

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02819875.1

[51] Int. Cl.

C03C 3/11 (2006.01)

C03C 4/04 (2006.01)

C03C 21/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100363287C

[22] 申请日 2002.9.13 [21] 申请号 02819875.1

[30] 优先权

[32] 2001.10.9 [33] US [31] 09/974,534

[86] 国际申请 PCT/US2002/029174 2002.9.13

[87] 国际公布 WO2003/031360 英 2003.4.17

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.8

[73] 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 M·D·哈雷斯 T·G·哈文斯

W·E·荷斯法尔 D·J·克科

[56] 参考文献

US5252524A 1993.10.12

US5059561A 1991.10.22

US4479819A 1984.10.30

US4190451A 1980.2.26

审查员 周 英

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

玻璃红外偏振器及其制造方法

[57] 摘要

玻璃偏振器以及该偏振器的制造方法，该偏振器由含有限量的 ZrO_2 和 TiO_2 的 $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ 玻璃制成，且具有的卤化银液相温度和金红石液相温度均不超过 $995^\circ C$ 。

1. 在红外光谱区域呈现优异偏振作用的玻璃偏振器，它含有选自 AgCl, AgBr 和 AgI 的卤化银颗粒，卤化银颗粒被拉长且定向排列，其中至少部分的拉长卤化银颗粒还原成具有长短径之比大于 2:1 的金属银，还原的银颗粒沉积在拉长卤化银颗粒内或表面上，所述玻璃是一种 $R_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 基体玻璃，含有 4-6 重量%的 ZrO_2 和大于 0.1 重量%小于 1 重量%的 TiO_2 ，具有卤化银液相温度和金红石液相温度，金红石液相温度等于或小于卤化银液相温度，其中，该基体玻璃的组成基本上为 6-20% R_2O ，14-23%的 B_2O_3 ，5-25%的 Al_2O_3 ，0-25%的 P_2O_5 ，20-65%的 SiO_2 ，0.15-0.3%的 Ag，0.004-0.02%的 CuO，0.1-0.25%的 Cl 和 0.1-0.2%的 Br，其中该 R_2O 包含 0.2-5% Li_2O ，0-9%的 Na_2O ，0-17%的 K_2O 和 0-6%的 Cs_2O 。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃偏振器，其特征在于，该玻璃含有 0.16-0.20 重量%的 Ag 和 0.4-0.6 重量%的 TiO_2 。

3. 如权利要求 1 所述的玻璃偏振器，其特征在于，以重量百分数计，该玻璃具有下列组成：

SiO_2	56.3	ZrO_2	4.7-5.0
B_2O_3	18.2	TiO_2	0.4-0.6
Al_2O_3	6.2	Ag	0.160-0.165
Na_2O	5.5	Cl	0.220-0.250
K_2O	5.7	Br	0.128-0.150
Li_2O	1.8	Cu	0.0070-0.010。

4. 如权利要求 1 所述的玻璃偏振器，其特征在于，所述玻璃偏振器为棒状或板状。

5. 如权利要求 4 所述的玻璃偏振器，其特征在于，所述棒状玻璃偏振器宽达 30.5 厘米。

6. 一种制造权利要求 1 所述的玻璃偏振器的方法，其特征在于，该方法包括：熔制以及成形出一种混合碱金属氧化物铝硼硅酸盐玻璃体，该玻璃体含有 4-6%的 ZrO_2 和大于 0.1 重量%小于 1 重量%的 TiO_2 的提高折射率的添加剂，且该玻璃基体的组成基本上为 6-20% R_2O ，14-23%的 B_2O_3 ，5-25%的 Al_2O_3 ，0-25%的 P_2O_5 ，20-65%的 SiO_2 ，0.15-0.3%的 Ag，0.004-0.02%的 CuO，0.1-0.25%

的 Cl 和 0.1-0.2% 的 Br, 其中该 R_2O 包含 0.2-5% Li_2O , 0-9% 的 Na_2O , 0-17% 的 K_2O 和 0-6% 的 Cs_2O ;

将该玻璃体加热, 并在受应力状态下将该玻璃体拉长, 使 AgX 颗粒拉长至长短径之比至少 5:1, 且按应力方向排列;

将拉长的玻璃体在温度高于 $250^{\circ}C$, 但不高于玻璃退火温度 $25^{\circ}C$ 的还原性气氛中进行处理, 时间长得足以使玻璃表面有厚度至少达 $10\mu m$ 的还原层, 其中至少部分的拉长卤化银颗粒还原成具有长短径之比大于 2:1 的金属银, 还原的银颗粒沉积在拉长卤化银颗粒内或表面上。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 该玻璃体含有 0.16-0.20 重量% 的 Ag 和 0.4-0.6 重量% 的 TiO_2 。

玻璃红外偏振器及其制造方法

发明背景

美国专利 US Pat. No. 4, 479, 819 描述了在红外光谱区域呈现优异偏振作用的玻璃器件的制作。这类偏振器件是由分散有卤化银颗粒的玻璃制成的。卤化银选自 AgCl、AgBr 和 AgI 这一组化合物。

所公开的方法包括四个基本步骤：

(1) 包含银与选自氯化物，溴化物与碘化物这组卤化物中至少一种的玻璃混合料熔制，将熔体成形为所需形状的玻璃体。

(2) 将玻璃体至少在玻璃应变点以上，但又不超过玻璃软化点之上 50℃ 的温度进行热处理，处理时间要足以在玻璃体内产生卤化银颗粒，该颗粒选自氯化物，溴化物与碘化物这组卤化物，其大小在 200-5000Å 之间；

(3) 将玻璃体在其退火温度以上，但又在玻璃粘度为 10^7 MPa (10^8 泊松) 的温度以下的温度，在受力状态下拉伸，使卤化银颗粒的长径比至少为 5:1，并按受力方向排列；然后

(4) 将经拉伸的玻璃体在高于 250℃，但又比玻璃退火温度高不到 25℃ 的还原性气氛中进行处理，处理时间要足以使表面有个厚度为 $10\mu\text{m}$ (0.0004")，最好 $50\mu\text{m}$ (0.002") 的还原层，其中至少部分拉长的卤化银颗粒还原成长径比 >2:1，并沉积在拉长颗粒之内或之上的金属银颗粒。

该专利所揭示的发明的主要目的在于制造的玻璃器件在红外光谱区域，尤其在 700-3000nm (7000-30,000Å) 区域，同时也在波长更长的区域内，如在 3-5 μm 区域内呈现优异的偏振作用。

光致变色性比例定义为平行于拉长方向辐射的吸光率与垂直于拉长方向辐射的吸光率之比例。吸收峰愈尖锐（即峰形又高又窄），该光致变色性比例愈大。颗粒较小时，呈现锐峰。

然而，颗粒不能太小。当颗粒小于 100Å 时，传导电子的平均自由程的限制会引起谱峰变宽。而且小颗粒要求更大的拉力才能达到必需的长径比。在拉伸过程中玻璃体破坏的可能性与玻璃体受应力的表面积成正比。因此对于很大体积的玻璃板或其它玻璃体上实际上可以施加的力有一定限制。通常，几个

MPa（几千 psi）的应力被认为是个实际限制。

基于上述-819 专利的一种市售玻璃已经开发成功。然而，由于其最初要求并不太高，采用的是用于配制眼科光学镜片用的玻璃。

该玻璃需要的折射率至少 1.523。为了达到该数值，要在玻璃组成中加入大量 ZrO_2 和 TiO_2 。选用于市售用途的该玻璃是含有 5% ZrO_2 和 2% TiO_2 的混合碱金属铝硼硅酸盐。后者对于眼科用途提供所需的折射率是必要的。

这种玻璃提供了优异性质，但遇到成形问题。这些问题是由于该玻璃两个不同的析晶即强晶相造成的。这些相为卤化银相（AgX）和金红石相（ TiO_2 ）。

这两个相具有不同液相温度。这两个不同的相各自或在成形工艺或在随后的热处理过程中导致问题的产生。由于眼科镜片坯料模制工艺本性之故，这些问题可以在模制镜片坯料时解决。这类坯料相对较小，可以快速成形、冷却，如有必要还可机械重新成形。

制作偏振器情况完全不同，这里玻璃浇注成棒，或拉制成较厚的玻璃板。玻璃棒浇注成标准厚度。然而，出于成本考虑，玻璃棒宽度要尽可能大，而同时避免发生析晶作用。因此，最理想的玻璃棒至少宽达 30.5cm（1 呎）。

析出的 AgX 相受玻璃组成中 AgX 含量的影响。然而，为了起偏振作用，AgX 的含量由所需偏振性能决定。AgX 的含量可高达 0.20 重量%，但 AgX 液相温度要相应提高。因此，AgX 液相温度可高达 1020°C，但最好维持在 1000°C 之下，即 $\leq 995^\circ\text{C}$ 。

金红石的液相温度是在开始出现金红石晶相的温度。在此玻璃中，该温度高于 1040°C，这就大大限制了加工较宽的玻璃棒与玻板而又不发生析晶，即无结晶生成的可能性。AgX 的液相温度是基本不变的。因而最理想的是得到的金红石液相温度接近或最好低于 AgX 液相温度，即 995°C。

理想的状态是要完全消除 TiO_2 的量。然而，这是行不通的。理由有几条，在控制折射率方面， TiO_2 要比 ZrO_2 更为有效，其对光致变色作用，即对颗粒大小影响最小。虽然可以较多量的 ZrO_2 量，正如大家所知，这却对液相温度有负面影响，因此玻璃也难以熔制。

而且，对偏振器来说不要求折射率为 1.523。然而，要求的值稍低，如果有涂层的话，特别是为了与抗反射涂层匹配。因此，偏振器玻璃的折射率较佳为 1.500-1.520 之间。

或许最重要理由是需要在单一玻璃熔炉中能在眼科镜片玻璃与偏振玻璃

之间来回切换生产。

发现了如果 TiO_2 没有完全从制造偏振器玻璃的组合物中去除,则可以较快速地切换成含稍多于 2% TiO_2 的眼科镜片玻璃的生产。因此,当起始原料中不含 TiO_2 的话,则要求更长时间才能获得稳定的光致变色性。然而,如果在起始偏振的玻璃中有少许 TiO_2 ,则眼科镜片玻璃要求的性质可以在很短时间内达到稳定。从成本考虑,这当然是很有意义的。

发明简述

本发明的目的是提供在 US Pat.No.4,479,819 中揭示的玻璃偏振器的一种改进类型。

本发明还有一个目的是提供由于玻璃中有拉长的氯化银,溴化银和/或碘化银颗粒而在红外光谱区域具有优异偏振特性的玻璃偏振器。

本发明另一目的是提供 US Pat.No.4,479,819 中所揭示的玻璃偏振器,但具有的 AgX 和金红石液相温度不超过 1020°C ,最好约为 995°C 。

本发明还有一个目的是提供一种玻璃偏振器,它的偏振特性由玻璃中氯化银,溴化银和/或碘化银颗粒产生,且它的金红石液相温度不高于玻璃的 AgX 液相温度,最好等于或稍低于这个温度。

本发明是基于修改现有的为眼科用途开发和使用的商业眼科镜片玻璃。可喜的是该眼科玻璃提供了偏振用途所要求的技术性质。然而,正如前面所指出的,由于析晶倾向,很难制作出用于偏振玻璃产品的宽玻璃棒。显然,生产这种宽玻璃棒能明显降低生产成本。

对于玻璃来说,在它的液相温度生成结晶,即发生析晶作用并非是少见的。因此必须在开发生产过程中考虑这个问题。对于现有的具有二个相差很大的液相温度的光致变色性玻璃来说,被证明是很难的。

偏振器倾向于制成大体积的产品。通常它们重新拉制成圆柱体或长方形棒,但也可以为板状。但不管何种情况,玻璃偏振器的生产通常涉及再拉制这一步骤,此时玻璃坯体先预热,然后在软化状态下拉制。如果玻璃有任何一种析晶倾向,这个过程中均会引发结晶的产生。

本发明中玻璃情况更为复杂的是,所用的玻璃具有两个不同的液相温度。一个是 AgX 液相温度。另一个为金红石液相温度,它出现在 $1025-1040^\circ\text{C}$ 温度区间,或更高些,取决于玻璃类型,以及玻璃中 TiO_2 的含量。

如前所述，具有两个相隔的液相温度的玻璃很难对付。因而不得不限制棒形产品的尺寸，结晶大大增加其成本。

如前面所解释的，AgX 的含量，以及因此 Ag 的含量限制在很窄的范围之内。因此解决的办法转向金红石的液相温度。当然，简单地不用 TiO₂ 可以解决问题。然而，这个权宜之计会造成对一些偏振产品用途来说折射率太低。而且如前面指出的那种切换生产所需时间也会拖长。

有些用途要求玻璃偏振器上有一层抗反射 (AR) 涂层。对于这类用途，要求玻璃具有特别高的折射率，但又没有象眼科镜片那么高。通常，折射率在 1.50-1.52 之间的玻璃适合于涂层目的。

因此，本发明一方面提供一种在红外光谱区域呈现优异偏振作用的玻璃偏振器，它含有选自 AgCl, AgBr 和 AgI 的卤化银颗粒，卤化银颗粒被拉长且定向排列，其中至少部分的拉长卤化银颗粒还原成具有长短径之比大于 2:1 的金属银，还原的银颗粒沉积在拉长卤化银颗粒内或表面上，所述玻璃是一种 R₂O-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 基体玻璃，含有 4-6 重量%的 ZrO₂ 和大于 0.1 重量%小于 1 重量%的 TiO₂，具有卤化银液相温度和金红石液相温度，金红石液相温度等于或小于卤化银液相温度，其中，该基体玻璃的组成基本上为 6-20%R₂O，其中 R₂O 包含 0.2-5%Li₂O，0-9%的 Na₂O，0-17%的 K₂O 和 0-6%的 Cs₂O，还含有 14-23%的 B₂O₃，5-25%的 Al₂O₃，0-25%的 P₂O₅，20-65%的 SiO₂，0.15-0.3%的 Ag，0.004-0.02%的 CuO，0.1-0.25%的 Cl 和 0.1-0.2%的 Br。

另一方面，本发明提供一种制造前述玻璃偏振器的方法，该方法包括：

熔制以及成形出一种混合碱金属氧化物铝硼硅酸盐玻璃基体，该玻璃基体含有 4-6%的 ZrO₂ 和大于 0.1 重量%小于 1 重量%的 TiO₂ 的提高折射率的添加剂，且该玻璃基体的组成基本上为 6-20%R₂O，其中 R₂O 包含 0.2-5%Li₂O，0-9%的 Na₂O，0-17%的 K₂O 和 0-6%的 Cs₂O，还含有 14-23%的 B₂O₃，5-25%的 Al₂O₃，0-25%的 P₂O₅，20-65%的 SiO₂，0.15-0.3%的 Ag，0.004-0.02%的 CuO，0.1-0.25%的 Cl 和 0.1-0.2%的 Br；

将该玻璃基体加热，并在受应力状态下将玻璃体拉长，使 AgX 颗粒拉长至长短径之比至少 5:1，且按应力方向排列；

将拉长的玻璃制品在温度高于 250°C，但不高于玻璃退火温度 25°C 的还原性气氛中进行处理，时间长得足以使玻璃表面有厚度至少达 10μm 的还原层，其中至少部分的拉长卤化银颗粒还原成具有长短径之比大于 2:1 的金属银，还原的银颗粒

沉积在拉长卤化银颗粒内或表面上。

发明详述

现已发现折射率在 1.50-1.52 范围内的玻璃, 可以通过添加<1 重量%的 TiO_2 就可以达到。更有意义的是玻璃中含有这么少的 TiO_2 量, 它的金红石液相温度不会超过 990°C 。这么低的温度将近或稍低于 AgX 的液相温度。

这样就能在不可避免的 AgX 液相温度区域内出现单一的液相温度区, 因而能制造出宽达 30.5cm (1 呎) 的玻璃棒。

玻璃中除了 AgX, TiO_2 和 ZrO_2 之外, 其它组份对液相温度影响极小。因此, 基体玻璃就对应于-819 专利所公开的那种玻璃。它主要含有 6-20% R_2O , 其中 R_2O 包含 0.2-5% Li_2O , 0-9% 的 Na_2O , 0-17% 的 K_2O 和 0-6% 的 Cs_2O , 还含有 14-23% 的 B_2O_3 , 5-25% 的 Al_2O_3 , 0-25% 的 P_2O_5 , 20-65% 的 SiO_2 , 0.15-0.3% 的 Ag, 0.004-0.02% 的 CuO , 0.1-0.25% 的 Cl 和 0.1-0.2% 的 Br, 是一种的混合碱金属氧化物的铝硼硅酸盐。为了满足所需的折射率, 该玻璃额外再含有 4-6% 的 ZrO_2 和<1% 的 TiO_2 。

正如指出的, $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 基体玻璃对偏振性能影响很小。因此, 为了便于熔制, 本发明的基体玻璃基本保持不变, 主要变化在于添加剂的含量, 特别是银与二氧化钛 (TiO_2) 的含量。

银的含量至少为 0.160 重量%, 最高可达 0.20%。然而对于大多数用途, 银的含量较佳为 0.160-0.165 重量%。如前面所指出的, 玻璃必须含有至少 0.1% 的 TiO_2 , 但此含量应<1%。 TiO_2 的含量较佳在 0.4-0.6 重量%之间。

较佳的玻璃组成如下:

SiO_2	56.3	ZrO_2	4.7-5.0
B_2O_3	18.2	TiO_2	0.1<1.0
Al_2O_3	6.2	Ag	0.160-0.165
Na_2O	5.5	Cl	0.220-0.250
K_2O	5.7	Br	0.128-0.150
Li_2O	1.8	Cu	0.0070-0.010

适用于偏振器用途的玻璃组成是对-819 专利所公开的玻璃组成作内容完全参考于此调整开发成的。因此, 除了上面指出的内容之外, 这些玻璃组合物

均按该专利所示的方式进行混料，熔制与加工。因此这里该专利所公开的信息。

简单地说，根据已知的技术，玻璃各组分进行混料，熔制，以及按所需形状为玻璃体。通常的卤化物与氧化物或氧化物前体经充分混合，以便能获得均匀的玻璃熔体。混合料在 1300-1450℃熔制，然后以合适方式成形。例如，玻璃熔可浇注成圆柱棒或四方棒，或拉制成 15/16cm (3/8 英寸) 厚的玻璃板。

如此形成的玻璃体在某一温度下热处理一段时间，足以在玻璃中形成所需的卤化银颗粒。热处理温度例如为 720℃，处理时间为半个小时，甚至长达数小时，取决于所需的 AgX 颗粒的大小。

如此形成的玻璃体再经加热至适合再次拉制的温度，如 550-590℃，此时施加一定应力，使 AgX 颗粒定向排列。正如在-819 专利上充分解释的那样，再次拉制的温度要受已拉长的 AgX 颗粒中有球状化倾向的限制。还有，由于要求玻璃具有一定刚性，因此施加的应力必须受到限制，以避免玻璃碎裂。应力通常在 1500-4500psi 之间较为满意。

最后，拉长的玻璃体在还原性气氛中加热，使还原出来的银沉积在 AgX 颗粒之内或其表面上。还有，必须小心，避免银粒子球形化。这种处理要足以使还原的表面层至少为 10μm 厚，最好 50μm (0.002") 厚。在含氢气氛中的热处理，温度为 430℃时间为 2-3 小时一般是合适的。