



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 285 589 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 03 C 3/068

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 03 C / 333 991 8

(22) 30.10.89

(44) 19.12.90

(71) siehe (73)

(72) Watzke, Eckhart, Dipl.-Ing., DD; Kloss, Thomas, Dipl.-Math., DD; Kämpfer, Andrea, DD; Galant, Vladimir E., Dr., SU; Petrovskij, Gurij T., Prof. Dr. habil., SU; Urusovskaja, Ljudmila N., Dr., SU

(73) VEB JENAer GLASWERK, Jena, 6900, DD; Staatliches Optisches Institut (GOI) S. I. Vavilov, 199034, Lenin-grad, SU

(54) Optisches Lanthanschwerflintglas im Bereich der optischen Lage $n(e) = 1,795$ bis $1,825$ und $v(e) = 40$ bis 41 mit verbesserter Homogenität und Transmission und geringer Fluoreszenz

(55) optisches Glas; Lanthanschwerflintglas; Lanthanboratglas; Homogenität; Transmission; Fluoreszenz; Fotoobjektive; Linsen; optische Bauteile, kostengünstig, hochbrechend

(57) Die Erfindung betrifft kostengünstiges optisches Lanthanschwerflintglas, das vorrangig für den Einsatz als Linsen in Fotoobjektiven, aber auch für die Herstellung anderer optischer Bauteile geeignet ist. Erfindungsgemäß besitzt das Glas im Ansatz folgende Zusammensetzung:

La_2O_3	=	30,0–35,5 % Massegehalt
B_2O_3	=	23,0–25,0 % Massegehalt
Y_2O_3	=	6,5– 9,0 % Massegehalt
ZnO	=	5,0– 7,0 % Massegehalt
ZrO_2	=	5,0– 7,0 % Massegehalt
WO_3	=	3,5–12,0 % Massegehalt
Nb_2O_5	=	2,5– 7,0 % Massegehalt
SiO_2	=	2,0– 5,0 % Massegehalt
BaO	=	2,0– 4,5 % Massegehalt
TiO_2	=	0,1– 2,0 % Massegehalt
Al_2O_3	=	0,1– 2,0 % Massegehalt
Ta_2O_5	=	0 – 4,5 % Massegehalt

Patentansprüche:

1. Optisches Lanthanschwerflintglas im Bereich der optischen Lage $n_d = 1,795$ bis $1,825$ und $v_d = 40-41$ mit verbesserter Homogenität und Transmission und geringer Fluoreszenz, das zumindest Lanthanoxid, Boroxid, Yttriumoxid, Zinkoxid, Zirkonoxid und Nioboxid enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Glas im Ansatz folgende Zusammensetzung besitzt:

La_2O_3	=	30,0 – 35,5 % Massegehalt
B_2O_3	=	23,0 – 25,0 % Massegehalt
Y_2O_3	=	6,5 – 9,0 % Massegehalt
ZnO	=	5,0 – 7,0 % Massegehalt
ZrO_2	=	5,0 – 7,0 % Massegehalt
WO_3	=	3,5 – 12,0 % Massegehalt
Nb_2O_5	=	2,5 – 7,0 % Massegehalt
SiO_2	=	2,0 – 5,0 % Massegehalt
BaO	=	2,0 – 4,5 % Massegehalt
TiO_2	=	0,1 – 2,0 % Massegehalt
Al_2O_3	=	0,1 – 2,0 % Massegehalt
Ta_2O_5	=	0 – 4,5 % Massegehalt

2. Optisches Lanthanschwerflintglas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bei einer optischen Lage von n_d etwa $1,813$ und v_d etwa $40,4$ im Ansatz folgende Zusammensetzung besitzt:

La_2O_3	=	32,5 – 34,5 % Massegehalt
B_2O_3	=	23,0 – 24,0 % Massegehalt
Y_2O_3	=	7,0 – 8,5 % Massegehalt
ZnO	=	6,0 – 7,0 % Massegehalt
ZrO_2	=	5,0 – 6,5 % Massegehalt
WO_3	=	7,0 – 12,0 % Massegehalt
Nb_2O_5	=	4,5 – 7,0 % Massegehalt
SiO_2	=	2,0 – 4,0 % Massegehalt
BaO	=	3,0 – 5,0 % Massegehalt
TiO_2	=	0,1 – 0,9 % Massegehalt
Al_2O_3	=	0,1 – 1,5 % Massegehalt

3. Optisches Lanthanschwerflintglas nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung im Ansatz zusätzlich 0,01 bis 2,0 % Massegehalt Läuter- und Entfärbemittel wie z. B. As_2O_3 , Sb_2O_3 , Halogenide, Ammoniumverbindungen oder geeignete organische Verbindungen besitzt.

Hierzu 1 Seite Tabelle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft kostengünstiges optisches Lanthanschwerflintglas spezieller optischer Lage mit verbesserter Homogenität und Transmission und geringer Fluoreszenz, das vorrangig für den Einsatz als Linsen in Fotoobjektiven, aber auch für die Herstellung anderer optischer Bauteile geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Optisches Lanthanschwerflintglas mit Brechzahlen $n_d = 1,795$ bis $1,825$ und Abbezahlen $v_d = 40$ bis 41 ist bekannt und wurde aus dem System $\text{La}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ durch Zusätze von hochbrechenden Komponenten und zweiwertigen Zwischenoxiden abgeleitet. Nach der Patentliteratur, die dem Anmeldegegenstand am nächsten kommt, z. B. DE-OS 2652747, DE-OS 3138138, DE-OS 3102690 ist es möglich, diese Gläser kostengünstig, d. h. mit relativ geringen Gemeinkosten und relativ hoher Kristallisationsstabilität herzustellen. Diese und ähnliche Gläser besitzen jedoch nachteiligerweise auf Grund ihrer nicht optimalen Zusammensetzungen unzureichende Homogenität und Transmission.

Die leicht verdampfende Hauptkomponente B_2O_3 und die Nebenkompente Fluorid verursachen starke Schlierenbildung im Glas, wenn ihre Anteile zu groß sind bzw. die anderen Glasbestandteile wie z. B. die die Zähigkeit erhöhenden Bestandteile TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 und Al_2O_3 auf kleine Mengen der leicht flüchtigen Komponenten nicht optimal abgestimmt sind. Ähnliches gilt für die, die Transmission in diesen Gläsern am meisten vermindern den Glaskomponenten TiO_2 , WO_3 und Nb_2O_5 . Der bekannte kommerzielle Glastyp LaSF 3/808406 der optischen Lage $n_d = 1,813$ und $v_d = 40,4$ realisiert nach den Angaben des „Schott-Katalog 3111, Ergänzung IIX/84“ folgende für die Anwendung als Linse in Fotoobjektiven wichtigen Reintransmissionsgrade:

$T_{l, 360 \text{ nm}}$	ca. 0,28	} für 10 mm Schichtdicke
$T_{l, 400 \text{ nm}}$	ca. 0,89	
$T_{l, 436 \text{ nm}}$	ca. 0,95	

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind neue Glaszusammensetzungen zur Herstellung kostengünstiger, homogener, hochlichtdurchlässiger und geringfluoreszierender Lanthanschwerflintgläser definierter optischer Lage.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, mittels neuer Glaszusammensetzungen hochwertiges Lanthanschwerflintglas der optischen Lage $n_d = 1,795$ bis $1,825$ und $v_d = 40-41$ mit dem Schwerpunkt n_d etwa $1,813$ und v_d etwa $40,4$ herzustellen, daß die Voraussetzungen zur kostengünstigen Herstellung und gleichzeitig die Voraussetzung zur Herstellung von Glas mit verbesserter Homogenität und Transmission und geringer Fluoreszenz erfüllt.

Das Glas soll zusätzlich eine für diese optische Lage gute chemische Beständigkeit besitzen und keine umweltschädigenden Komponenten wie z. B. CdO , PbO oder Fluoride enthalten.

Das bedeutet, daß die Glaszusammensetzung als Voraussetzung zur Realisierung der Aufgabenstellung

- keine extrem teuren und nur wenig relativ teure Komponenten enthalten darf und trotzdem so kristallisationsstabil ist, daß es insgesamt großtechnisch kostengünstig und chemisch stabil hergestellt werden kann;
- einen minimalen Anteil der leichtverdampfenden Hauptkomponente B_2O_3 enthält, der mit den anderen Glasbildnern in jeder Hinsicht günstig abgestimmt sein muß;
- keine leichtverdampfenden Fluoride zur Substitution von O^{2-} enthält;
- keine zu großen Mengen der starke Eigenabsorption besitzenden Komponenten TiO_2 , WO_3 und Nb_2O_5 enthalten darf. Es ist besonders darauf zu achten, daß der TiO_2 -Anteil gering gehalten werden muß, da außer der besonders störenden Eigenabsorption eine zusätzlich besonders störende Transmissionsverringern durch Ilmenitbildung, $FeTiO_3$, entsteht. Da kostengünstig herzustellende Gläser auch den Einsatz von Rohstoffen üblicher optischer Qualität bedingen, ist im Glas immer so viel Fe_2O_3 als Verunreinigung vorhanden, daß die unerwünschte Ilmenitbildung möglich ist.
- das aus Platin- bzw. Platinlegierungen bestehende Schmelzaggregat nur ganz geringfügig angreifen darf, um die durch Platin im Glas verursachte Fluoreszenz zu minimieren.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Glas im Ansatz folgende Zusammensetzung besitzt:

La_2O_3	=	30,0 – 35,5 % Massegehalt
B_2O_3	=	23,0 – 25,0 % Massegehalt
Y_2O_3	=	6,5 – 9,0 % Massegehalt
ZnO	=	5,0 – 7,0 % Massegehalt
ZrO_2	=	5,0 – 7,0 % Massegehalt
WO_3	=	3,5 – 12,0 % Massegehalt
Nb_2O_5	=	2,5 – 7,0 % Massegehalt
SiO_2	=	2,0 – 5,0 % Massegehalt
BaO	=	2,0 – 4,5 % Massegehalt
TiO_2	=	0,1 – 2,0 % Massegehalt
Al_2O_3	=	0,1 – 2,0 % Massegehalt
Ta_2O_5	=	0 – 4,5 % Massegehalt

Es ist günstig, der Glaszusammensetzung 0,01 bis 2,0 % Massegehalt bekannter Läuter- und Entfärbemittel wie z. B. As_2O_3 , Sb_2O_3 , Halogenide, Ammoniumverbindungen oder geeignete organische Verbindungen zuzusetzen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, kostengünstiges Lanthanschwerflintglas ohne Fluoridgehalt mit einer minimalen Menge B_2O_3 zu erschmelzen, so daß die durch Verdampfung verursachte Schlierenbildung stark reduziert wird. Der vorteilhafte B_2O_3 -Gehalt liegt zwischen 23,0 und 25,0 % Massegehalt, wenn die Viskosität der Glasschmelze gleichzeitig durch ausgewogene Zusätze von ZrO_2 mit SiO_2 und TiO_2 mit Al_2O_3 in kleinsten Mengen stabilisiert wird. Beträgt der Anteil an B_2O_3 unter diesen Bedingungen weniger als 23,0 % Massegehalt, so verringert sich die gute Kristallisationsbeständigkeit, liegt der Anteil von B_2O_3 über 25,0 % Massegehalt, setzt sofort stark vermehrte Schlierenbildung und Platinkorrosion ein. Experimentell wurde u. a. ermittelt, daß von einem erfindungsgemäßen Glas mit einem B_2O_3 -Anteil von 24,0 % Massegehalt ausgehend, die Änderung des B_2O_3 -Anteils um +3 % Massegehalt zur sprunghaftigen Verschlechterung der Schlierigkeit bzw. der nichtvertretbaren Verringerung der Kristallisationsstabilität führte.

Die Demonstrationsgläser mit 24 ± 3 % Massegehalt B_2O_3 wurden u. a. auf ihre Schlierenhaltigkeit untersucht und in Schlierengruppen gemäß „Druckschrift 0142 1. Teil des VEB JENA“ GLASWERK“ eingeordnet. Für das Glas mit 27 % Massegehalt B_2O_3 wurde auf Grund der großen Schlierigkeit nur Gußglas-Qualität (Schlierengruppe G) ermittelt. Das Glas mit

21% Massegehalt B_2O_3 realisierte dagegen die wesentlich höhere Homogenität, ausgewiesen als Plattenglasqualität (Schlierengruppe S), besitzt jedoch wesentlich verringerte Kristallisationsstabilität. Das erfindungsgemäße Glas mit $24 \pm 1\%$ Massegehalt B_2O_3 besitzt dagegen gleichzeitig gute Homogenität und Kristallisationsstabilität.

Es wurde weiterhin festgestellt, daß man ein ähnlich schlierenarmes Glas wie das erfindungsgemäße auch ohne die definierten kleinen Zusätze von Al_2O_3 und SiO_2 bzw. die definierten Zusätze von ZrO_2 herstellen kann, wenn man relativ große Mengen von TiO_2 in das Glas einführt. So ein Vergleichsglas besitzt jedoch den erheblichen Nachteil geringster Transmission, so daß es z.B. für den Einsatz in Spezialoptiken mit kurzwelligen Arbeitswellenlängen unbrauchbar ist.

Überraschenderweise wurde weiterhin gefunden, daß man durch Einführen ausgewogener Anteile der transmissionsmindernden Komponenten TiO_2 , WO_3 und Nb_2O_5 – auf deren Verwendung aus anderen Gründen zum Erreichen des erfindungsgemäßen Zieles nicht zu verzichten ist, – ein Glas mit verbesserten Transmissionseigenschaften erschmolzen werden kann. Bei Verwendung von geringen Anteilen des färbenden TiO_2 (bis 2,0% Massegehalt), definierter Anteile von WO_3 und Nb_2O_5 (bis 12,0% bzw. 7% Massegehalt) ist es möglich, mit Rohstoffen in üblicher optischer Qualität (Fe_2O_3 -Gehalt etwa 5–10ppm) folgende verbesserte Transmissionseigenschaften zu erreichen:

$T_{1,360\text{ nm}}$	etwa 0,34 bis etwa 0,48	} für 10 mm Schichtdicke
$T_{1,400\text{ nm}}$	etwa 0,91 bis etwa 0,98	
$T_{1,436\text{ nm}}$	etwa 0,98 bis etwa 0,995	

Es wurde weiterhin überraschenderweise gefunden, daß in diesem System kleine Mengen von TiO_2 – bei Einhaltung definierter Gehalte der Komponenten WO_3 , SiO_2 und Al_2O_3 – die Kristallisationsneigung des Glases sprunghaft verringern.

Außerdem sind Zusätze von Ta_2O_5 für die Verbesserung der Eigenschaften Kristallisationsbeständigkeit und chemische Beständigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Brechzahl und nur relativ geringer Erniedrigung der Abbezahl günstig. Die Verwendung von Ta_2O_5 sollte sich aber auf nur geringe Mengen beschränken, da sonst die Gemeinkosten zu stark erhöht werden.

Der oben beschriebene Zusammensetzungsbereich der erfindungsgemäßen Gläser ermöglicht es zusätzlich, die Fluoreszenz, die integral und spektral relativ zum schwach fluoreszierenden Referenzglas BK 7 bestimmt worden ist und vorrangig durch Platinauflösung beeinflusst wird, auf ein geringes Niveau zu reduzieren. Für die integrale Fluoreszenz konnten Werte von I_{90} etwa 0,5 bis 1,3 erreicht werden, die für Gläser dieser optischen Lage überraschend niedrig sind. Die geringe Platinauflösung der erfindungsgemäßen Gläser verursacht außerdem eine Verringerung der von ionogenem Platin im Glas verursachten Absorption im kurzwelligen Spektralbereich.

Es wurde weiterhin gefunden, daß alle oben beschriebenen positiven Wirkungen der Glaszusammensetzungen zum Realisieren der optischen Lage n_d etwa 1,813 und v_d etwa 40,4 am besten mit folgendem eingegrenzten Zusammensetzungsbereich zu erzielen sind:

La_2O_3	= 32,5 – 34,5 % Massegehalt
B_2O_3	= 23,0 – 24,0 % Massegehalt
Y_2O_3	= 7,0 – 8,5 % Massegehalt
ZnO	= 6,0 – 7,0 % Massegehalt
ZrO_2	= 5,0 – 6,5 % Massegehalt
WO_3	= 7,0 – 12,0 % Massegehalt
Nb_2O_5	= 4,5 – 7,0 % Massegehalt
SiO_2	= 2,0 – 4,0 % Massegehalt
BaO	= 3,0 – 5,0 % Massegehalt
TiO_2	= 0,1 – 0,9 % Massegehalt
Al_2O_3	= 0,1 – 1,5 % Massegehalt

Ausführungsbeispiele

In Tabelle 1 sind Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Gläser wiedergegeben. Die Glaszusammensetzungen in % Massegehalt beziehen sich aus dem Ansatz, d.h. die Glassynthesen. Die oxidischen Glaskomponenten wurden in herkömmlicher Weise wie folgt in das Gemenge eingeführt:

Ausführungsbeispiel 10

	Reintransmissionsgrade für 10 mm Schichtdicke
La_2O_3 als La_2O_3	$T_{1,360\text{ nm}} = 0,37$
B_2O_3 als H_3BO_3	$T_{1,400\text{ nm}} = 0,92$
Y_2O_3 als Y_2O_3	$T_{1,436\text{ nm}} = 0,98$
ZnO als ZnO	Fe_2O_3 -Gehalt: etwa 8 ppm
ZrO_2 als ZrO_2	
WO_3 als WO_3	
Nb_2O_5 als Nb_2O_5	
SiO_2 als SiO_2	
BaO als $BaCO_3$	
TiO_2 als TiO_2	
Al_2O_3 als $Al(OH)_3$	

Die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen werden gut gemischt, bei etwa 1200–1300°C im Platintiegel geschmolzen, homogenisiert und bis auf etwa 900°C abgerührt, in Eisenformen gegossen und abschließend entspannt.

Abbildung 1 zeigt die spektrale Fluoreszenz (I_{rel} , relative Intensität zum Referenzglas BK7) eines erfindungsgemäßen Glases bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 365\text{ nm}$.

Tabelle 1

Ausführungsbeispiele der erfindungsgemäßen Gläser

Bezeichnung	1	2	3	4	5	6
Glaszusammensetzungen in % Massegehalt						
La ₂ O ₃	33,6	35,3	31,7	32,6	30,5	31,1
B ₂ O ₃	23,8	23,8	24,7	23,8	23,9	24,2
Y ₂ O ₃	7,6	7,6	7,9	6,6	7,6	7,8
ZnO	6,1	6,1	6,4	6,1	6,0	6,2
ZrO ₂	5,6	5,6	5,8	5,6	5,5	5,7
WO ₃	8,0	8,0	8,3	8,0	7,9	8,2
Nb ₂ O ₅	3,8	3,8	3,9	3,8	4,1	3,9
SiO ₂	3,6	3,6	4,8	4,6	4,9	4,7
BaO	4,1	4,1	4,3	4,1	4,2	4,2
TiO ₂	1,9	1,9	2,0	1,9	1,7	1,9
Al ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
Ta ₂ O ₅	1,8	0,1	0,1	2,8	3,5	2,0
n _e	1,821	1,820	1,805	1,799	1,801	1,803
v _e	40,3	40,6	41,0	40,9	40,3	40,6
Bezeichnung	7	8	9	10	11	
La ₂ O ₃	33,5	33,2	33,5	33,1	32,6	
B ₂ O ₃	23,8	23,4	23,9	23,3	23,8	
Y ₂ O ₃	7,6	7,4	7,6	7,3	8,2	
ZnO	6,4	6,3	6,5	6,3	6,0	
ZrO ₂	6,0	5,9	6,0	5,8	6,1	
WO ₃	7,8	9,6	7,8	10,6	4,5	
Nb ₂ O ₅	5,8	5,7	5,8	5,6	4,9	
SiO ₂	3,1	2,8	3,5	2,8	3,4	
BaO	4,1	4,2	4,2	4,2	4,3	
TiO ₂	1,1	0,5	0,9	0,3	1,9	
Al ₂ O ₃	0,5	0,7	0,3	0,7	0,2	
Ta ₂ O ₅	–	–	–	–	4,0	
Br	–	0,3	–	–	–	
As ₂ O ₃	–	–	–	–	0,1	
NH ₄ NO ₃	0,3	–	–	–	–	
n _e	1,813	1,813	1,809	1,813	1,813	
v _e	40,4	40,4	40,5	40,4	40,9	

ABBILDUNG 1
SPEKTRALE FLUORESCENZ EINES ERFINDUNGS-
GEMASSEN GLASES

