



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113645873 A

(43) 申请公布日 2021.11.12

(21) 申请号 202080025096.0

(22) 申请日 2020.03.26

(30) 优先权数据

2019-072601 2019.04.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/013756 2020.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/203673 JA 2020.10.08

(71) 申请人 日本电气硝子株式会社

地址 日本滋贺县大津市

(72) 发明人 藤田直树 西田晋作

(74) 专利代理机构 北京奉思知识产权代理有限公司 11464

代理人 刘欣欣 王国志

(51) Int.Cl.

A44C 27/00 (2006.01)

C03C 3/12 (2006.01)

C03C 3/15 (2006.01)

C03C 3/155 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

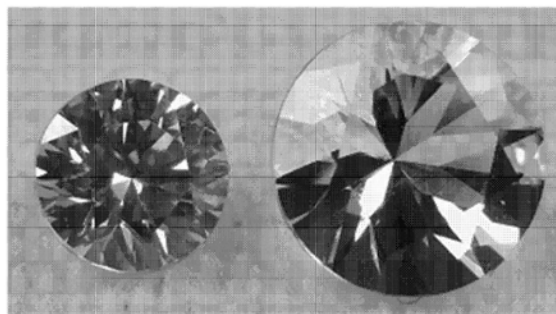
装饰用玻璃物品

(57) 摘要

本发明提供一种高折射率且高色散并且亮光和火彩优异的装饰用玻璃物品。装饰用玻璃物品的特征在于,以摩尔%计,含有10~70%的 La_2O_3 、10~90%的 Nb_2O_5 、0~40%的 B_2O_3 以及0~50%的 TiO_2 ,折射率为2.0以上,阿贝数为50以下。

试样No.3

试样No.9



1. 一种装饰用玻璃物品,其特征在于,
以摩尔%计,含有10~70%的 La_2O_3 、10~90%的 Nb_2O_5 、0~40%的 B_2O_3 以及0~50%的 TiO_2 ,折射率为2.0以上,阿贝数为50以下。
2. 根据权利要求1所述的装饰用玻璃物品,其特征在于,
以摩尔%计,含有50%以上的 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。
3. 根据权利要求1或2所述的装饰用玻璃物品,其特征在于,
以摩尔%计,含有0.1~40%的 B_2O_3 。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的装饰用玻璃物品,其特征在于,
着色度 λ_5 为395以下。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的装饰用玻璃物品,其特征在于,
以摩尔%计,含有大于0%且小于等于5%的选自过渡金属氧化物(Nb_2O_5 和 TiO_2 除外)和稀土类氧化物(La_2O_3 除外)中的至少1种。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的装饰用玻璃物品,其特征在于,
所述装饰用玻璃制品被实施了倒角加工。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的装饰用玻璃物品,其特征在于,
所述装饰用玻璃物品是仿造宝石。
8. 一种装饰品,其特征在于,
具备权利要求1~7中任一项所述的装饰用玻璃物品。

装饰用玻璃物品

技术领域

[0001] 本发明涉及适于戒指、吊坠、耳环、手镯等装饰品用途的装饰用玻璃物品。

背景技术

[0002] 根据日本硝子工业会的定义,水晶玻璃是“含有氧化铅作为主要成分的玻璃以及含有氧化钾、氧化钡、氧化钛等作为主要成分的玻璃,具有高透明度且折射率 n_d 为1.52以上,以有光泽的美丽的亮光以及清脆的音色为其特征”。这些水晶玻璃的亮光、透明性、回声、厚重感、加工性等优异,可用于装饰品(宝石饰物、艺术品、餐具等)。

[0003] 但是,含有铅的水晶玻璃对人体有害,且存在容易损伤的问题,因此开发出了实质上不含铅的水晶玻璃(专利文献1、2)。另外,在高折射率这一点上,已知大量包含 Bi_2O_3 等成分的光学玻璃用的高折射率玻璃(专利文献3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第2588468号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第4950876号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2016-13971号公报

发明内容

[0009] 发明欲解决的技术问题

[0010] 无铅水晶玻璃的折射率比较低,为1.57左右,无法得到作为装饰品的足够的亮光。另外,由于色散也低,因此被称为“火彩”的彩虹色的亮光倾向于较弱。另一方面,用于光学玻璃的高折射率玻璃虽然能够同时实现高折射率和高色散,但存在折射率越高,则着色越强、火彩越弱这样的问题。

[0011] 鉴于以上情况,本发明的目的在于提供一种高折射率且高色散、亮光和火彩优异的装饰用玻璃物品。

[0012] 用于解决问题的手段

[0013] 本发明的装饰用玻璃物品的特征在于,以摩尔%计含有10~70%的 La_2O_3 、10~90%的 Nb_2O_5 、0~40%的 B_2O_3 以及0~50%的 TiO_2 ,折射率为2.0以上,阿贝数为50以下。这样,通过含有 La_2O_3 和 Nb_2O_5 作为必要成分的玻璃组成,可以制成高折射率且高色散、并且亮光和火彩优异的装饰用玻璃物品。另外,具有该玻璃组成的玻璃也具有容易变成无色透明的特征。

[0014] 本发明的装饰用玻璃物品优选以摩尔%计含有50%以上的 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 。这样,容易得到高折射率且高色散的光学特性。需要说明的是,在本说明书中,“ $\text{O}+\text{O}+\cdot\cdot\cdot$ ”是指记载的各成分的总量。

[0015] 本发明的装饰用玻璃物品优选以摩尔%计含有0.1~40%的 B_2O_3 。通过含有 B_2O_3 作为必要成分,容易玻璃化,因此容易得到尺寸大的装饰用玻璃物品。

[0016] 本发明的装饰用玻璃物品的着色度 λ_5 优选为395以下。这样,由于可见光容易透射,因此容易变成无色透明。需要说明的是,“着色度 λ_5 ”表示在厚度10mm时的透射率曲线中透光率为5%的最短波长(nm)。

[0017] 本发明的装饰用玻璃物品也可以以摩尔%计含大于0%且小于等于5%的选自过渡金属氧化物(Nb_2O_5 和 TiO_2 除外)和稀土氧化物(La_2O_3 除外)中的至少1种。这样,能够根据使其含有的成分来制成具有期望色调的玻璃物品。

[0018] 本发明的装饰用玻璃物品优选被实施了倒角加工。这样,光容易在玻璃物品内部反射,能够提高亮光。

[0019] 本发明的装饰用玻璃物品适合作为仿造宝石。

[0020] 本发明的装饰品的特征在于,具备上述的装饰用玻璃物品。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明,能够提供一种高折射率且高色散、并且亮光和火彩优异的装饰用玻璃物品。

附图说明

[0023] 图1是示出实施例中的试样No.3及9的平面照片。

[0024] 图2是示出实施例中的试样No.11~14的平面照片。

具体实施方式

[0025] 本发明的装饰用玻璃物品的特征在于,以摩尔%计含有10~70%的 La_2O_3 、10~90%的 Nb_2O_5 、0~40%的 B_2O_3 以及0~50%的 TiO_2 ,折射率为2.0以上,阿贝数为50以下。以下,对这样限定玻璃组成的理由进行说明。需要说明的是,在以下的与各成分的含量相关的说明中,只要没有特别说明,则“%”是指“摩尔%”。

[0026] La_2O_3 是形成玻璃骨架的成分,是在不降低透射率的情况下提高折射率的成分。另外,还具有提高耐候性的效果。 La_2O_3 的含量为10~70%,优选为15~60%,特别优选为20~50%。若 La_2O_3 的含量过少,则难以得到上述效果。另一方面,若 La_2O_3 的含量过多,则难以玻璃化。

[0027] Nb_2O_5 是提高折射率的效果大的成分,是使阿贝数降低而成为高色散的成分。另外,还具有扩大玻璃化范围的效果。 Nb_2O_5 的含量为10~90%,优选为30~85%、40~80%,特别优选为50~75%。若 Nb_2O_5 的含量过少,则难以得到上述效果。另一方面,若 Nb_2O_5 的含量过多,则难以玻璃化。

[0028] 需要说明的是,从得到高折射率且高色散的光学特性的观点出发, $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量优选为50%以上、70%以上,特别优选为90%以上。 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量可以为100%,但在含有其他成分的情况下,可以为99.9%以下、99%以下,尤其可以为95%以下。

[0029] B_2O_3 构成玻璃骨架,是扩大玻璃化范围的成分。但是,若 B_2O_3 的含量过多,则折射率降低,难以得到期望的光学特性。因此, B_2O_3 的含量优选为0~40%、0.1~40%、1~30%、2~25%,特别优选为3~20%。另外,由于能够得到稳定的玻璃,因此即使添加微量的着色成分,也能够防止结晶化。

[0030] TiO_2 是提高折射率的效果大的成分,还具有提高化学耐久性的效果。另外,还具有

使阿贝数降低而成为高色散的效果。 TiO_2 含量为0~50%、0.1~30%、1~20%、特别优选3~15%。若 TiO_2 的含量过多,则吸收端向长波长侧迁移,因此可见光(特别是短波长区域的可见光)的透射率容易降低。另外,难以玻璃化。

[0031] 为了对本发明的装饰用玻璃物品赋予期望的色调,也可以含有过渡金属氧化物(Nb_2O_5 和 TiO_2 除外)、稀土类氧化物(La_2O_3 除外)这样的着色成分。作为过渡金属氧化物,可举出 Cr_2O_3 、 Mn_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 RuO_2 等。作为稀土类氧化物,可举出 CeO_2 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 等。这些过渡金属氧化物和稀土类氧化物可以单独含有,也可以含有2种以上。这些过渡金属氧化物和稀土类氧化物的含量(在含有2种以上时为总量)优选为大于0%且小于等于5%、0.001~5%、0.005~3%、0.01~2%,特别优选为0.02~1%。需要说明的是,根据使其含有的成分,着色有时会变得过强,可见光区域透射率降低,无法得到所期望的亮光或火彩。在该情况下,也可以将上述过渡金属氧化物和稀土类氧化物的含量设为小于1%、0.5%以下,进一步可以设为0.1%以下。

[0032] 在本发明的装饰用玻璃物品中,除了上述成分以外,为了扩大玻璃化范围,也可以分别以10%以下的范围含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等。

[0033] 本发明的装饰用玻璃物品通过主动含有 La_2O_3 、 Nb_2O_5 、 B_2O_3 等扩大玻璃化范围的成分,从而抑制玻璃制作时的结晶化,更容易增大玻璃物品的尺寸(例如,直径2mm以上、3mm以上、4mm以上,特别是5mm以上)。

[0034] 需要说明的是,若含有氧化铋(Bi_2O_3),则有玻璃物品过度着色而火彩变差的倾向。因此,本发明的装饰用玻璃物品中的氧化铋的含量以摩尔%计优选为30%以下、20%以下、10%以下,特别优选为1%以下,最优选实质上不含有。另外,本发明的装饰用玻璃物品优选实质上不含有对人体有害的氧化铅。需要说明的是,本说明书中“实质上不含有”是指作为玻璃组成不会有意含有的情况,并不排除不可避免的杂质混入。客观而言,意味着含量以摩尔%计小于0.1%。

[0035] 本发明的装饰用玻璃物品的折射率(nd)为2.0以上,优选为2.05以上、2.1以上,特别优选为2.15以上。这样,玻璃物品的内部与外部(大气)的折射率差变大,光容易在玻璃物品内部反射。其结果,容易得到作为装饰用玻璃物品的足够的亮光。需要说明的是,折射率的上限没有特别限制,但若过大则玻璃化变得不稳定,因此优选为2.5以下、2.4以下,特别优选为2.3以下。

[0036] 本发明的装饰用玻璃物品的阿贝数(vd)优选为50以下、40以下、30以下,特别优选为25以下。这样,玻璃物品成为高色散,容易表现出火彩。需要说明的是,阿贝数的下限没有特别限制,但过小时玻璃化会变得不稳定,因此优选为10以上,特别优选为13以上。

[0037] 本发明的装饰用玻璃物品的着色度 λ_5 优选为395以下、390以下、380以下,特别优选为370以下。这样,由于可见光容易透射,因此容易得到无色透明的玻璃。另外,容易提高亮光、火彩。

[0038] 本发明的装饰用玻璃物品的密度越高则外观的厚重感越增加,作为装饰用玻璃物品(特别是珠宝首饰用的玻璃物品)的高级感提高,因此优选。具体而言,装饰用玻璃物品的密度优选为 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,特别优选为 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0039] 本发明的装饰用玻璃物品可以用于宝石饰物、艺术品、餐具等装饰品用途。例如,可以作为仿造宝石安装在戒指、吊坠、耳环、手镯等装饰品(珠宝首饰)而使用。装饰用玻璃

物品的形状没有特别限制,可举出球形、椭球形、多面体等。

[0040] 本发明的装饰用玻璃物品优选实施所谓的明亮式加工等倒角加工。这样,光容易在玻璃物品内部反射,能够提高亮光,特别适合作为仿造宝石。

[0041] 实施例

[0042] 以下,使用实施例对本发明的装饰用玻璃物品进行详细说明,但本发明并不限定于以下的实施例。

[0043] 表1示出本发明的实施例(No.1~7)和比较例(No.8~9)。

[0044] [表1]

摩尔%	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
SiO ₂								61.6	69.4
B ₂ O ₃	15	15	10	5				3	10.2
Bi ₂ O ₃									
Al ₂ O ₃								2	
Na ₂ O								15	8.9
K ₂ O								1.5	8.5
CaO								4.5	2.8
ZnO								9	
TiO ₂							10	1.7	
ZrO ₂								1.6	
La ₂ O ₃	25	30	30	30	30	40	30		
Nb ₂ O ₅	60	55	60	65	70	60	60		
Gd ₂ O ₃									
Ta ₂ O ₅									
Sb ₂ O ₃								0.1	0.2
La ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅	85	85	90	95	100	100	90	0	0
密度 [g/cm ³]	5.25	5.24	5.33	5.36	5.47	5.72	5.47	2.73	2.52
折射率 nd	2.20	2.19	2.22	2.22	2.26	2.22	2.26	1.56	1.52
阿贝数 ν _d	20	20	20	21	20	21	21	45	64
着色度 λ ₅	360	360	360	360	360	360	360	340	290
亮光	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
火彩	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
色调	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色

[0045] 首先,将原料调配成表1所示的各玻璃组成,从而制作原料批料。将得到的原料批料熔融至均匀后,骤冷,得到玻璃试样(装饰用玻璃物品)。需要说明的是,熔融温度在试样No.1~7中为1500~2000℃,在试样No.8~9中为1400~1500℃。得到的玻璃试样在玻璃化转变温度附近(350~700℃)进行退火后,通过下述方法进行密度、折射率(nd)、阿贝数(ν_d)、着色度(λ₅)的测定和外观评价(亮光、火彩、色调)。

[0046] 密度通过阿基米德法测定。

[0047] 折射率(nd)、阿贝数(ν_d)通过对玻璃试样进行直角研磨并使用KPR-2000(岛津制作所制)进行测定。折射率(nd)用相对于氦灯d线(587.6nm)的测定值进行评价。阿贝数(ν_d)使用上述d线的折射率和氢灯的F线(486.1nm)和C线(656.3nm)的折射率的值,根据阿贝数

$(vd) = \{ (nd-1) / (nF-nC) \}$ 的式子算出。

[0049] 关于着色度 (λ_5), 对研磨成 $10 \pm 0.1\text{mm}$ 的厚度的玻璃试样测定分光透射率, 采用在所得到的透射率曲线中显示透射率为 5% 的波长。需要说明的是, 分光透射率使用日本分光制 V-670 进行测定。

[0050] 如下进行外观评价。首先, 以各试样的平面形状成为 $5 \sim 7\text{mm}\phi$ 左右的大小的方式进行了明亮加工。接着, 对于加工后的玻璃试样, 在荧光灯光源下通过目视评价亮光和火彩。评价按照以下所示的 4 个阶段进行。并通过目视进行色调评价。另外, 试样 No. 3 及 9 的平面照片如图 1 所示。

[0051] [亮光]

[0052] ◎: 可看到亮光, 而且亮光很强。

[0053] ○: 可看到亮光。

[0054] △: 可看到微弱的亮光。

[0055] ×: 几乎看不到亮光 (与玻璃窗相同程度)。

[0056] [火彩]

[0057] ◎: 可看到彩虹色 (各种颜色) 的亮光。

[0058] ○: 可看到彩虹色的亮光, 但颜色数较少。

[0059] △: 可看到微弱的彩虹色的亮光。

[0060] ×: 几乎看不到彩虹色的亮光。

[0061] 由表 1 可知, 实施例的试样 No. 1~7 由于 λ_5 为 360 且无色透明, 并且折射率高达 2.19 以上, 阿贝数低至 21 以下, 因此亮光强, 且能够清楚地观察到火彩。另一方面, 比较例的试样 No. 8~9 的 λ_5 为 340 以下且无色透明, 但折射率低至 1.56 以下, 阿贝数高达 45 以上, 因此几乎感觉不到亮光, 也难以观察到火彩。

[0062] 另外, 进行了用于确认添加了着色成分时的色调的差的实验。具体而言, 对于试样 No. 3 的玻璃, 制作添加了微量的作为着色成分的稀土氧化物的试样 No. 10~No. 15。将结果示于表 2 和图 2 (试样 No. 10~No. 13)。

[0063] [表 2]

[0064]

摩尔%	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15
SiO ₂						
B ₂ O ₃	9.9	9.9	9.9	9.9	10	10
Bi ₂ O ₃						
Al ₂ O ₃						
Na ₂ O						
K ₂ O						
CaO						
ZnO						
TiO ₂						
ZrO ₂						
La ₂ O ₃	29.9	29.9	29.9	29.9	30	30
Nb ₂ O ₅	59.7	59.7	59.7	59.7	60	60
Gd ₂ O ₃						
Ta ₂ O ₅						
Nd ₂ O ₃	0.5					
CeO ₂		0.5				
Er ₂ O ₃			0.5			
Sm ₂ O ₃				0.5		
Cr ₂ O ₃					0.01	
CoO						0.01
Sb ₂ O ₃						
La ₂ O ₃ +Nb ₂ O ₅	89.6	89.6	89.6	89.6	90	90
密度 [g/cm ³]	5.33	5.33	5.33	5.33	5.33	5.33
折射率 nd	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22	2.22
阿贝数 ν_d	20	20	20	20	20	20
亮光	◎	◎	◎	◎	◎	◎
火彩	◎	◎	◎	◎	◎	◎
色调	蓝	橙	粉	淡黄	蓝	黄绿

[0065] 如表2和图2所示,可以看出,根据使其含有的着色成分,可以制成具有各种各样颜色的玻璃物品,适合用于装饰品(特别是宝石饰品)。

试样 No.3

试样 No.9

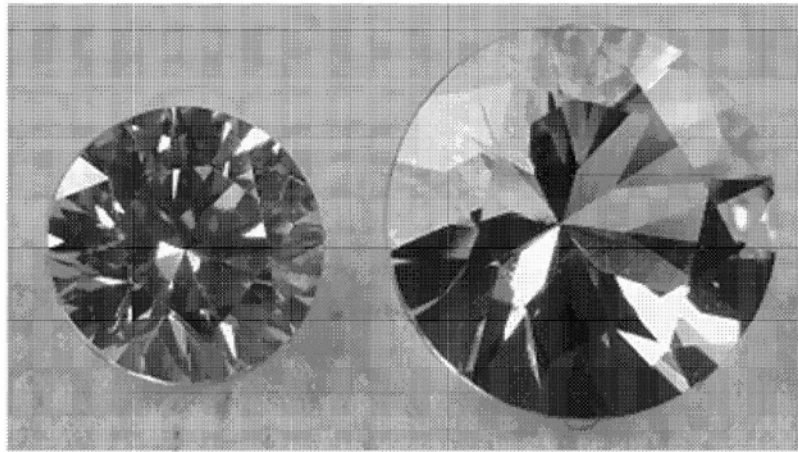


图1

试样 No.10

试样 No.11



试样 No.12

试样 No.13

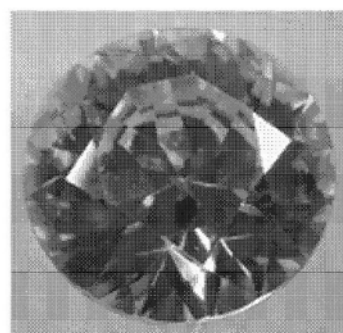
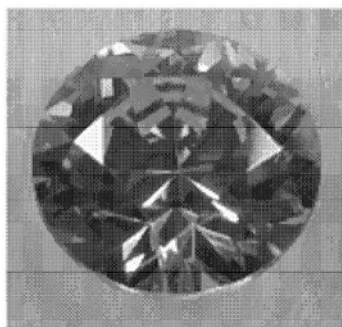


图2