutefois à ces types de verres une faible résistance chimique. Des matériaux ayant une résistance chimique plus élevée gagnent de plus en plus d'importance pour l'utilisation dans des produits de qualité supérieure. Par ailleurs, on utilise souvent du As_2O_3 en tant qu'agent d'affinage. Etant donné
20 que l'oxyde de plomb et l' As_2O_3 sont considérés depuis quelques années comme composés problématiques du point de vu écologique, la plupart des fabricants d'instruments et de produits optiques ont tendance à utiliser de préférence des verres exempts de plomb et d'arsenic.

25 Les compositions de verre exemptes de plomb de l'état de la technique présentant un indice de réfraction élevé et un nombre d'Abbe faible contiennent généralement des quantités extrêmement importantes de TiO_2 dans une matrice à base de silicates, ce qui donne des verres ayant une forte tendance à la cristallisation et qui sont très difficiles à mettre en œuvre.

30 Par ailleurs, du point de vue de la technologie de fusion, il existe depuis peu le besoin de verres dits « courts », à savoir de verres dont la viscosité varie très fortement avec la température. Ce comportement présente, lors du procédé de fabrication, l'avantage de permettre le raccourcissement des temps de formage à chaud, à savoir le temps de fermeture du moule. Cela se traduit d'une part par une augmentation du rendement et, d'autre part, par une

protection du moule, ce qui diminue considérablement les coûts de production globaux. La possibilité d'un refroidissement plus rapide des verres permet en outre la mise en œuvre de verres ayant une plus forte tendance à la cristallisation que cela n'est le cas pour des verres plus longs, et évite la formation de germes de cristallisation qui peuvent poser des problèmes dans des étapes de formage à chaud ultérieures.

Un domaine de composition de verres optiques qui, en l'absence de PbO et de As₂O₃, et avec une moindre teneur en TiO₂, donnerait les propriétés optiques souhaitées en ce qui concerne n_d et v_d serait par conséquent avantageux.

Les verres de l'état de la technique ayant une position optique similaire ou une composition chimique comparable présentent toutefois d'importants inconvénients.

Ainsi, DE 691 356 (Eastman Kodak) décrit des verres borate au lanthane exempts de silicate pour l'obtention d'une position optique similaire, à savoir un indice de réfraction très élevé et une dispersion extrêmement faible (c'est à dire un nombre d'Abbe élevé), qui présentent toutefois une tendance élevée à la cristallisation. Pour stabiliser ces verres, on y incorpore en plus de l'oxyde de tantale très coûteux (ou bien de l'oxyde de thorium hautement toxique ou de l'oxyde de tungstène très coûteux) en tant qu'inhibiteur de la cristallisation. Lorsqu'on utilise du SiO₂ sans y ajouter de l'oxyde de métal alcalin, on observe en outre des phénomènes d'opacification. L'utilisation de silicates demande par conséquent obligatoirement l'addition de métaux alcalins.

De manière analogue au document discuté ci-dessus, la demande JP 78-004023 A (Ohara) décrit des verres à très faible dispersion et à indice de réfraction très élevé. Ces verres se distinguent de ceux de DE 691 356 par l'utilisation obligatoire de hafnium pour la stabilisation de la matrice lanthane-borate. Ce composant, difficile à purifier, est toutefois très coûteux. Par ailleurs, il possède un point de fusion très élevé (P_f 3050 °C) en comparaison avec ses homologues courants que sont le dioxyde de titane (P_f 1560 °C) et le dioxyde de zirconium (P_f 1700 °C) qui ont un comportement physicochimique comparable. L'addition d'oxyde de hafnium rend ainsi l'opération de fusion nettement plus difficile.

La demande JP 84-050048 A (Ohara) décrit des verres borate au lanthane contenant obligatoirement des silicates ($> 8\%$ en poids) mais non pas forcément des métaux alcalins. Etant donné que l'oxyde de lanthane se dissout nettement moins bien dans une matrice borosilicatée que dans une matrice
 5 uniquement à base de borate, l'utilisation de lanthane dans de tels verres est limitée vers les concentrations élevées. On obtient ainsi des verres qui soit ont un indice de réfraction moins élevé en raison d'une plus faible teneur en La_2O_3 soit présentent une moindre résistance à la cristallisation lorsqu'ils contiennent d'autres oxydes destinés à augmenter l'indice de réfraction.

10 Le document DE 31 38 137 (Schott Glas) décrit des verres avec une dispersion extrêmement faible et un indice de réfraction élevé. La tendance à la cristallisation résultant de l'utilisation de silicates en l'absence de métaux alcalins, est réduite par l'addition de quantités importantes de Nb_2O_5 ($\geq 15\%$ en poids). Les verres décrits dans ce document diffèrent de ceux décrits dans
 15 DE 691 356 par le fait qu'ils contiennent des silicates mais sont exempts de métaux alcalins et de tantale. Le Nb_2O_5 est toutefois un composant relativement coûteux et des teneurs élevées en Nb_2O_5 sont de ce fait peu rentables.

20 Le document DE 10 47 994 (Izumitani et al.) divulgue des verres borate au lanthane ayant une teneur en borate particulièrement élevée ($\geq 20\%$ en poids). Celle-ci favorise, certes, la solubilité du lanthane et diminue ainsi la tendance à la cristallisation en cas d'utilisation simultanée de silicates, mais abaisse l'indice de réfraction maximal que l'on peut obtenir à des valeurs inférieures à 1,87. Ainsi, les verres décrits dans ce document visent surtout des
 25 positions optiques modérées, une bonne résistance chimique, une résistance à l'abrasion élevée, à savoir une bonne usinabilité mécanique, et une faible tendance à la cristallisation, plutôt que l'obtention d'indices de réfraction élevés en combinaison avec une faible dispersion.

30 Le but de la présente invention était par conséquent de proposer des verres optiques exempts de plomb et de préférence également exempts d'arsenic, destinés à être utilisés dans les domaines de l'imagerie, de la projection, de la télécommunication, de la télécommunication optique et/ou de la technologie laser, ayant un indice de réfraction n_d compris entre 1,84 et 1,96 et un nombre d'Abbe v_d compris entre 27 et 36, et qui sont faciles à fondre et à

mettre en œuvre. Ces verres doivent en outre avoir une bonne résistance chimique et une stabilité à la cristallisation suffisante, permettant leur fabrication dans des installations en continu.

5 Ce but a été atteint grâce aux verres optiques exempts de plomb décrits ci-après.

L'invention a pour objet des verres optiques exempts de plomb ayant un indice de réfraction n_d compris entre 1,84 et 1,96 et un nombre d'Abbe v_d compris entre 27 et 36, ayant la composition suivante (en % en poids sur la base des oxydes) :

10	SiO ₂	1 – 8
	B ₂ O ₃	13 – 19,5
	La ₂ O ₃	34 – 50
	MgO	0 – 6
	CaO	0 – 6
15	BaO	0 – 6
	ZnO	0 – 9
	Σ MO (MgO, CaO, BaO, ZnO)	1 – 10
	TiO ₂	4 – 15
	ZrO ₂	0 – 11
20	Nb ₂ O ₅	6 – 14,5

Dans la présente invention, tous les pourcentages en poids des composants sont, sauf indication contraire, calculés sur la base des oxydes.

25 Les verres de la présente invention présentent les caractéristiques optiques de verres optiques connus. Ils se distinguent toutefois de tels verres par une bonne résistance chimique et une bonne aptitude à la mise en œuvre, par de faibles coûts de production résultant d'un procédé de fabrication et de matières premières bon marché, par une résistance à la cristallisation suffisante compte tenu du fait qu'il s'agit de verres courts, et par le fait qu'ils ne posent

30 pas de problèmes écologiques.

Les verres selon l'invention présentent une bonne aptitude à la fusion et à la mise en œuvre, associées à un indice de réfraction n_d compris entre 1,84 et 1,96, de préférence entre 1,85 et 1,95, en particulier entre 1,86 et 1,94 et idéalement entre 1,88 et 1,93, et un nombre d'Abbe v_d compris entre 27 et 36,

de préférence entre 28 et 35, en particulier entre 28 et 34 et idéalement entre 29 et 33, et se distinguent en outre par une bonne résistance chimique et une bonne résistance à la cristallisation tout en étant exempts de PbO et de préférence également d'As₂O₃.

5 La matrice de base de ces verres est un verre borate au lanthane, le borate étant responsable de la bonne solubilité du lanthane. On a constaté que les verres formés étaient stables à partir d'un rapport La₂O₃ : B₂O₃ inférieur ou égal à 3,0. Le domaine préféré selon l'invention commence à partir d'un rapport La₂O₃ : B₂O₃ voisin de 2,6. Des rapports plus faibles sont certes
10 intéressants du point de vue de la stabilité à la cristallisation, mais nécessiteraient des teneurs absolues en borate nettement plus importantes, ce qui interdirait l'introduction de quantités suffisantes de composants ayant un indice de réfraction élevé et ne favorisant pas la cristallisation, pour l'obtention de l'indice de réfraction recherché.

15 Pour l'obtention de la position optique recherchée, le verre selon l'invention contient au moins 34 % en poids, de préférence au moins 37 % en poids, en particulier au moins 39 % en poids et idéalement au moins 40 % en poids de La₂O₃. La teneur en La₂O₃ est au plus égale à 50 % en poids, de préférence au plus égale à 47 % en poids, en particulier au plus égale à 45 %
20 en poids et idéalement au plus égale à 44 % en poids.

Conformément à la présente invention, la teneur en B₂O₃ est au moins égale à 13 % en poids, de préférence au moins égale à 15 % en poids, en particulier au moins égale à 16 % en poids et idéalement au moins égale à 17 % en poids. Le verre selon l'invention contient au plus 19,5 % en poids, de
25 préférence au plus 19 % en poids de B₂O₃.

Les verres selon l'invention ont une teneur en SiO₂ qui ne dépasse pas 8 % en poids, ce qui permet l'utilisation d'oxyde de lanthane en une quantité allant jusqu'à 50 % en poids. Ainsi, l'obtention d'un indice de réfraction élevé ne nécessite pas l'addition de composants à indice de réfraction élevé
30 susceptibles de diminuer la résistance à la cristallisation.

Le verre selon l'invention ne contient que de faibles proportions de SiO₂ (agent vitrifiable), à savoir au plus 8 % en poids, de préférence au plus 7,5 % en poids, en particulier au plus 7 % en poids et idéalement au plus 6 % en poids. Le verre selon l'invention contient toutefois toujours une faible

quantité de SiO_2 qui est au moins égale à 1 % en poids, de préférence au moins égale à 3 % en poids et en particulier au moins égale à 4 % en poids. Cette faible teneur en SiO_2 , tout en augmentant la résistance mécanique du matériau, améliore l'aptitude à la mise en œuvre du verre. On peut obtenir ainsi une
 5 bonne résistance à l'abrasion et une résistance chimique élevée, proportionnelles aux quantités utilisées. La quantité de SiO_2 ajoutée ne doit toutefois pas dépasser la limite supérieure indiquée ci-dessus, car la solubilité du lanthane dans la matrice s'en trouverait alors réduite. Ceci aboutirait alors à des verres peu résistant à la cristallisation ou, lorsque la teneur en La_2O_3 est
 10 réduite au profit de l'augmentation de la quantité de SiO_2 , à des indices de réfraction réduits et à un déplacement de la position optique.

Le composant optique le plus important des verres de la présente invention, à savoir le composant essentiel pour l'obtention de la position optique souhaitée qui se caractérise par un indice de réfraction élevé et par un
 15 faible nombre d'Abbe, est Nb_2O_5 . Le Nb_2O_5 stabilise en outre la matrice lanthane-borate du verre contenant du silicate. Ce composant est présent dans le verre en une quantité au moins égale à 6 % en poids, de préférence au moins égale à 8 % en poids, en particulier au moins égale à 9 % en poids et idéalement au moins égale à 10 % en poids. La proportion de ce composant
 20 dans le verre selon l'invention est au plus égale à 14,5 % en poids, de préférence au plus égale à 14 % en poids et en particulier au plus égale à 13 % en poids. L'augmentation de cette teneur à une valeur supérieure à 14,5 % entraînerait un coût du mélange trop important. Par ailleurs, il n'est pas nécessaire de stabiliser le verre davantage car il s'agit d'un verre court. Une
 25 réduction de cette teneur à des valeurs inférieures à 6 % réduirait la résistance à la cristallisation jusqu'à un point qui rendrait très difficile l'obtention d'un verre.

Le verre selon l'invention est ce que l'on appelle un verre « court », ce terme signifiant que la viscosité du verre à l'état fondu diminue ou augmente
 30 rapidement avec la température. Cette propriété du verre selon l'invention est obtenue grâce à la combinaison d'une quantité déterminée de TiO_2 et d'une quantité déterminée d'un ou de plusieurs oxydes de métaux alcalins.

La quantité de TiO_2 dans le verre selon l'invention est au plus égale à 15 % en poids, de préférence au plus égale à 13 % en poids, en particulier au

plus égale à 12 % en poids et idéalement au plus égale à 11 % en poids. Une augmentation de la teneur en TiO_2 au delà de 15 % en poids aboutirait à un profile viscosité-température extrême indésirable, c'est-à-dire que le verre deviendrait si court qu'une mise en œuvre dans des conditions usuelles serait très difficile. Par ailleurs, une teneur si élevée en TiO_2 augmenterait de manière indésirable la tendance à la cristallisation du verre. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le TiO_2 peut être remplacé partiellement par du ZrO_2 (0 – 11 % en poids, de préférence 1 – 9 % en poids, en particulier 2 – 9 % en poids et idéalement 3 - 8 % en poids). Des teneurs en TiO_2 supérieures à 15 % en poids se traduisent en outre par un nombre d'Abbe trop faible, c'est-à-dire par une dispersion trop élevée pour les utilisations envisagées. Le verre contient au moins 4 % en poids, de préférence au moins 6 % en poids, en particulier au moins 7 % en poids et idéalement au moins 8 % en poids de ce composant. Une réduction de la teneur en TiO_2 à des valeurs inférieures à 4 % en poids ne suffiraient pas pour l'obtention d'un verre suffisamment « court » et le nombre d'Abbe serait trop élevé.

Le verre selon la présente invention contient en outre des oxydes de métaux alcalino-terreux. L'utilisation d'oxydes de métaux alcalino-terreux en combinaison avec le dioxyde de titane permet de modifier le profile viscosité-température. On peut utiliser chaque oxyde de métal alcalino-terreux seul ou en combinaison avec un ou plusieurs autres. La somme des oxydes de métaux alcalino-terreux ne doit toutefois pas dépasser 10 % en poids, de préférence 9 % en poids. Les verres de la présente invention contiennent au moins 1 % en poids, de préférence au moins 2 % en poids d'au moins un oxyde de métal alcalino-terreux.

Etant donné que ces composants aussi peuvent avoir une influence sur la position optique du verre, MgO et CaO , qui sont des composants à faible indice de réfraction, ne doivent pas être présents en une quantité supérieure à 6 % en poids chacun, de préférence 4 % en poids chacun. Dans un mode de réalisation préféré de la présente invention, les verres sont par conséquent essentiellement exempts de ces composants. On préfère utiliser dans les verres selon l'invention des composants ayant un indice de réfraction plus élevé, tels que BaO et/ou ZnO en tant qu'oxydes de métaux alcalino-terreux. La teneur en BaO du verre selon l'invention est au plus égale à 6 % en poids, de préférence

au plus égale à 4 % en poids et en particulier au plus égale à 3 % en poids. Le verre selon l'invention contient de préférence au moins 1 % en poids de BaO. La teneur en ZnO du verre selon l'invention est de préférence au plus égale à 9 % en poids, de préférence au plus égale à 7 % en poids et en particulier au plus égale à 6 % en poids, mais de préférence au moins égale à 1 % en poids. On a trouvé que ZnO semble jouer en particulier le rôle d'inhibiteur de la cristallisation. L'addition d'au moins un de ces oxydes de métaux alcalino-terreux est de ce fait particulièrement préférée.

Le verre selon l'invention peut contenir en outre des oxydes de métaux alcalins qui, aux quantités maximales autorisées, ne stabilisent toutefois pas le verre. Un dosage plus important entraînerait une réduction trop importante de l'indice de réfraction. La présence d'oxydes de métaux alcalins peut toutefois être nécessaire lorsqu'on souhaite préparer des verres ayant une certaine capacité d'échange d'ions ou lorsqu'on souhaite modifier légèrement le profil viscosité-température au profit d'un formage à chaud flexible proche de la forme définitive.

Les verres selon l'invention peuvent donc contenir, en plus des composants préférés indiqués ci-dessus, au total au plus 10 % en poids, de préférence moins de 8 % en poids, d'oxydes de métaux alcalins (Na_2O , Li_2O , K_2O et/ou Cs_2O).

Les verres selon l'invention peuvent contenir en outre des agents d'affinage usuels qui n'englobent de préférence pas de composés d'arsenic. Les verres peuvent contenir en particulier les agents d'affinage suivants, utilisés seuls ou en mélange (en % en poids) :

Sb_2O_3	0 – 1 et/ou
SnO	0 – 1
NaCl	0 – 1
SO_4^{2-}	0 – 1
F^-	0 – 1

Selon un mode de réalisation préféré, les verres selon l'invention sont en outre essentiellement exempts d'arsenic ou de composés d'arsenic.

Les verres selon l'invention ayant, du point de vue de la dispersion, une position optique modérée, présentent une résistance à la cristallisation

suffisante même en cas d'utilisation de silicates (au plus 8 %) sans ajout de métaux alcalins. On suppose que cette stabilité est due au fait qu'il s'agit de verres « courts ». On peut également se passer de l'addition de composants coûteux (ou toxiques) tels que Ta_2O_5 , WO_3 et/ou d'oxyde de thorium et la stabilisation des verres selon l'invention peut être obtenue grâce aux oxydes de métaux alcalino-terreux qui sont des composés bon marché et ne présentent pas de risques écologiques. Les verres selon l'invention ne contiennent par conséquent de préférence pas de Ta_2O_5 , de WO_3 et/ou d'oxyde de thorium.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation des verres selon l'invention dans des domaines de l'imagerie, de la projection, de la télécommunication, de la télécommunication optique et/ou de la technologie laser.

La présente invention a en outre pour objet des éléments optiques comprenant du verre selon l'invention. Il peut s'agir en particulier de lentilles et de prismes. Le terme « éléments optiques » englobe également les pièces dites compactes.

Exemples

On prépare les verres selon l'invention de la manière suivante :

Les matières premières des oxydes, de préférence des carbonates, nitrates et/ou fluorures sont pesées, on y ajoute un ou plusieurs agents d'affinage tels que Sb_2O_3 , puis on mélange soigneusement. On fait fondre le mélange à une température d'environ 1300 °C dans une installation de fusion continue, on affine (1350 °C) et on homogénéise. On coule le verre à une température d'environ 1220 °C et on lui confère la forme souhaitée.

Exemple de fusion pour 100 kg de verre (Tableau 1)

oxyde	% en poids	matière première	pesée (kg)
SiO ₂	3,0	SiO ₂	3,00
B ₂ O ₃	20,0	H ₃ BO ₃	35,53
La ₂ O ₃	46,7	La ₂ O ₃	46,70
ZnO	6,0	ZnO	6,00
BaO	0,2	Ba(NO ₃) ₂	0,34
BaO	3,8	BaCO ₃	4,89
TiO ₂	8,0	TiO ₂	8,00
Nb ₂ O ₃	12,0	Nb ₂ O ₃	12,00
Sb ₂ O ₃	0,3	Sb ₂ O ₃	0,30
total	100,0		116,76

5 Les propriétés du verre ainsi obtenu sont rassemblées dans le Tableau 2, exemple 3.

Le Tableau 2 rassemble les exemples 1 à 7, ainsi que les propriétés optiques des verres.

10 Les verres selon l'invention des exemples 1 à 7 (Tableau 2) présentent une résistance à la cristallisation et un profile viscosité-température qui permettent le traitement thermique ultérieur de ces verres (par exemple par pressage ou repressage).

15 Dans l'exemple comparatif 1, dont la composition n'est pas incluse dans le domaine de composition des verres selon l'invention, la position optique n'est obtenue que grâce à l'ajout d'une quantité considérable de Nb₂O₅.

Tableau 2 Exemples de fusion (en % en poids)

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple comparatif 1
	17181	17182	17183	17184	17185	17187	16250	15988
SiO ₂	4,0	8,0	3,0	5,0	6,0	4,0	6,0	3,0
B ₂ O ₃	16,0	20,0	20,0	19,0	15,0	19,0	18,0	21,0
La ₂ O ₃	41,0	37,0	47,0	45,0	39,0	44,0	41,0	50,0
Na ₂ O				3,0	2,0			
MgO		2,0			2,0	4,0		
CaO	2,0				2,0	4,0		
BaO		4,0	4,0	2,0	4,0		2,0	
ZnO	7,0		6,0	6,0	4,0	1,0	5,0	
TiO ₂	13,0	6,0	8,0	10,0	8,0	9,0	9,0	4,0
ZrO ₂	7,0	9,0		2,0	6,0	5,0	6,0	5,0
Nb ₂ O ₅	10,0	14,0	12,0	8,0	12,0	10,0	13,0	17,0
Sb ₂ O ₃	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Somme	100,3	100,3	100,3	100,3	100,3	100,3	100,3	100,3
n _d	1,9448	1,9064	1,8908	1,8583	1,8772	1,8774	1,9144	1,9054
v _d	29,25	30,27	32,92	33,04	32,75	33,62	31,61	33,07
P _{g,F}	0,6008	0,5845	0,5907	0,5905	0,5916	0,5882	0,5937	0,5888
ΔP _{g,F} (10 ⁻⁴)	62	42	23	23	29	9	31	6
p (g/cm ³)	4,54	4,18	4,56	4,32	4,38	4,31	4,49	4,58
α ₂₀₋₃₀₀ (10 ⁻⁶ * K ⁻¹)	7,6	7,0	7,7	8,4	8,5	8,2	7,2	7,2
Tg (°C)	640	660	636	591	616	650	645	660

REVENDICATIONS

1. Verre optique exempt de plomb ayant un indice de réfraction n_d compris entre 1,84 et 1,96 et un nombre d'Abbe v_d compris entre 27 et 36, caractérisé par le fait qu'il a la composition suivante (en % en poids sur la base des oxydes) :

	SiO ₂	1 – 8
	B ₂ O ₃	13 – 19,5
	La ₂ O ₃	34 – 50
10	MgO	0 – 6
	CaO	0 – 6
	BaO	0 – 6
	ZnO	0 – 9
	Σ MO (MgO, CaO, BaO, ZnO)	1 – 10
15	TiO ₂	4 – 15
	ZrO ₂	0 – 11
	Nb ₂ O ₅	6 – 14,5

2. Verre optique exempt de plomb selon la revendication 1, ayant un indice de réfraction n_d compris entre 1,85 et 1,95 et un nombre d'Abbe v_d compris entre 28 et 35, caractérisé par le fait qu'il a la composition suivante (en % en poids sur la base des oxydes) :

	SiO ₂	3 – 7,5
	B ₂ O ₃	15 – 19,5
25	La ₂ O ₃	37 – 47
	MgO	0 – 4
	CaO	0 – 4
	BaO	0 – 4
	ZnO	0 – 7
30	Σ MO (MgO, CaO, BaO, ZnO)	2 – 10
	TiO ₂	6 – 13
	ZrO ₂	1 – 9
	Nb ₂ O ₅	8 – 14

3. Verre optique exempt de plomb selon la revendication 1 ou 2, ayant un indice de réfraction n_d compris entre 1,86 et 1,94 et un nombre d'Abbe v_d compris entre 28 et 34, caractérisé par le fait qu'il a la composition suivante (en % en poids sur la base des oxydes) :

5	SiO ₂	4 – 7
	B ₂ O ₃	16 – 19,5
	La ₂ O ₃	39 – 45
	MgO	0 – 4
	CaO	0 – 4
10	BaO	1 – 4
	ZnO	1 – 7
	Σ MO (MgO, CaO, BaO, ZnO)	2 – 9
	TiO ₂	7 – 12
	ZrO ₂	2 – 9
15	Nb ₂ O ₅	9 – 13

4. Verre optique exempt de plomb selon l'une des revendications 1 à 3, ayant un indice de réfraction n_d compris entre 1,88 et 1,93 et un nombre d'Abbe v_d compris entre 29 et 33, caractérisé par le fait qu'il a la composition suivante (en % en poids sur la base des oxydes) :

20	SiO ₂	4 – 6
	B ₂ O ₃	17 – 19
	La ₂ O ₃	40 – 44
	BaO	1 – 3
	ZnO	1 – 6
25	TiO ₂	7 – 11
	ZrO ₂	3 – 8
	Nb ₂ O ₅	10 – 13

30 5. Verre selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'il contient en outre au total au plus 10 % en poids d'un ou de plusieurs oxydes de métaux alcalins (Na₂O, Li₂O, K₂O, Cs₂O).

6. Verre selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'il contient en outre, en tant qu'agent d'affinage, un ou plusieurs des composants suivants (en % en poids) :

5	Sb_2O_3	0 – 1 et/ou
	SnO	0 – 1
	NaCl	0 – 1
	SO_4^{2-}	0 – 1
	F^-	0 - 1

10 7. Utilisation d'un verre selon l'une des revendications 1 à 6 dans le domaine de l'imagerie, de la projection, de la télécommunication, de la télécommunication optique et/ou de la technologie laser.

15 8. Élément optique comprenant un verre selon une des revendications 1 à 6.