



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 292 901 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 3/066
G 02 B 13/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 03 C / 338 691 6 (22) 14. 03. 90 (44) 14. 08. 91

(71) siehe (73)

(72) Watzke, Eckhart, Dipl.-Ing.; Kämpfer, Andrea; Wolfram, Angelika, Dipl.-Chem., DE

(73) JENA^{er} GLASWERK, Otto-Schott-Straße 13, O - 6900 Jena, L^F

(54) **Optisches Glas verbesserter Kristallisationsstabilität und erhöhter Lichttransmission mit Brechzahlen $n(e) = 1,660$ und Abbezahlen $v(e) = 50,4$**

(55) optisches Glas; Schwerstkronglas; Bariumborosilikatglas; Lichttransmission; Kristallisationsstabilität; Wannenschmelze; Fotoobjektive; optische Bauelemente

(57) Die Erfindung betrifft optisches Glas verbesserter Kristallisationsstabilität und erhöhter Lichttransmission mit Brechzahlen $n(e) = 1,660$ und Abbezahlen $v(e) = 50,4$. Das Glas ist zur Herstellung optischer Bauelemente und für Fotoobjektive geeignet. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Glaszusammensetzung aus

BaO = 44,0–47,0% Massegehalt
SiO₂ = 25,0–29,0% Massegehalt
B₂O₃ = 10,0–14,0% Massegehalt
ZnO = 4,0– 5,5% Massegehalt
CaO = 2,5– 4,0% Massegehalt
PbO = 2,0– 8,0% Massegehalt
Al₂O₃ = 0,5– 1,5% Massegehalt
TiO₂ = 0,5– 1,5% Massegehalt

und Läutermittelzusätzen bestehen.

Patentansprüche:

1. Optisches Glas verbesserter Kristallisationsstabilität und erhöhter Lichttransmission mit Brechzahlen $n_D = 1,660$ und Abbezahlen $v_D = 50,4$, das zumindest Bariumoxid, Siliziumdioxid, Borsäure, Zinkoxid, Kalziumoxid, Titandioxid und Aluminiumoxid enthält, **gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:**

BaO	44,0–47,0 % Massegehalt
SiO ₂	25,0–29,0 % Massegehalt
B ₂ O ₃	10,0–14,0 % Massegehalt
ZnO	4,0–5,5 % Massegehalt
CaO	2,5–4,0 % Massegehalt
PbO	2,0–8,0 % Massegehalt
Al ₂ O ₃	0,5–1,5 % Massegehalt
TiO ₂	0,5–1,5 % Massegehalt

2. Optisches Glas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzlich bis zu 1 % Massegehalt Läutermittel, wie z. B. As₂O₃, Sb₂O₃, Fluoride, Chloride oder andere bekannte Reduktionsmittel, enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft optisches Schwerstkronglas verbesserter Kristallisationsstabilität und erhöhter Lichttransmission mit Brechzahlen $n_D = 1,660$ und Abbezahlen $v_D = 50,4$, das zur kostengünstigen Herstellung von Linsen für z. B. Fotoobjektive und andere optische Bauelemente verwendet wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß Schwerstkrongläser aus dem ternären System BaO–B₂O₃–SiO₂ abgeleitet worden sind und diese Gläser in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung – auch bei vorgegebener optischer Lage – unterschiedliche Eigenschaften besitzen. Ein Nachteil der Gläser der optischen Lage $n_D = 1,660$ und $v_D = 50,4$ ist die zu geringe Kristallisationsstabilität, die das Erschmelzen in hochproduktiven Wannen nicht zuläßt.

Ein weiterer Nachteil ist zu geringe Lichttransmission, die Qualitätseinbußen hervorruft und spezielle Anwendungszwecke ausschließt.

Der so beschriebene Stand der Technik wird durch das kommerzielle Glas SSK5, Code Nr. 1267, belegt. In Tabelle 1 sind detaillierte Angaben gemacht, die zeigen, daß das Glas unzureichende Kristallisationsstabilität für kontinuierliche Wannenschmelzen und zu geringe Lichttransmissionsgrade besitzt. Es ist zur Herstellung in kontinuierlichen Wannenverfahren ungeeignet.

Die Notwendigkeit, die Kristallisationsneigung der optischen Gläser zu verringern und die Transmission zu erhöhen, wird in der Literatur vielfach begründet, z. B. von Hofmann, Ch. und Nordwig, W.: Silikatechnik 33 (1982) Heft 2, S. 56–58.

Eine Lösung der Probleme besteht darin, daß als hochbrechende Komponente La₂O₃ eingesetzt wird, obwohl das zum Erreichen der optischen Lage eigentlich nicht notwendig ist. Das heißt, daß La₂O₃ in das Glas eingeführt wird und andere hochbrechende Komponenten, wie z. B. BaO gleichzeitig reduziert werden. Solch eine Lösung wird z. B. mit dem kommerziellen Glas SSK N5/658509 offenbart. Nachteiligerweise werden jedoch durch den im Vergleich zu den anderen Glaskomponenten viel höheren La₂O₃-Preis die Gemeinkosten erhöht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die kostengünstige Herstellung eines speziellen Schwerstkronglases mit n_D ca. 1,660 und v_D ca. 50,4 in kontinuierlichen Wannenverfahren mit gleichzeitig verbessertem Gebrauchswert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht im Ermitteln neuer Glaszusammensetzungen, die die optische Lage von n_D ca. 1,660 und v_D ca. 50,4 realisieren und gleichzeitig so verbesserte Kristallisationsstabilität besitzen, daß sie in kontinuierlich betriebenen Wannen erschmolzen werden können. Mit der Eignung zum Schmelzen nach modernen Wannen-technologien können die Vorteile der Selbstkostensenkung, der Erhöhung der Arbeitsproduktivität und der verbesserten Reproduzierbarkeit der Glaseigenschaften wirksam werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Erhöhung der Lichttransmission bei unveränderten Rohstoffqualitäten und damit unveränderten Rohstoffkosten. Auf die Verwendung teurer, im Glas bisher nicht verwendeter Komponenten, soll außerdem aus Kostengründen verzichtet werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Glaszusammensetzung aus

BaO	44,0–47,0% Massegehalt
SiO ₂	25,0–29,0% Massegehalt
B ₂ O ₃	10,0–14,0% Massegehalt
ZnO	4,0–5,5% Massegehalt
CaO	2,5–4,0% Massegehalt
PbO	2,0–8,0% Massegehalt
Al ₂ O ₃	0,5–1,5% Massegehalt
TiO ₂	0,5–1,5% Massegehalt

bestehen.

Zur Verbesserung der Läuterung können den Glaszusammensetzungen zusätzlich bis zu 1% Massegehalt Läutermittel, wie z. B. As₂O₃, Sb₂O₃, Fluoride, Chloride oder andere Reduktionsmittel, zugesetzt werden.

Es wurde gefunden, daß in herkömmlichen Glassystemen enge Zusammensetzungsbereiche existieren, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Aufgaben zu lösen, daß

- der Kristallisationsbereich eingeengt, die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit stark reduziert und der gesamte Kristallisationsbereich zu wesentlich tieferen Temperaturen verschoben ist, so daß die Kristallisation keinen negativen Einfluß mehr hat
- die Lichttransmission im UV-nahen und gesamten sichtbaren Spektralgebiet sprunghaft erhöht ist.

Ausführungsbeispiel

In Tabelle 1 wird ein erfindungsgemäßes Ausführungsbeispiel dem kommerziellen Glas SSK5/1267 gegenübergestellt. Beide Gläser wurden unter gleichen Bedingungen im MF-beheizten Platintiegel mit 2500g berechnetem Glas erschmolzen. Bei praktisch gleicher optischer Lage wird die Kristallisation verringert und günstigerweise zu tieferen Temperaturen verschoben. Zusätzlich wurden die sprunghaft erhöhten spektralen inneren Transmissionsgrade für die Wellenlänge $\lambda = 400\text{nm}$ und 436nm und die Zunahme des inneren Lichttransmissionsgrade τ_{iv} aufgeführt. Dabei wurden Rohstoffe gleicher Reinheit verwendet.

Tabelle 1

Gegenüberstellung eines erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiels zum Stand der Technik

Beispiel 1

		kommerzielles Glas SSK 5/1267 Glassynthesen in % Massegehalt
BaO	45,4	46,0
SiO ₂	28,1	30,8
B ₂ O ₃	11,4	9,8
ZnO	4,7	5,2
CaO	3,3	3,6
PbO	4,2	–
Al ₂ O ₃	0,8	0,9
TiO ₂	1,4	2,9
As ₂ O ₃	0,5	–
Sb ₂ O ₃	0,2	0,8
	100,0	100,0
n_e	1,660	1,660
v_e	50,4	50,4
Kristallisationsbereich	650–920°C	750–1050°C
KG _{max}	ca. 60 µm/h	ca. 150 µm/h und ca. 170 µm/h
ΔT (KG _{max})	ca. –100 bzw. –150°C	
$\Delta\tau_{i400}$	> 36%	} für d = 100 mm
$\Delta\tau_{i436}$	> 15%	
$\Delta\tau_{iv}$	> 1,5%	