

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 3/087

C03C 3/093 C03C 3/095

C03C 4/20 C03C 13/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00803750.7

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188362C

[22] 申请日 2000.2.9 [21] 申请号 00803750.7

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 15 [33] DE [31] 19906240.4

[86] 国际申请 PCT/EP2000/001049 2000.2.9

[87] 国际公布 WO2000/048955 德 2000.8.24

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.13

[71] 专利权人 肖特玻璃制造厂

地址 德国美因茨

[72] 发明人 K·瑙曼 N·格罗伊利希-希克曼

U·科尔贝格 W·基菲尔

审查员 俞可嘉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红

权利要求书 3 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 具有高比例氧化锆的玻璃和其应用

[57] 摘要

本发明涉及含高氧化锆比例的玻璃,其具有下列组成(基于氧化物的重量百分比): SiO_2 54-72; Al_2O_3 0.5-7; $\text{ZrO}_2 > 10 - < 18$; B_2O_3 0-5; Na_2O 2-10; K_2O 0-5; 且 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2-10; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-12; 且 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO} > 5 - 24$; La_2O_3 0-6; TiO_2 0-4。该玻璃显示出高度的化学稳定性。

ISSN 1008-4274

1. 具有高氧化锆含量的玻璃, 其特征在于下述组成(重量百分比, 基于氧化物):

5	SiO ₂	54 - 72
	Al ₂ O ₃	0.5 - 7
	ZrO ₂	>10 - <18
	B ₂ O ₃	0 - <5
	Na ₂ O	2 - <10
10	K ₂ O	0 - 5
	且 Na ₂ O + K ₂ O	2 - <10
	CaO	3 - 11
	MgO	0 - 10
	SrO	0 - 8
15	BaO	0 - 12
	且 CaO + MgO + SrO + BaO	>5 - 24
	La ₂ O ₃	0 - 6
	TiO ₂	0 - 4

加任选常规量的常规澄清剂。

20 2. 权利要求 1 的玻璃, 其特征在于下述组成(重量百分比, 基于氧化物):

25	SiO ₂	54 - 72
	Al ₂ O ₃	0.5 - 7
	ZrO ₂	>10 - <12
	B ₂ O ₃	0 - 4
	Na ₂ O	3 - <10
30	K ₂ O	0 - 5
	且 Na ₂ O + K ₂ O	3 - <10
	CaO	3 - 10
	MgO	0 - 10

	SrO	0 - 8
	BaO	0 - 10
	且 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	>5 - 23
	La_2O_3	0 - 5
5	TiO_2	0 - 4
	加任选常规量的常规澄清剂。	

3. 权利要求 1 或 2 的玻璃, 其特征在于下述组成(重量百分比, 基于氧化物):

	SiO_2	58 - 71
10	Al_2O_3	0.5 - <2.3
	ZrO_2	>10 - <18
	Na_2O	2 - 9
	K_2O	0 - 3
	且 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2 - <10
15	CaO	3 - 11
	MgO	0 - 2.6
	SrO	0 - 6
	BaO	0 - 9
	且 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	>5 - 24
20	La_2O_3	0 - 1
	加任选常规量的常规澄清剂。	

4. 权利要求 1 或 2 的玻璃, 其耐水解性 H 为水解 1 级, 耐酸性 S 为酸 3 级或 2 级或 1 级, 耐苛性碱液性 L 为碱液 1 级, 玻璃化转变温度 T_g 至少为 640°C , 热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ 为 $4.1 \times 10^{-6} - 8.0 \times 10^{-6}/\text{K}$, 折射率 n_d 为 1.53 - 1.63, Abbe 值 v_d 为 47 - 66, 在蓝色光谱区的负反常部分色散 $\Delta P_{g,F}$ 多至 -0.0130。

5. 由权利要求 1-4 中任一项的玻璃组成的玻璃纤维。

6. 权利要求 5 的玻璃纤维在混凝土增强中的应用。

7. 权利要求 1-4 中任一项的玻璃作为显示技术中基材玻璃的应

用。

8. 权利要求 1-4 中任一项的玻璃熔于钨或钼的应用。

9. 权利要求 1-4 中任一项的玻璃作为化学侵蚀液体的容器玻璃的应用。

5 10. 权利要求 1-4 中任一项的玻璃作为光学玻璃的应用。

具有高比例氧化锆的玻璃和其应用

5 本发明涉及具有高氧化锆含量的玻璃和它的应用。

具有高氧化锆含量的玻璃主要被描述与用于增强混凝土的耐碱玻璃纤维有关。与 E-玻璃相比,基本上不含碱的硼硅酸铝玻璃、由已知的含 ZrO_2 玻璃制成的纤维确实具有较高的耐碱性,但特别是它们在水泥中的长期耐性是不够的。由于水泥处于高碱性条件下(pH 值高达约 12.5),所以混凝土增强纤维的耐碱性非常重要,因此通常处于玻璃开发的前沿。但对于长期用作混凝土中的增强剂来说,除耐碱性以外,其它化学耐性特别是耐水解性明显也很重要,这是由于它提高了纤维的长期耐性。

15 对于水、酸和苛性碱液均表现出高耐性的玻璃在各种应用领域引起了人们的关注,如药品包装或工艺舱的观察窗,特别是如果这些玻璃还具有高耐热性时。

高耐热性的一个特征是高玻璃化转变温度 T_g 。经验表明,在具有高 T_g 的玻璃中所谓的密实度(收缩)较低。这是当处理温度低于 T_g 时玻璃部分的收缩,是一种只有具备足够精度并且具有高度实验复杂性下才能测定的特性,其对于例如,在玻璃部分的形状精解度提出非常严格的标准的应用领域,如在显示技术中的应用是非常重要的。

25 对于光学应用来说,在蓝色光谱区具有高的负反常部分色散($\Delta P_{g,F}$)的玻璃对于像差的校正极其重要。迄今为止已经公开的该系列玻璃的缺点在于它们或者含有大量的 PbO ,这从环境角度而言是不希望的,并且化学耐性较差,或者在无铅替代产品中必须使用大量非常昂贵的原料 Nb_2O_5 ,特别是 Ta_2O_5 ,这使得经济性地生产更为困难。这类无铅玻璃公开在 DE-A 27 29 706 中。

在描述具有高 ZrO_2 含量的耐碱性玻璃的专利文献中大量的各种规格产品为已知的, 但他们仍存在缺点。

英国专利说明书 GB 1,290,528 描述了用于生产玻璃纤维的玻璃组合物, 它们包含 13-23% (摩尔) 的 R_2O (0-2% 的 Li_2O , 其余为 Na_2O)。具有这样高碱金属含量的玻璃也出现在欧洲专利说明书 EP 0 446 064 B1 中, 该说明书中描述了用于内燃机的排气系统组件的玻璃纤维材料(13-18% (重量) 的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), 其耐水解性差。

上述描述同样适用于 DE 17 96 339 C3 的玻璃纤维, 它以含 11% (重量) 的 Na_2O 和 1% (重量) 的 Li_2O 的玻璃为基础, 以及适用于 DE 40 32 460 A1 中的转化为纤维的玻璃, 它们含 10-15% (重量) 的 Na_2O 和 0.1-2% (重量) 的 K_2O 。

德国公开说明书 DE-A 2 406 888 中同样具有高碱金属含量(10-25% (重量) 的 R_2O) 的玻璃组合物包含多至 20% (重量) 的稀土金属氧化物, 例如二氧化铈, 或这些氧化物的天然混合物。

在德国公开说明书 DE 31 07 600 A1 的玻璃中也存在与 TiO_2 一起精确到 0.5-16% (重量) 的稀土金属氧化物, 其中 TiO_2 的含量至多为玻璃的 10% (重量)。这些玻璃还含 0.1-1% (重量) 的 Cr_2O_3 。这里的必要条件是铬大体上处于三价状态。

德国公开说明书 DE-A 26 14 395 中描述了不含 Al_2O_3 的玻璃, 其必须含 0.5-10% (重量) 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ 以具有耐碱性, 其组分具有如下缺点: Cr_2O_3 仅能困难地溶解在玻璃熔剂中, 并且由于“铬结”的存在对铬盐的使用上也发生了问题。 SnO_2 是一种良好的成核剂, 因此促进了结晶。该玻璃还要求 0.05-1% (重量) 的 SO_3 作为助熔剂, 其可以导致干扰泡沫和气孔的形成。

DE-A 30 09 953 描述了一种除 ZrO_2 外必须含 ThO_2 的玻璃纤维。为了达到耐碱性该组分是必需的, 但由于它具有放射性, 希望能够将其省去。

EP 0 500 325 A1 中公开了含 5-18% (摩尔) 的 TiO_2 的玻璃纤维。

其以极高的结晶敏感性作为代价达到化学耐性，但是这对于得到纤维的玻璃熔体的可纺性是非常不利的。

专利说明书 DD 293 105 A5 描述了高耐碱性玻璃纤维的生产方法和由该方法产生的产品，其中将进行纺丝的玻璃熔体，除 SiO_2 、
5 R_2O_3 、 ZrO_2 、 RO 和 R_2O (K_2O 、 Na_2O 和/或 Li_2O) 外，还含有氟化物。仅当存在 Li_2O 时，该融合剂可以被省去。

JP 62/13293 B2 描述了用于玻璃纤维的芯玻璃和包层的含至少 5% (重量) 的 B_2O_3 的玻璃组合物。 ZrO_2 只是一种任选组分。尽管这些玻璃具有高的防水性，但由于高 B_2O_3 含量同时也作为相对高的碱金属含量，易于形成水溶性碱金属硼酸盐相，因此不能保证整个组合物也具有防水性。
10

DE-A 2 323 932 中描述了除极高的 ZrO_2 含量(8-16% (摩尔))外，还含有 P_2O_5 和 B_2O_3 的玻璃纤维，碱金属含量可以在较宽的范围内(1.5-25% (摩尔))变化。尽管这种高的 ZrO_2 含量极大地提高了耐碱性，
15 但 P_2O_5 又降低了耐碱性。此外，整个组合物也不具有足够的耐水解性。

GB 2 232 988 A 中描述了含 ZrO_2 的玻璃纤维，为了提高其耐碱性用热塑性树脂对其进行了涂层。由于该附加的处理步骤，这种类型的纤维仅能以昂贵且复杂的方式进行生产。能够使用的纤维材料
20 为那些来自 SiO_2 - ZrO_2 - R_2O 体系、具有相当大的组分变化范围并具有另外的仅为任选组分的玻璃纤维，由于具有涂层，玻璃的相应性质就失去了重要性。

DE-A 29 27 445 描述了具有高的 ZrO_2 含量，即 18-24% (重量) 的玻璃组合物。尽管该玻璃因此具有了较高的耐碱性，但高含量对于
25 加工性能和透明消失稳定性有不利影响。

相反地，CZ 236 744 描述了由矿物原料制成的用于增强水泥的玻璃纤维，其仅含有 5-10% (重量) 的 ZrO_2 ，采用该含量仅能艰难地达到高耐碱性。

本发明的一个目的是提供一种玻璃, 其不仅具有高的耐苛性碱液性, 而且具有高的耐水解性和良好的耐酸性, 其也具有高耐热性和良好的加工性能。

5 该目的能通过主要的权利要求中描述的具有高氧化锆含量的玻璃实现。

根据本发明的玻璃含 54-72% (重量) 的 SiO_2 。在更高的含量下, 熔度将被损害, 而在更低的含量下, 玻璃的形成将会更加困难。特别优选含量至少为 55% (重量)。

10 以 0.5-7% (重量), 特别优选多至 6% (重量) 的量存在的 Al_2O_3 同样用于改进玻璃的形成, 并在提高化学耐性方面作出了突出的贡献。但其过高的含量将会导致结晶趋势的增加, 特别是在高 ZrO_2 和低 R_2O 组合物的情况下。随着 Al_2O_3 含量的增加, ZrO_2 的溶解度间接下降, 但是在给定的限度内可以通过碱金属氧化物的存在被抵消。因此, 优选 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 的重量比 < 1.64 , 这相当于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 的摩尔比 < 1 。特别优选不仅 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 的比率, 而且 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O}$ 的比率也 < 1 。

高耐碱性的要素是玻璃的 ZrO_2 含量。因此, 该含量至少 $> 10\%$ (重量)。其最大含量被限制在 $< 18\%$ (重量), 否则透明消失倾向会过度增加。 ZrO_2 晶体的出现将会导致玻璃的裂纹。优选将其最大含量限制在 $< 12\%$ (重量)。

20 由于碱金属氧化物增加了 ZrO_2 在玻璃中的溶解度, 所以碱金属氧化物(2 - $< 10\%$ (重量) 的 Na_2O , 优选 3 - $< 10\%$ (重量), 和 0-5% (重量) 的 K_2O , 并且 2 - $< 10\%$ (重量) 的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 优选 3 - $< 10\%$ (重量)) 可被用来提高熔度, 并使高 ZrO_2 含量成为可能。但如果碱金属含量过高, 耐水解性、特别是在更低的程度上的耐苛性碱液性将被损害。优选 Na_2O 和 K_2O 都存在。

25 在玻璃中存在的量大于 5% (重量), 至多为 24% (重量) 的碱土金属氧化物中, CaO 以 3-11% (重量) 的量存在, 优选 3-10% (重量), 而 MgO 以 0-10% (重量) 的量存在, SrO 的量为 0-8% (重量), BaO 的量

为 0-12% (重量), 优选 0-10% (重量), 它们为任选组分。

碱土金属氧化物降低了熔体粘度, 抑制了结晶并也有助于提高了耐碱性。特别是 BaO 降低了结晶的趋势。如果碱土金属氧化物含量过低, 将会过分损害玻璃的熔度和加工性能, 玻璃将不能再被转
5 化为纤维, ZrO_2 的溶解度也会太低。当含量超过上述最大含量时, 玻璃将会反玻璃化, 同样会发生结晶。优选碱土金属氧化物的总含量至多为 23% (重量)。

B_2O_3 是一种任选组分, 它通过降低粘度提高玻璃的熔度。但由于 B_2O_3 损害耐碱金属性, 特别是耐酸性, 其含量应被限制在小于 5%
10 (重量)。优选将最大 B_2O_3 含量限制在 4% (重量)。

所述玻璃还可以含 0-4% (重量) 的 TiO_2 和 0-6% (重量), 优选 0-5% (重量) 的 La_2O_3 。 La_2O_3 的加入提高了玻璃的熔度, 扩大了玻璃的形成范围, 并增加了折射率。 La_2O_3 和 TiO_2 主要有助于提高对水解和苛性碱液的耐性, 而 La_2O_3 比 TiO_2 更为有效。 La_2O_3 和 TiO_2 的含量过高会
15 降低耐酸性并导致结晶。

根据本发明, 特别优选的玻璃为那些具有下列组成范围(%(重量), 基于氧化物)的不含 B_2O_3 的玻璃: SiO_2 58-71; Al_2O_3 0.5 - < 2.3; ZrO_2 > 10 - < 18; Na_2O 2 - 9 (优选 2 - 8); K_2O 0-3, 且 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2 - < 10; CaO 3 - 11 (优选 3 - 9); MgO 0 - 2.6; SrO 0-6; BaO 0-9, 且 $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ > 5-24; La_2O_3 0 - 1。
20

除了根据本发明的所有玻璃的固有的极高的对苛性碱液和水解的耐性之外, 这些玻璃也具有极高的耐酸性。它们不仅属于苛性碱液 1 级和水解 1 级, 也属于酸 1 级。

此外, 所述玻璃也可以含有每种多至 2% (重量), 优选多至 1% (重量) 的 Fe_2O_3 、 MnO_2 和 CeO_2 , 其中这三种组分的总量也应当不超过 2% (重量), 优选应不超过 1% (重量)。这些化合物是玻璃组分的天然原料中常见的杂质。特别是在将根据本发明的玻璃用于生产增强混凝土所用的纤维时, 便宜的原料是十分重要的。当这些玻璃用于光学
25

目的时, 对这些玻璃的纯度的要求和由此对原料纯度的要求通常都显著提高。在此, 上述总量特别是 Fe_2O_3 的含量优选低于 0.005% (重量)。

5 玻璃可含有用于澄清的常规量的常规澄清剂, 例如五氧化二砷、氧化锑、氟化物如 CaCl_2 或 BaCl_2 , 或作为优选的 SnO_2 。在所有这些玻璃中最好没有氟化物, 特别是在那些具有高 ZrO_2 含量 ($\geq 12\%$ (重量)) 的玻璃中。在富含 ZrO_2 玻璃的高熔化温度下, 需要作出很大的努力以避免对环境有害的排放。

10 实施例:

将来自常规原料的二十个实施例的根据本发明的玻璃在 Pt/Rh 坩埚中熔化, 并铸成块状。此外, 用重拉伸方法抽出纤维。

15 表 1 列出了玻璃的组成(% (重量), 基于氧化物)和它们的主要性质。这些性质分别是热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/\text{K}$]、玻璃化转变温度 T_g [$^{\circ}\text{C}$]、工作点(working point) V_A [$^{\circ}\text{C}$]、密度 ρ [g/cm^3]、弹性模量 E [GPa]、玻璃具有体积电阻率为 $10^8 \Omega \text{ cm}$ 下的温度, T_{k100} [$^{\circ}\text{C}$]、根据 DIN/ISO 719 的耐水解性 H [μg 的 $\text{Na}_2\text{O}/\text{g}$]、根据 DIN 12116 的耐酸性 S [mg/dm^2]和根据 ISO 675 (= DIN 52322)的耐碱液性 L [mg/dm^2]。表中也列出了光学参数, 折射率 n_d 、Abbe 值 v_d 和在蓝色光谱区的反常部分色散 $\Delta P_{g,F}$ 。表 1 未列出澄清剂, 其含量相当于达到 100%的各余量。

20

表 1
实施例玻璃的组成(% (重量), 基于氧化物)和主要性质

	A1	A2	A3	A4	A5
SiO ₂	65.8	69.7	55.0	63.4	69.9
Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
B ₂ O ₃	-	-	-	1.0	-
ZrO ₂	10.1	10.1	11.0	11.5	11.9
BaO	-	1.0	10.0	3.1	-
CaO	8.0	4.0	8.0	5.3	4.0
MgO	1.0	1.0	-	1.2	10.0
SrO	-	-	-	3.8	-
Na ₂ O	8.0	3.0	6.8	5.9	3.0
K ₂ O	1.0	5.0	3.0	2.9	-
La ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	0.7	-
TiO ₂	-	-	-	-	-
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	6.68	5.36	7.94	6.71	4.49
T _g [°C]	671	730	648	700	741
V _A [°C]	1148	1329	1119	1174	1325
ρ [g/cm ³]	2.719	2.648	2.960	2.751	2.633
E [GPa]	83	80	85	84	88
T _{K100} [°C]	212	284	n.m.	n.m.	336
H [μg Na ₂ O/g]	25	12	20	15	17
S [mg/dm ²]	0.9	1	1.9	3.1	1.3
L [mg/dm ²]	10	12	13	8	18
n _d	1.55789	1.54027	1.58757	n.m.	1.54953
v _d	55.63	57.25	53.74	n.m.	65.51
$\Delta P_{g,r}$	-0.0053	-0.0046	-0.0030	n.m.	n.m.

n.m.=未测量

表 1 续

	A6	A7	A8	A9	A10
SiO ₂	67.6	65.5	54.8	54.8	54.7
Al ₂ O ₃	0.5	5.0	1.0	6.2	6.0
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-
ZrO ₂	17.0	17.0	10.3	17.8	10.1
BaO	-	-	4.0	-	4.0
CaO	5.0	5.0	8.0	8.0	4.0
MgO	2.5	-	10.0	1.0	8.0
SrO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	7.2	7.2	3.0	3.0	8.0
K ₂ O	-	-	5.0	5.0	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	5.0
TiO ₂	-	-	3.7	4.0	-
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	5.30	5.36	7.05	6.30	6.90
T _g [°C]	738	784	685	757	681
V _A [°C]	n.m.	n.m.	1085	1296	1119
ρ [g/cm ³]	n.m.	n.m.	2.841	2.801	2.864
E [GPa]	n.m.	83	91	87	89
T _{K100} [°C]	n.m.	n.m.	436	263	189
H [μg Na ₂ O/g]	16	16	30	13	23
S [mg/dm ²]	0.6	0.9	4.5	13	4.6
L [mg/dm ²]	9	13	20	13	10
n _d	1.56065	n.m.	1.59842	1.59772	1.57737
v _d	54.25	n.m.	49.73	47.57	54.41
$\Delta P_{g,p}$	-0.0071	n.m.	-0.0043	-0.0040	-0.0052

n.m.=未测量

表 1 续

	A11	A12	A13	A14	A15
SiO ₂	69.5	70.0	54.8	54.9	64.8
Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-
ZrO ₂	17.0	17.0	17.9	17.9	17.0
BaO	-	3.0	10.0	0.3	8.0
CaO	5.0	5.0	4.3	4.0	3.0
MgO	-	-	-	10.0	-
SrO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	7.2	3.7	7.8	7.7	2.0
K ₂ O	-	-	-	-	3.0
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	4.0	4.0	-
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	5.10	4.13	6.30	6.51	4.60
T _g [°C]	747	802	730	695	821
V _A [°C]	1326	1405	1203	1026	1390
ρ [g/cm ³]	2.664	2.687	2.937	2.873	2.787
E [GPa]	84	86	88	95	85
T _{K100} [°C]	n.m.	n.m.	205	238	300
H [μ g Na ₂ O/g]	14	7	17	10	8
S [mg/dm ²]	0.4	0.5	1.3	1.3	0.4
L [mg/dm ²]	10	13	9	19	11
n _d	1.55395	1.55792	1.6012	n.m.	1.56136
v _d	54.27	54.25	n.m.	n.m.	55.28
$\Delta P_{g,f}$	-0.0117	-0.0075	n.m.	n.m.	n.m.

n.m.=未测量

表 1 续

	A16	A17	A18	A19	A20
SiO_2	59.9	57.5	64.7	55.6	69.9
Al_2O_3	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0
B_2O_3	-	3.8	-	-	-
ZrO_2	17.9	17.3	17.0	15.1	10.1
BaO	4.0	3.8	-	9.3	1.2
CaO	8.0	7.7	3.0	7.7	8.0
MgO	1.0	1.0	-	-	-
SrO	-	-	8.0	-	5.1
Na_2O	8.0	7.7	2.0	6.8	3.6
K_2O	-	-	3.0	1.0	0.5
La_2O_3	-	-	-	3.2	0.6
TiO_2	-	-	-	0.1	-
$\alpha_{20/300} [10^{-6}/\text{K}]$	6.42	6.29	4.82	7.11	5.17
$T_g [^\circ\text{C}]$	725	672	822	700	731
$V_\lambda [^\circ\text{C}]$	1195	1151	1371	1163	1233
$\rho [\text{g}/\text{cm}^3]$	2.860	2.836	2.788	2.984	2.702
$E [\text{GPa}]$	90	89	85	88	84
$T_{K100} [^\circ\text{C}]$	213	371	303	235	260
$H [\mu\text{g Na}_2\text{O}/\text{g}]$	17	16	6	9	12
$S [\text{mg}/\text{dm}^2]$	0.6	1.8	0.9	1.2	0.3
$L [\text{mg}/\text{dm}^2]$	9	9	8	7	18
n_d	1.58632	1.58415	1.5644	n.m.	1.54758
v_d	52.69	53.19	n.m.	n.m.	57.00
$\Delta P_{g,r}$	-0.0066	-0.0070	n.m.	n.m.	-0.0050

n.m.=未测量

根据本发明的玻璃具有高的化学耐性:

根据 DIN/ISO 719 在测定耐水解性 H 时, 其中酸消耗量的碱当量以玻璃粗砂的 Na_2O 的 $\mu\text{g/g}$ 给出, 值 31 表示该玻璃属于水解 1 级(“高化学耐性玻璃”)。这对于本发明的玻璃来说令人满意。

5 根据 ISO 695(= DIN 52322)在测定对苛性碱液的耐性时, 多至 75 mg/dm^2 的重量损失表示该玻璃属于碱液 1 级(“弱碱液可溶”)。这对于本发明的玻璃来说令人满意。

10 根据 DIN 12116 在测定耐酸性 S 时, 多至 0.7 mg/dm^2 的重量损失表示该玻璃属于酸 1 级(“耐酸”)。0.7 以上至 1.5 mg/dm^2 表示该玻璃属于酸 2 级(“弱酸可溶”), >1.5 至 15 mg/dm^2 表示该玻璃属于酸 3 级(“中度酸可溶”)。根据本发明的玻璃属于酸 3 级或更好。

因此, 属于酸 1 级的玻璃(参见实施例玻璃 A6、A11、A12、A15、A16 和 A20)为所谓的 1-1-1 玻璃, 也就是说, 它们在三种化学耐性中的每一方面都属于 1 级。

15 这种玻璃非常适合作为用于化学侵蚀性物质, 特别是液体的容器玻璃。

20 根据本发明的玻璃具有至少为 640°C 的高转变温度 T_g , 因此, 它们适合用在那些要求高耐热性玻璃的领域, 例如也可以作为要经受高温的催化转化器的排气系统的部分组件。由于它们具有与高转变温度相关的低密度, 这种玻璃也非常适合作为显示技术的基材玻璃。

根据本发明的玻璃的热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ 为 $4.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $8.0 \times 10^{-6}/\text{K}$, 因此可熔于钨和钼, 非常适合作为这些金属的熔化玻璃。

25 可以经离子交换对这些玻璃进行化学回火, 结果使它们也非常适合于那些增强抗碎性很重要的应用领域, 例如作为用于 EDP 存储介质的基材。

本发明的玻璃易于被转化为玻璃纤维。由于该玻璃具有良好的化学耐性, 导致其长期耐久性的提高, 所以这些玻璃纤维极适合用

来增强混凝土部件, 其能够作为短纤维和长丝(生产混凝土/玻璃纤维复合材料)使用。

这些玻璃具有良好的加工性能。例如, 它们可以被转化为块、片、棒、管和纤维, 也可以根据用途以这些形式使用。

- 5 这些玻璃的光学数据, 即折射率 n_d 为 1.53-1.63, Abbe 值 v_d 为 47-66, 特别是在蓝色光谱区在垂直方向上部分色散的负偏差(负反常部分色散) $\Delta P_{g,F}$ 多至 -0.0130, 也使它们在光学应用上引起人们的关注, 例如用于色差校正的玻璃。

- 10 令人惊讶的是, 除了具有用热、机械和化学参数描述的良好性能以外, 这些玻璃也具有引人注目的光学性能, 特别是在蓝色光谱区的负反常部分色散 ($\Delta P_{g,F}$)。直到现在人们才知道这种性能由结合相对低的 Abbe 值的 PbO 、 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 (燧石型玻璃 $v_d < \text{约 } 55$) 所引起。在具有高 Abbe 值(冕型玻璃 $v_d > \text{约 } 55$)的玻璃中, 这种性能也可以由常与玻璃形成体 B_2O_3 结合的碱土金属氧化物 $MgO - BaO$ 和
- 15 稀土元素 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 等引起。

在此, 首次得到了具有负 $\Delta P_{g,F}$ 、低于中等 Abbe 值的玻璃, 其具有相对低含量的碱土金属氧化物、 B_2O_3 以及如果需要作为稀土金属氧化物存在的 La_2O_3 , 且不含昂贵组分 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 。