



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

155 424

Int.Cl.³ 3(51) C 03 C 3/08
C 03 C 3/10

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 03 C/ 226 203
(31) P2952705.7

(22) 17.12.80
(32) 29.12.79

(44) 09.06.82
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) FAULSTICH, MARGA;GEILER, VOLKMAR;DE;
(73) SPEZIAL GLAS GMBH MAINZ;DE;
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN, 1020 BERLIN, WALLSTR. 23/24

(54) OPTISCHES GLAS MIT DER OPTISCHEN LAGE $n_D = 1,63 \pm (1,5 \times 10^{-2})$, $v_D = 59,5 \pm 1,0$, mit HOHER CHEMISCHER
BESTAENDIGKEIT UND GERINGER KRISTALLISATIONSNEIGUNG

(57) Die Erfindung betrifft ein optisches Glas, insbesondere der optischen Lage $n_D = 1,630 \pm (1,5 \cdot 10^{-2})$, $v_D = 59,5 \pm 1,0$.
Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Glases der
angegebenen optischen Lage mit guter chemischer Bestaendigkeit und geringer Kristallisationsneigung. Erfindungsgemaeß
hat das Glas die folgende Zusammensetzung in Gewichtsprozent: SiO₂ 23 - 27, B₂O₃ 24 - 30, SrO 18 -
31, La₂O₃ 10 - 16, Al₂O₃ 2 - 4, BaO 0 - 10, CaO 0 - 5, ZnO 0 - 6, Y₂O₃ 0 - 5,
ZrO₂ 0 - 2, Li₂O, Na₂O, K₂O 0 - 1,5, As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ 0 - 1, F und/oder Cl
0 - 1, wobei die Summe der Glasbildner SiO₂ + B₂O₃ 50 - 53, das Gewichtsverhaeltnis SiO₂ :
B₂O₃ 0,8 - 1,0 (Molverhaeltnis 1,0 - 1,1), und die Summen SrO + BaO 26 - 31, ZnO + La₂O₃ 12 -
17 betragen.

22 62 03 -1-

Berlin, den 1. 4. 1981

58 382/18

Optisches Glas

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Glas der optischen Lage

$$n_D = 1,630 \pm (1,5 \cdot 10^{-2}), \quad v_D = 59,5 \pm 1,0.$$

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Gläser dieser optischen Lage sind bekannt (s. z. B. DE-PS 14 21 877). Sie alle haben jedoch einen hohen BaO-Anteil und infolgedessen eine sehr geringe chemische Beständigkeit.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Glas der vorstehend angegebenen optischen Lage, das eine gute chemische Beständigkeit und gleichzeitig so geringe Kristallisationsneigung besitzt, daß es im diskontinuierlichen Tiegelschmelzverfahren und im kontinuierlichen Wannenschmelzverfahren zu Tropfen, Preßlingen, Barren und Blockglas jeder gewünschten Form gefertigt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine geeignete Zusammensetzung aufzufinden, die ein Glas mit den gewünschten Eigenschaften ergibt.

Erfindungsgemäß besteht das Glas aus (in Gewichtsprozent):

SiO ₂	23 - 27
B ₂ O ₃	24 - 30
SrO	18 - 31
La ₂ O ₃	10 - 16
Al ₂ O ₃	2 - 4
BaO	0 - 10
CaO	0 - 5
ZnO	0 - 6
Y ₂ O ₃	0 - 5
ZrO ₂	0 - 2
Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O	0 - 1,5
As ₂ O ₃ und/oder Sb ₂ O ₃	0 - 1
F und/oder Cl	0 - 1
wobei die Summe der Glasbildner	
SiO ₂ + B ₂ O ₃	50 - 53
das Gewichtsverhältnis	
SiO ₂ : B ₂ O ₃	0,8 - 1,0 (Molverhältnis 1,0 - 1,1)
und die Summen	
SrO + BaO	26 - 31
ZnO + La ₂ O ₃	12 - 17 betragen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1 (s. Beispiel 5 der Tabelle)

Nachstehend wird eine beispielhafte Zusammensetzung gemäß der Erfindung beschrieben.

Zusammensetzung (in Gew.-%):

SiO ₂	24,12
B ₂ O ₃	27,45
CaO	3,92
SrO	18,77
BaO	7,89
ZnO	2,94
La ₂ O ₃	11,18
Al ₂ O ₃	2,55
ZrO ₂	0,98
As ₂ O ₃	0,20
 n _D =	 1,6252
v _D =	59,5

Dieses Glas hat folgende Eigenschaften:

Ausdehnungskoeffizient $\alpha \cdot 10^7 / ^\circ\text{C}$ zwischen 20 bis 300 $^\circ\text{C}$	71
Transformationstemperatur T _g ($^\circ\text{C}$)	642
Erweichungstemperatur EW ($^\circ\text{C}$) bei $10^{7,65}$ dPa.s	739
spezifisches Gewicht s	3,328
Säureklasse f-Klasse (Abtrag von 0,1 μ in Min. in Standardacetat p _H = 4,5)	5b
Fleckenklasse Fl-Klasse	6
(zerstörte Schichtdicke nach 1 Std. in einer Lösung p _H = 5,6)	4
Klimawechselbeständigkeit	(0,16 μ)
	3

Die chemische Beständigkeit (Prüfung erfolgte nach den üblichen Säurebeständigkeits-, Flechenanfälligkeits- und Klimawechselbeständigkeitstests, die z. B. im Schott Taschen-katalog Nr. 3050 von 1972 beschrieben sind) ist um 1 Klasse besser als die der auf dem Markt bekannten Gläser dieser optischen Lage.

Der Kristallisationstest (O. H. GRAUER und E. H. HAMILTON: Improved Apparatus for Determination of Liquidus Temperatures and Rates of Crystal Growth in Glasses; J. Research Natl. Bur. Standards, 44 (5), 495 bis 502 [1950], RP 2096) zeigt nach einer 60-Minuten-Temperung im Gradientenofen im Glas keine Entglasung, an der Oberfläche geringe Oberflächenkristalle bei 915 °C (entspricht $1,4 \cdot 10^3$ dPa.s) mit einer Kristallisationsgeschwindigkeit von 0,1 μ /min.

Ausführungsbeispiel 2 (s. Beispiel 8 der Tabelle)

Zusammensetzung in Gew.-%

SiO ²	24,16
B ₂ O ₃	27,49
Na ₂ O	1,12
SrO	19,24
BaO	9,06
Al ₂ O ₃	2,62
La ₂ O ₃	14,90
ZrO ₂	1,00
F	0,68
n _D =	1,6200
v _D =	60,02
$\alpha \cdot 10^7 / ^\circ\text{C}$ (20 - 300 °C)	71
T _g (°C)	628
EW (°C)	730
s	3,363

f-Klasse		5 b
Abtrag von 0,1 μ in Min. in Stand. Acetat p _H 4,6		8,9
Fl-Klasse	3	
zerstörte Schicht- dicke in μ nach 1 Std. Lag. p _H 4,6	0,18	
KWB	3	

Der Kristallisationstest nach 60 Minuten zeigt im Glas keine Entglasung, an der Oberfläche geringe Entglasung bei 970 °C (entspricht 250 dPa.s), eine Kristallisationswachstumsgeschwindigkeit von 1,2 μ /min.

Weitere erfindungsgemäße Beispiele sowie als Vergleich drei hochbariumhaltige bekannte Gläser A, B, C sind in der Tabelle zusammengestellt:

Schmelzbeispiel (Beispiel 8, s. Tabelle)

<u>Oxide</u>		<u>Einwaage für 120 kg Glas</u>	
SiO ₂	24,16	Sipur	29,035 kg
B ₂ O ₃	27,49	H ₃ BO ₃	58,385 kg
BaO	9,06	Ba(NO ₃) ₂	18,536 kg
Na ₂ O	1,12	NaF	1,833 kg
Al ₂ O ₃	2,62	AlO(OH)	4,220 kg
La ₂ O ₃	14,90	La ₂ O ₃	17,933 kg
ZrO ₂	1,00	ZrO ₂	1,204 kg
SrO	19,24	Sr(NO ₃) ₂	47,602 kg
F	0,68		

Das gut gemischte Gemenge wird bei 1300 bis 1350 °C in einen 50-Ltr.-Pt-Tiegel eingelegt, anschließend auf 1370 °C aufgeheizt und etwa 5 Std. geläutert, bis es blasenfrei ist. Anschließend läßt man die Schmelze bei 1300 °C abstehen und bei ~1150 °C durch ein Auslaufrohr in gewünschte vorgewärmte Metallformen zu Barren einlaufen, oder man verpreßt die Schmelze zu Tropfen oder Preßlingen. In einer geeigneten Zac-Steinwanne kann die Zusammensetzung auch kontinuierlich geschmolzen und wunschgemäß in Barren, Tropfen und Preßlingen verarbeitet werden.

Oxide	5	6	7	8
SiO ₂	24,12	24,28	25,90	24,16
B ₂ O ₃	27,45	27,55	24,30	27,49
Li ₂ O	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	1,12
K ₂ O	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-
CaO	3,92	-	-	-
SrO	18,77	21,71	30,91	19,24
BaO	7,89	7,93	-	9,06
ZnO	2,94	-	-	-
Al ₂ O ₃	2,55	2,58	3,30	2,62
La ₂ O ₃	11,18	14,66	14,88	14,90
ZrO ₂	0,98	0,99	-	1,00
WO ₃	-	-	-	-
As ₂ O ₃	0,20	-	0,10	-
AlF ₃	-	-	-	-
(Cl')F ₂ -O	-	0,30	0,59	0,39
F	-	0,51	1,02	0,68

Oxide	A	B	C	1	2	3	4
nd	1,6204	1,6204	1,6194	1,62749	1,6266	1,6212	1,6206
vd	60,33	60,33	60,22	58,50	59,00	59,10	59,50
s	3,619	3,581	3,563	3,351	3,382	3,298	3,357
Säurefestig- keit							
Klasse f	5c	5b/c	5c	5b/c	5b	5b	5b
Abtrag in Min. bis 0,1 μ	4,1	5,4	1,5	5,2	9,8	7	10,8
Flecken- klasse Fl zerstörte Schicht- dicke in μ	5	4	4	4	4	4	3
in Lsg. I PH 4,6	12,0,18	-	-	-	-	-	-
in Lsg. II PH 5,6 nach 1 Std.	-	0,26	0,24	0,17	0,17	0,18	0,16
Klimavech- selbest. n. 30 Std. KJB	4	3	4	3	3	3	3
Streulicht in %	8,6	4,6	9,5	3,4	3,6	3,0	3,6

Oxide	5	6	7	8
nd	1,6252	1,6238	1,6210	1,6200
vd	59,50	59,50	60,00	60,00
s	3,328	3,377	3,390	3,363
Säurefe- stigkeit Klasse f	5b	5b	5b	5b
Abtrag in Min. bis 0,1 μ	6	9,8	7,3	8,9
Flecken- klasse Fl zerstörte Schicht- dicke in μ	3	4	4	3
in Lsg. I PH 4,6	-	-	-	-
in Lsg. II PH 5,6	0,16	0,17	0,24	0,18
nach 1 Std.				
Klimawech- selbest. n. 30 Std. KWB	3	3	3	3
Streulicht in %	3,4	3,4	4,5	3,9

Erfindungsanspruch

1. Optisches Glas mit der optischen Lage $n_D = 1,63 \pm (1,5 \cdot 10^{-2})$, $v_D = 59,5 \pm 1,0$ mit verbesserter chemischer Beständigkeit und geringer Kristallisationsneigung, gekennzeichnet dadurch, daß es besteht aus (in Gewichtsprozent):

SiO ₂	23 - 27
B ₂ O ₃	24 - 30
SrO	18 - 31
La ₂ O ₃	10 - 16
Al ₂ O ₃	2 - 4
BaO	0 - 10
CaO	0 - 5
ZnO	0 - 6
Y ₂ O ₃	0 - 5
ZrO ₂	0 - 2
Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O	0 - 1,5
As ₂ O ₃ und/oder Sb ₂ O ₃	0 - 1
F und/oder Cl	0 - 1
wobei die Summe der Glasbildner	
SiO ₂ + B ₂ O ₃	50 - 53
das Gewichtsverhältnis	
SiO ₂ : B ₂ O ₃	0,8 - 1,0 (Molverhältnis 1,0 - 1,1)
und die Summen	
SrO + BaO	26 - 31
ZnO + La ₂ O ₃	12 - 17 betragen.