



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 144 163

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	144 163	(44)	01.10.80	Int. Cl. ³ 3(51)	C 03 C 3/10
(21)	AP C 03 C / 213 404	(22)	05.06.79		
(31)	P 28 24 891.1	(32)	07.06.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Faulstich, Marga; Geiler, Volkmar; Gliemerth, Georg,
Dr. Dipl.-Ing., DE

(73) Spezial-Glas GmbH, Mainz, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Leichte hochbrechende Brillenrohgläser

(57) Brillenrohgläser mit hoher Brechzahl und niedrigem spezifischem Gewicht. Ziel der Erfindung sind Gläser mit Brechwerten 1,77 bis 1,81 und Dichten $< 3,8$, die eine hohe Kristallisationsstabilität im Viskositätsbereich von > 200 Poise, einen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha \cdot 10^7$ zwischen 20 und $300 \text{ }^\circ\text{C} \leq 100$ mit guter chemischer Beständigkeit. Das spezifische Gewicht und die Kristallisationsneigung soll durch eine geeignete Zusammensetzung der Gläser erreicht werden. Die Gläser bestehen daher weitgehend aus leichten Kationenoxiden, Glasbildnern, Alkalioxiden und Erdalkalioxiden.

Leichte hochbrechende Brillenrohgläser

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Brillenrohgläser mit hoher Brechzahl und niedrigem spezifischen Gewicht.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Will man das bisher bekannte leichteste hochbrechende Brillenglas ($n_d = 1,70$, $s = 3,0$) durch ein höherbrechendes Brillenrohglas (z.B. $n_d = 1,79$) ersetzen, um Brillengläser für hohe Dioptriewerte mit noch geringeren Randdicken (für Minusgläser) und/oder noch geringeren Mittendicken (für Plusgläser) herstellen zu können, die das optisch wirksame Gesichtsfeld weiter vergrößern und den kosmetischen Effekt noch mehr verbessern, müßte die Dichte etwa 3,3 betragen, wenn das Rohglasgewicht etwa gleich bleiben soll.

Erreicht ein Glas mit der Lichtbrechung $n_d = 1,79$ eine Dichte von $\sim 3,7$, beträgt die evtl. zumutbare Gewichtszunahme $\sim 12\%$ für Minus- und Plus-Brillenrohgläser gegenüber einem Glas der Brechung $n_d = 1,70$ mit der Dichte 3,0.

Es sind bereits optische Gläser mit Brechwerten $n_d 1,76 - 1,80$ und spezifischen Gewichten $\geq 4,5$ bekannt, die wegen ihres Gewichtes nicht für den Einsatz von Brillenrohgläsern geeignet sind, obwohl diese Gläser als Massengläser kontinuierlich gefertigt werden können.

Beispiele hierfür sind die bekannten Schwerflintgläser

SF 6	nd = 1,8051	vd = 25,43	s = 5,18
SF 11	nd = 1,7847	vd = 25,76	s = 4,74
SF 14	nd = 1,7612	vd = 26,53	s = 4,54.

Auch die bekannten LaF-Gläser mit der optischen Lage $nd > 1,77$, aber geringerer Dispersion als die Schwerflinte, haben spezifische Gewichte $> 4,0$;

Zum Beispiel die bekannten LaF- und LaSF-Gläser:

LaF 25	nd = 1,7843	vd = 41,30	s = 4,45
LaF 22	nd = 1,7818	vd = 37,1	s = 4,21
LaF 9	nd = 1,7950	vd = 28,39	s = 4,96
LaSF N 3	nd = 1,8080	vd = 40,75	s = 4,68
LaSF 8	nd = 1,80741	vd = 31,61	s = 4,87.

Es sind weiter hochbrechende optische Gläser bekannt ^{x)} mit Brechwerten nd 1,75 - 1,80, deren Dichte-Werte $\bar{\rho} \approx 4,0$ betragen, die sich aber wegen ihrer starken Kristallisationsneigung nicht für die kontinuierliche Fertigung von Massengläsern (z.B. Brillenrohgläsern) und für Tiegelschmelzen eignen. Die Kristallisationsneigung wird durch die Größe der Kristallwachstumsgeschwindigkeit und des Kristallisationstemperaturbereiches in Bezug auf die Viskosität bestimmt.

Die Gläser mit nd 1,75 bestehen zu 14 - 46 Gew.-% aus Erdalkalioxiden, wobei ein Gehalt an schwerem BaO von $\bar{\rho} > 10$ Gew.-% vorgeschrieben ist. Der ZnO-Gehalt beträgt 10 - 20 Gew.-%, der TiO₂-Gehalt 10 - 25 Gew.-%. Diese Gläser enthalten 12 - 20 Gew.-% SiO₂ und 8 - 20 Gew.-% B₂O₃ als Glasbildner, wobei die Summe der Glasbildner < 31 Gew.-% ausmacht. Die Farbe dieser hoch-titanhaltigen Gläser muß durch rasches ^{x)} (DE-PS 12 60 712).

Abkühlen so beeinflusst werden, daß das Glas eine nicht starke Titan-Farbe (gelbbraun) erhält. Die Gläser müssen bei einer Viskosität < 100 Poise abgegossen werden, weil die starke Kristallisationsneigung eine Wannenfertigung und eine Automatenverarbeitung bei einer Viskosität zwischen 200 - 600 Poise nicht zuläßt. Nachteilig für diese Gläser ist der hohe ZnO-Gehalt von 10 - 20 Gew.-% in Verbindung mit dem hohen TiO₂-Gehalt von 10 - 25 Gew.-%.

Ziel der Erfindung

Ziel der vorliegenden Erfindung sind neue Gläser für die Brillenherstellung mit Brechwerten 1,77 - 1,81 und Dichten $\bar{\rho} < 3,8$, die zusätzlich folgende Bedingungen erfüllen, um technisch herstellbar und einsetzbar zu sein:

- a) Hohe Kristallisationsstabilität im Viskositätsbereich von > 200 Poise, damit eine kontinuierliche Fertigung gewährleistet ist;
- b) Ausdehnungskoeffizient $\alpha \cdot 10^7$ zwischen 20 - 300 °C $\bar{\alpha} < 100$
- c) Gute chemische Beständigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, optische Gläser für Brillen zu schaffen, die durch ihre Zusammensetzung ein spezifisches Gewicht erhalten, das den Einsatz als Brillenglas ermöglicht und dessen Kristallisationsneigung eine kontinuierliche Fertigung sichert.

Die erfindungsgemäßen neuen Gläser bestehen weitgehend (> 80 Mol.-%) aus leichten Kationenoxiden [Mollgewicht < 100], wobei wegen der hohen Brechung auf mehrwertige Komponenten, wie La_2O_3 (< 8 Mol.-%) und ggf. Y_2O_3 , nicht verzichtet werden kann. Y_2O_3 vermindert das spezifische Gewicht gegenüber La_2O_3 . La_2O_3 kann weitgehend durch Y_2O_3 ersetzt werden, wird aber nur dann in kleinen Anteilen durch Y_2O_3 ersetzt, wenn damit eine Verminderung der Kristallisationsneigung verbunden ist.

Der Anteil der Glasbildner $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 (+ \text{P}_2\text{O}_5 + \text{GeO}_2)$ beträgt 30 - 40 Gew.-%, wobei der SiO_2 -Gehalt größer als der B_2O_3 -Gehalt sein soll.

Der Alkaligehalt dieser Gläser wird in folgenden Grenzen gehalten:

Li_2O	0 - 5	} 0 - 5 Gew.-%
Na_2O	0 - 5	
K_2O	0 - 5,	

so daß der gewünschte Ausdehnungskoeffizient $\alpha \cdot 10^7$ zwischen 20 - 300 °C \leq 100 eingestellt werden kann.

Die Summe der Erdalkalien soll 19 - 25 Gew.-% betragen, wobei der BaO-Gehalt nicht höher als 8 Gew.-% sein soll und der BaO + SrO-Gehalt < 15 Gew.-% sowie der MgO- + CaO-Gehalt zwischen 7 - 15 Gew.-% liegen soll.

Die erfindungsgemäßen Gläser bestehen somit aus:

a) über 80 Mol.-% ein- bis mehrwertiger Kationenoxide mit Mollgewichten \bar{z} 100, nämlich

SiO_2	24 - 30 Mol.-%
B_2O_3	17 - 23 Mol.-%
$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$	40 - 48 Mol.-%
Alkalioxide	0 - 8 Mol.-%
$\text{MgO} + \text{CaO}$	12 - 22 Mol.-%
TiO_2	12 - 21 Mol.-% und

b) unter 20 Mol.-% Kationenoxide mit einem Molgewicht \bar{z} als 100, nämlich

La_2O_3	4 - 8 Mol.-%	
P_2O_5	0 - 1 Mol.-%	
BaO	0 - 5 Mol.-%	
$\text{BaO} + \text{SrO}$	5 - 10 Mol.-%	
PbO	0 - 2 Mol.-%	
Al_2O_3	0 - 1 Mol.-%	
ZrO_2	0 - 2 Mol.-%	
Nb_2O_5	0 - 1,5 Mol.-%	} 0 - 2
Ta_2O_5	0 - 1,5 Mol.-%	
WO_3	0 - 0,5 Mol.-%	

213404 -6-

25.9.1979

55 503/16

Die erfindungsgemäßen Gläser bestehen (in Gew.-%) aus:

SiO ₂	15 - 20	
B ₂ O ₃	10 - 20	
CaO	8 - 15	
La ₂ O ₃	16 - 26	
TiO ₂	15 - 25	
SiO ₂ + B ₂ O ₃	30 - 40	
Erdalkalioxide	20 - 25	(BaO \bar{z} 8 Gew.-%)
MgO	0 - 3	
SrO	1,0 - 10	} 8 - 15
BaO	0 - 8	
ZnO	0 - 4	
PbO	0 - 2	
Al ₂ O ₃	0 - 2	
ZrO ₂	0 - 3	
Nb ₂ O ₅	1 - 5	
Ta ₂ O ₅	0 - 2	
Alkalioxide	0 - 5	
P ₂ O ₅	0 - 3	
GeO ₂	0 - 3	

Die Summe der zweiwertigen Komponenten soll 20 - 29 Gew.-% betragen, wobei CaO + MgO nicht höher als 15 Gew.-% sein darf, weil anderenfalls die Kristallisationsneigung beträchtlich zunimmt. ZnO kann zur Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten

bis zu 4 Gew.-% zugesetzt werden; erst bei höherem ZnO-Gehalt nimmt die Kristallisations- und Entmischungsneigung zu. P_2O_5 bzw. GeO_2 können in kleinen Anteilen eingesetzt werden, wenn damit eine maximale Kristallisationsstabilisierung erreicht wird.

Ausführungsbeispiele

In den nachstehenden Tabellen sind spezifische Beispiele für Gläser im erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereich zusammengestellt.

Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzungen von 12 beispielhaften Gläsern in Gewichtsprozent, in Tabelle 2 sind die gleichen Gläser in Mol-prozent zusammengefaßt.

Tabelle 1

Zusammensetzungen in Gew.-%

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Oxide												
SiO ₂	15,0	17,4	16,3	17,0	18,6	18,8	19,4	18,6	18,0	19,7	19,5	18,7
B ₂ O ₃	16,0	17,4	17,3	17,0	15,6	15,8	15,6	15,6	15,2	16,0	15,6	15,7
P ₂ O ₅	-	-	-	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	0,8	-	-	2,4	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	0,3	-	-	0,9	0,1	-	2,0
K ₂ O	-	-	-	-	-	0,2	-	-	0,5	-	-	-
MgO	-	-	-	-	1,9	1,0	1,0	-	-	-	0,1	-
CaO	11,5	11,8	11,7	12,4	8,8	12,4	8,8	8,8	8,5	8,5	8,8	9,9
SrO	5,0	8,2	8,1	8,0	9,8	7,9	9,8	9,8	8,0	8,0	9,8	8,0
BaO	8,0	3,0	3,1	1,0	2,0	-	2,0	2,0	2,8	4,0	2,0	2,0
ZnO	-	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	1,0	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
La ₂ O ₃	26,3	24,6	26,0	22,4	23,4	19,1	23,4	23,4	16,1	19,5	22,8	23,2
Y ₂ O ₃	-	-	-	1,0	-	1,0	-	-	-	1,0	-	-
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	2,0	-	-
TiO ₂	17,0	17,4	17,3	17,0	16,6	16,8	16,6	16,5	22,9	17,1	16,6	17,8
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	1,0
Nb ₂ O ₅	-	-	-	3,0	2,9	3,0	3,0	2,9	2,8	3,0	3,0	1,5
WO ₃	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	0,5	-	-
As ₂ O ₃	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-
NaCl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ +B ₂ O ₃	31,0	34,8	33,6	34,0	34,2	34,6	35,0	34,2	33,2	35,7	35,1	34,4
MgO + CaO	11,5	11,8	11,7	12,4	10,7	13,4	9,8	8,8	8,5	8,5	9,8	9,9
BaO + SrO	13,0	11,2	11,2	9,0	11,8	7,9	11,8	11,8	12,3	9,0	11,8	10,0
Alkali-oxide	-	-	-	-	-	1,3	-	-	3,8	0,3	-	2,0
nd	1,7992	1,789,2	1,795,8	1,7928	1,7927	1,7846	1,788	1,7986	1,8115	1,7737	1,7889	1,7861
vd	34,1	34,4	34,3	33,7	33,6	33,7	33,8	33,1	30,4	33,2	33,6	33,4
s	3,78	3,67	3,71	3,60	3,67	3,54	3,66	3,74	3,54	3,56	3,66	-

Tabelle 2

Oxide	Zusammensetzungen in Mol.-%											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	22,9	25,3	24,1	24,9	27,2	26,0	28,6	28,1	24,4	28,5	28,7	27,3
B ₂ O ₃	21,2	21,9	22,1	21,5	19,7	18,9	19,8	20,4	17,8	19,9	19,8	19,8
P ₂ O ₅	-	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	-	-	2,2	-	-	6,5	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	0,4	-	-	1,2	0,4	-	2,8
K ₂ O	-	-	-	-	-	0,2	-	-	0,4	-	-	-
MgO	18,8	18,4	18,6	19,4	4,1	2,1	2,2	14,3	12,3	13,2	2,2	15,5
CaO	4,1	6,9	6,9	6,8	13,3	18,4	13,9	8,6	7,4	6,7	13,9	6,8
SrO	4,8	1,7	1,8	0,6	8,3	6,3	8,4	1,2	1,5	-	8,4	1,1
BaO	-	-	-	-	1,1	-	1,2	-	-	4,3	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0,9	-	-	6,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
La ₂ O ₃	7,4	6,6	7,1	0,4	6,3	4,9	6,3	6,5	4,0	5,2	6,7	6,2
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,4	-	-	-	0,4	-	-
Bi ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	19,5	19,1	19,3	18,7	18,2	17,5	18,4	18,8	23,3	1,4	18,4	19,6
HfO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	1,0	1,0	0,9	0,9	1,0	0,9	0,9	0,1	0,2
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	0,5
WO ₃	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	0,2	-	-
As ₂ O ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-
NaCl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ +B ₂ O ₃	44,1	47,2	46,2	46,4	46,9	44,9	48,4	48,5	42,2	48,4	48,5	47,1
MgO+CaO	18,8	18,4	18,6	19,4	17,9	20,5	16,1	14,3	12,3	13,2	16,1	15,5
BaO+SrO	9,2	8,6	8,7	7,4	9,4	6,3	9,6	9,8	8,9	6,7	9,5	7,9
Alkali-oxide	-	-	-	-	-	2,8	-	-	8,1	0,4	-	2,8

Erfindungsanspruch

Leichte hochbrechende Brillenrohgläser mit Brechwerten $n_d = 1,77 - 1,81$ und mit niedrigen spezifischen Gewichten $s = 3,4 - 3,8$, bestehend aus:

- a) über 80 Mol.-% ein- bis mehrwertiger Kationenoxide mit Molgewichten $\bar{Z} > 100$, nämlich

SiO_2	24 - 30 Mol.-%
B_2O_3	17 - 23 Mol.-%
$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$	41 - 48 Mol.-%
Alkalioxide	0 - 8 Mol.-%
$\text{MgO} + \text{CaO}$	12 - 22 Mol.-%
TiO_2	17 - 21 Mol.-% und

- b) unter 20 Mol.-% Kationenoxide mit einem Molgewicht $>$ als 100, nämlich

La_2O_3	4 - 8 Mol.-%
P_2O_5	0 - 1 Mol.-%
BaO	0 - 5 Mol.-%
$\text{BaO} + \text{SrO}$	5 - 10 Mol.-%
PbO	0 - 2 Mol.-%
Al_2O_3	0 - 1 Mol.-%
ZrO_2	0 - 2 Mol.-%
Nb_2O_5	0 - 1,5 Mol.-%
Ta_2O_5	0 - 1,5 Mol.-%
WO_3	0 - 0,5 Mol.-%

} 0 - 2