

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 555 982

②1 N° d'enregistrement national :

84 17799

⑤1 Int Cl⁴ : C 03 C 3/068, 4/20.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22 novembre 1984.

③0 Priorité : DE, 1^{er} décembre 1983, n° P 33 43 418.2.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 23 du 7 juin 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Firma SCHOTT GLASWERKE, personne
morale de droit allemand. — DE.

⑦2 Inventeur(s) : Danuta Grabowski, Ludwig Roß, Volkmar
Geiler, Karl Mennemann et Georg Gliemeroth.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et
Lepeudry.

⑤4 Verre optique ayant un indice de réfraction $\geq 1,90$, une constringence ≥ 25 et une résistance élevée aux agents
chimiques.

⑤7 Verre optique ayant un indice de réfraction d'au moins
1,90, une constringence d'au moins 25 et une très bonne
stabilité chimique ainsi qu'une grande stabilité à la cristallisa-
tion pour une viscosité inférieure à 100 dPa.s.

Ce verre a la composition suivante, en %-poids :

SiO₂, 0-10; B₂O₃, 2-20; Al₂O₃, 0-2; Σ SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, 7,6-
25; TiO₂, 1-16; ZrO₂, 0-10; La₂O₃, 35-55; Y₂O₃, 0,5-10; Nb₂O₅,
0,5-15; Gd₂O₃, 0-10; Ta₂O₅, 0-15; P₂O₅, 0-3.

FR 2 555 982 - A1

L'invention concerne un verre optique ayant un indice de réfraction $\geq 1,90$, une constringence ≥ 25 et une résistance élevée aux agents chimiques. Plus particulièrement, elle a pour but de créer une composition particulière de verre optique
5 permettant de fabriquer des verres optiques à indice de réfraction très élevé ($n_d > 1,90$), avec une dispersion relativement faible ($v_d > 25$), avec une résistance élevée aux agents chimiques et une stabilité élevée à la cristallisation, de façon à pouvoir couler des pièces de grandes dimensions (par exemple
10 200 x 200 x 100 mm), de bonne qualité optique, c'est-à-dire essentiellement exemptes de bulles, de stries et de cristaux. Outre ces spécifications principales, les verres selon l'invention satisfont aussi à l'exigence d'un coefficient de transmission élevé et uniforme sur un large domaine spectral de 500 à
15 2400 nm.

Les verres contenant du Yb_2O_3 , décrits dans la première demande publiée du brevet japonais N° 57 38 342, ne satisfont pas à la condition de bon coefficient de transmission. Aux environs d'une longueur d'onde de 900 nm, ils présentent une très forte
20 absorption.

L'état actuel de la technique est décrit dans de nombreux brevets. Le premier fascicule publié du brevet japonais N° 79 133 506 décrit des verres ayant un indice de réfraction $n_d \leq 1,95$ et une constringence comprise entre 33 et 39, verres
25 dans lesquels l'augmentation de l'indice de réfraction doit s'accompagner d'une augmentation de la teneur en GeO_2 pour donner un verre suffisamment stable, ce qui augmente considérablement le prix du mélange vitrifiable.

Les premiers fascicules publiés des brevets japonais N° 79 790 218 et 79 103 411 décrivent aussi des verres ayant un
30 indice de réfraction $\leq 1,95$ et une constringence analogue, verres qui, quand l'indice de réfraction augmente, contiennent un pourcentage croissant de WO_3 et de l'oxyde extrêmement cher GeO_2 , de façon à arriver à une stabilité suffisante à la
35 cristallisation.

La préparation d'un verre ayant un indice de réfraction

- > 1,95 n'est toutefois possible que dans les plages de compositions présentées dans J 29 42 038 ($n_d < 1,97$), ainsi que dans la demande allemande du 30.7.1981 correspondant au premier fascicule publié du brevet allemand 31 30 039. Les verres de
- 5 la première publication ci-dessus sont caractérisés en ce qu'ils tendent fortement à la cristallisation en présence de SiO_2 avec formation des sels de métaux lourds des anions complexes $[\text{Si}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]^{4-}$, ou encore, en l'absence de SiO_2 , présentent une résistance plus mauvaise aux agents chimiques. Par ailleurs,
- 10 pour atteindre les indices de réfraction élevés, la concentration du WO_3 dans ces verres doit aller jusqu'à 35 % en poids et celle du Ta_2O_5 , très cher, jusqu'à 31 % en poids. Les verres décrits dans le premier fascicule publié du brevet allemand N° 31 30 039, bien qu'ayant un indice de réfraction supérieur
- 15 à 2,0 et une contringence comprise entre 25 et 43, ne peuvent toutefois être travaillés que pour donner des pièces de faibles dimensions, dans lesquelles l'on est assuré d'un rapide refroidissement de la pâte, du fait de leur comportement de cristallisation.
- 20 Ici, l'on ne peut arriver aux indices de réfraction très élevés qu'en augmentant le pourcentage de Ta_2O_5 très cher (jusqu'à 20 % en poids) et en ajoutant du PbO et du TiO_2 (jusqu'à 13 % en poids), ce qui, pour sa part, a une influence nettement négative sur le coefficient de transmission du verre.
- 25 Le rapport optimal $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 = 1,3 - 1,9$ indiqué dans le premier fascicule publié du brevet allemand N° 31 30 039, ne concorde pas avec ce qui a été trouvé dans le système selon l'invention.
- Les verres selon l'invention utilisent essentiellement le
- 30 système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ est compris entre 0,2 et 1,5. Pour arriver à des indices de réfraction élevés > 1,90, il faut utiliser 35-55 %-poids de La_2O_3 et 0,5-10 % en poids de Y_2O_3 , ainsi que 10-16 % en poids de TiO_2 , et aussi 1,5-13 % en poids de Nb_2O_5 , ainsi
- 35 que 0-10 % en poids de Gd_2O_3 . Facultativement, on peut encore utiliser 0-15 % en poids de Ta_2O_5 et 0-2 % en poids de Yb_2O_3 ;

BaO et PbO peuvent être remplacés par ZnO, SrO, CaO.

Il est souhaitable d'avoir dans le système 0-8 % en poids de ZrO_2 . On peut de plus avoir 0-2 % en poids de P_2O_5 , 0-2 % en poids de SnO_2 , 0-4 % en poids de F^- , et 0-2 % en poids de

5 BaO.

Dans les verres selon l'invention, le point important réside dans le fait que l'on peut réaliser, dans les plages de compositions ci-dessus, des verres stables à la cristallisation, résistant aux agents chimiques, à indice de réfraction
10 élevé, voire très élevé, présentant un bon coefficient de transmission et une bonne qualité optique.

Le Tableau 1 présente 16 exemples de réalisation de verres ayant une composition entrant dans les limites préférées selon l'invention.

15 On prépare comme suit les verres selon l'invention :

On pèse les matières premières (oxydes, carbonates, nitrates, fluorures) ; on ajoute un agent d'affinage, par exemple As_2O_3 , à raison de 0,1-1 % en poids, puis on mélange bien. On fait fondre le mélange vitrifiable à environ 1350 à
20 1450°C dans un pot en céramique ou en platine, on affine à 1500 à 1550°C, puis on homogénéise bien à l'aide d'un guinand. Le verre est coulé dans des moules métalliques à une température de coulée d'environ 1350°C, et à une viscosité d'environ 10 dPa.s.

25 Exemple de fonte pour 1000 kg de verre (calculé)

Oxyde	%-poids	Matière premières	Prise d'essai (kg)
SiO_2	4,50	Si pur	45,09
B_2O_3	10,0	H_3BO_3	117,30
La_2O_3	35,0	La_2O_3	353,22
30 Y_2O_3	10,0	Y_2O_3	101,01
Gd_2O_3	7,60	Gd_2O_3	76,00
TiO_2	15,80	TiO_2	158,15
ZrO_2	7,50	ZrO_2	75,25
Nb_2O_5	9,50	Nb_2O_5	95,04
			1081,06
35		As_2O_3	1,00
		(agent d'affinage)	
			1082,05 kg
		(mélange vitrifiable)	

Les propriétés de ce verre sont données sur le Tableau 1,
Exemple 9.

voir Tableau page suivante

	1	2	3	4	5	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	8,50	2,50	8,50	8,50	6,50	7,50	4,50	4,50	5,50	4,50	6,50	4,50	5,50	2,50	6,50	6,00	4,50
B ₂ O ₃	13,00	19,00	11,00	10,00	5,00	5,00	6,00	6,00	5,00	10,00	4,50	6,00	5,00	5,00	5,00	5,00	6,80
La ₂ O ₃	38,00	38,00	38,00	38,00	48,00	49,50	53,00	48,00	48,00	35,00	44,00	53,00	48,00	48,00	48,00	48,00	42,10
Y ₂ O ₃	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	0,50	8,50	8,50	8,10	10,00	9,70	8,50	8,10	5,60	0,50	0,50	10,00
Gd ₂ O ₃	7,60	7,60	7,60	7,60	7,60	4,00				7,60				7,60	7,60	7,60	10,00
TiO ₂	10,50	10,50	12,50	12,50	10,50	6,20	4,10	10,50	15,80	10,00	10,00	10,50	10,50	10,00	10,50	10,50	10,50
ZrO ₂	6,40	6,40	6,40	6,40	6,40	3,60	6,40	6,40	6,40	7,50	6,50		6,40	8,50	6,40	6,40	6,40
Ta ₂ O ₅						11,00	3,40	14,00			6,00	3,40	6,00	4,20	6,00	6,00	6,00
Nb ₂ O ₅	9,50	9,50	9,50	10,50	9,50	9,00	13,00	1,50	9,50	9,50	9,10	13,00	9,50	6,90	9,50	9,50	9,50
PbO						3,60											
BaO											2,00						
Bi ₂ O ₃											1,50						
Al ₂ O ₃														1,50			
As ₂ O ₃	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10	0,20	0,20	0,20	0,10	0,20	0,20	0,20	0,20	0,40	0,20	0,20
SnO ₂																	0,50
P ₂ O ₅																	
F																	
n _D	1,9178	1,9230	1,9463	1,9575	1,9908	1,9920	1,9936	1,9980	2,0041	2,011	2,0156	2,0157	2,0145	2,0214	2,025	2,0233	
v _D	34,40	31,50	30,00	29,5	30,3	30,4	30,8	30,5	27,5	29,2	28,7	28,9	29,20	20,06	28,8	28,9	
(g/cm ³)	4,67	4,57	4,78	4,83	5,30	5,35	5,25	5,19	4,98	5,05	5,30	5,40	4,95	5,40	5,38	5,30	
λ 700 nm/ 25 nm	0,79	0,78	0,79	0,78	0,75	0,70	0,72	0,74	0,80	0,78	0,80	0,81	0,77	0,80	0,80	0,79	
SiO ₂ /B ₂ O ₃	0,65	0,13	0,77	0,85	1,30	1,50	0,75	1,10	0,45	1,44	0,75	1,10	0,50	1,30	1,20	0,90	

Revendications

1. Verre optique, ayant un indice de réfraction $\geq 1,90$, une constringence ≥ 25 , et en particulier une bonne résistance aux agents chimiques (temps pour l'érosion de $1 \mu\text{m}$ d'une surface polie par du HNO_3 0,5 N : supérieur à 50 heures), avec
- 5 une stabilité élevée à la cristallisation pour une viscosité $< 100 \text{ dPa.s}$, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante, en %-poids :

10	SiO_2	0 - 10
	B_2O_3	2 - 20
	Al_2O_3	0 - 2
	$\Sigma\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	7,6 - 25
15	TiO_2	1 - 16
	ZrO_2	0 - 10
	La_2O_3	35 - 55
	Y_2O_3	0,5 - 10
	Nb_2O_5	0,5 - 15
	Gd_2O_3	0 - 10
	Ta_2O_5	0 - 15
	P_2O_5	0 - 3

2. Verre selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente la composition suivante, en %-poids :

25	SiO_2	0,5 - 10
	B_2O_3	2 - 20
	Al_2O_3	0 - 1,5
	GeO_2	0 - 2,0
	$\Sigma\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$	7,5 - 25
30	TiO_2	10 - 16
	ZrO_2	0 - 8
	La_2O_3	35 - 55
	Y_2O_3	0,5 - 10
	Nb_2O_5	1,5 - 13
	Ta_2O_5	0 - 10
	P_2O_5	0 - 2
	Gd_2O_5	0 - 10

3. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2,

caractérisé en ce qu'il contient 0-10 % en poids de Bi_2O_3 .

4. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient 0-2 % en poids de SnO_2 .

5 5. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient 0-4 % en poids de F^- .

6. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le rapport entre la teneur en SiO_2 et la teneur en B_2O_3 est comprise entre 0,1 et 1,6.

10 7. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il contient 0-15 % en poids de MO (MO = CaO, SrO, BaO, ZnO, PbO).

8. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il contient 0-2 % en poids de Yb_2O_3 .

15 9. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la somme de Nb_2O_5 et de Ta_2O_5 est de 9-20 % en poids.

20 10. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le La_2O_3 est remplacé en totalité ou en partie par d'autres oxydes des terres rares, et que la somme des oxydes des terres rares est de 30-55 % en poids.

11. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il contient 0-2 % en poids de CeO_2 .

12. Verre selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient 0-3 % en poids de WO_3 .