



(10) **DE 10 2022 105 555 B4** 2023.10.12

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2022 105 555.8**
(22) Anmeldetag: **09.03.2022**
(43) Offenlegungstag: **14.09.2023**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **12.10.2023**

(51) Int Cl.: **G02B 1/00** (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
C03C 3/17 (2006.01)
C03C 4/02 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE

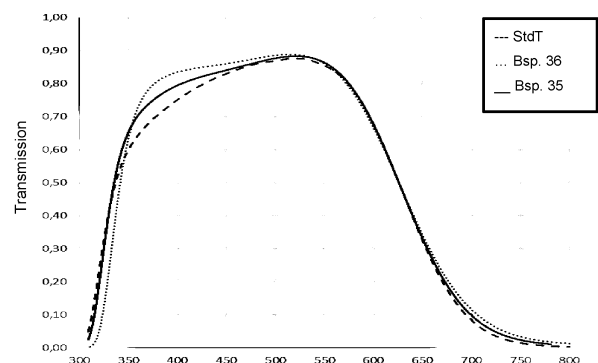
(72) Erfinder:
Schreder, Bianca, Dr., 65843 Sulzbach, DE; Wölfel, Ute, 55130 Mainz-Laubenheim, DE; Hansen, Stefanie, 55457 Gensingen, DE; Biertümpfel, Ralf, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2012 210 552	A1
CN	1 10 194 589	A

(54) Bezeichnung: **Filterglas, Filter sowie Verfahren zur Herstellung eines Filterglases**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Filterglas enthaltend > 1,1 bis 6,0 Gew.-% Li₂O und mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus Na₂O und K₂O und umfassend die folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Filtergläser, insbesondere Phosphatgläser, die für den Einsatz als Filter blau eingefärbt sind, sowie deren Herstellung.

[0002] Die Filtergläser der oben genannten Art können als so genannte optische Bandpassfilter eingesetzt werden, also als Filter mit einem mehr oder weniger schmalen Wellenlängenbereich hoher Transmission (Durchlassbereich), der von zwei Sperrbereichen mit sehr geringer Transmission umgeben ist. Derartige Gläser finden als optische Glasfilter Verwendung zum Beispiel als Farbkorrektionsfilter in Farbvideokameras, Digitalkameras und Smartphonekameras. Weitere Anwendungsbereiche sind Filter zur Blockung der nahen IR (NIR)-Strahlung von LEDs z.B. in Displays etc. Neben der hohen Transparenz im Wellenlängenbereich zwischen ca. 400 und ca. 600 nm, insbesondere zwischen 430 und 565 nm, ist für solche Gläser eine steile Kante, d.h. ein schneller Abfall der Transmission, zum daran anschließenden UV-Bereich ab kleiner 400 nm und eine sehr geringe Transmission bei Wellenlängen größer 700 nm wünschenswert. Ebenfalls wünschenswert ist ein möglichst steiler Abfall der Transmissionskurve zum NIR-Bereich des Spektrums.

[0003] NIR-blockende Filter werden außerdem in den Bereichen Aviation / Navigation eingesetzt, weshalb eine gewisse Farborttreue bei starker Blockung notwendig ist (z.B. Farbort weiß oder grün). Während der UV-Bereich möglichst vollständig geblockt werden soll, zum Beispiel um Beschädigungen empfindlicher elektronischer Anordnungen durch die energiereiche Strahlung zu vermeiden, soll die Intensität der einfallenden Strahlung im Bereich größer 700 nm abgeschwächt werden, so dass zum Beispiel bei der Verwendung in Kameras der durch die CCD (charge coupled device)-Sensoren verursachte Rotstich der Aufnahme kompensiert wird.

[0004] Für den Einsatz als Filter sind kupferoxidhaltige Fluorphosphatgläser aus dem Stand der Technik bekannt (z.B. DE 10 2012 210 552 A1, DE 10 2011 056 873 A1). Diese Gläser haben jedoch den Nachteil, dass ihre Herstellung aufgrund der oftmals sehr hohen Fluorgehalte schwierig ist, weil Fluor selbst und die Fluoride vieler Glaskomponenten unter den Bedingungen üblicher Herstellungsverfahren flüchtig sind. Aufgrund ihres relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (gemessen im Temperaturbereich zwischen 20 bis 300°C) von $> 13 \times 10^{-6}/K$ ist die Bearbeitung, Nachbearbeitung und/oder Weiterbearbeitung (z.B. das Schneiden, Polieren, Bonden im Rahmen von „Wafer-Level-Packaging“) der Fluorphosphatgläser sehr schwierig und aufwändig. Beispielsweise ist infolge thermisch induzierter mechanischer Spannungen bei einer dafür erforderlichen Fixierung der Gläser die Bruchgefahr hoch. Es wurden daher viele Anstrengungen unternommen, die Zusammensetzungen von Fluorphosphatgläsern mit dem Ziel zu optimieren, Gläser zu erhalten, die einerseits eine gute Beständigkeit aufweisen und andererseits über ökonomische Herstellungsverfahren zugänglich sind.

[0005] Ferner sind für den Einsatz als Filtergläser auch weitgehend fluorfreie kupferoxidhaltige Phosphatgläser bekannt (z.B. US 2007 / 0 099 787 A1, DE 40 31 469 C1, DE 10 2017 207 253 B3, CN 1 10 255 886 A, CN 1 10 194 592 A Auch in der CN 1 10 194 589 A werden weitgehend fluorfreie kupferoxidhaltige Phosphatgläser als Filtergläser beschrieben, welche mit V_2O_5 dotiert sind. DE 10 2012 210 552 A1 offenbart neben fluorhaltigen Filtergläsern auch im Wesentlichen fluorfreie Filtergläser, welche mit CuO und gegebenenfalls mit CoO als farbgebende Komponenten dotiert sind.

[0006] Zwar können solche Gläser aufgrund ihres im Vergleich zu Fluorphosphatgläsern geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten besser bearbeitbar sein. Ihre Witterungsbeständigkeit (auch „Klimastabilität“) ist jedoch in der Regel schlechter als die Witterungsbeständigkeit der Fluorphosphatgläser. Weiterhin ist problematisch, dass die Rohstoffe für derartige Gläser hohe Schmelzpunkte und damit hohe Einschmelztemperaturen aufweisen, d.h. die Rohstoffe dieser Gläser schmelzen häufig erst bei Temperaturen deutlich über 1100°C (z.B. oberhalb von 1200°C) auf. Bei derartig hohen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Kupfers (d.h. Cu(II):Cu(I):Cu(0)) bereits zu den niedrigeren Oxidationsstufen hin. Das bringt für Filteranwendungen insbesondere bei höheren Konzentrationen an Kupferoxid mehrere Nachteile mit sich: Zum einen verschlechtert sich die Transmission an der UV-Kante durch höhere Anteile an einwertigem Kupfer (Cu(I); Cu_2O). Zum anderen bildet sich vermehrt elementares Kupfer (Cu(0)), welches Produktionselemente aus Platin legiert, wodurch diese thermisch instabil werden, so dass es zu einem Platineintrag ins Glas kommt mit der Folge, dass sich die Transmission an der UV-Kante weiter verschlechtert bis hin zur Zerstörung der Pt-Bauteile. Zur Stabilisierung der höheren Oxidationsstufe bei bestimmten Ionen wie Kupferionen wird bei bekannten Phosphatgläsern die Zugabe eines Oxidationsmittels wie CeO_2 , MnO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 für nötig erachtet (z.B. US2007/0099787 A1; DE 40 31 469 C1).

[0007] Im Zuge der immer kleiner werdenden Komponenten für elektronische Geräte steigt der Bedarf an sehr dünnen Filtern, d.h. $\leq 0,21$ mm, z.B. mit Dicken von ca. 0,11 mm, für welche die Gläser stärker eingefärbt sein müssen. Durch einen höheren Gehalt an CuO kann zwar die Steilheit der Transmissionskurve zum NIR-Bereich des Spektrums verbessert werden, allerdings verändert sich dadurch wiederum das Gleichgewicht der Spezies Cu(I) : Cu(II) mit der Folge, dass mehr Cu(I) vorliegt, wodurch die Transmission im Durchlassbereich des Filterglases sinkt.

[0008] Außerdem führt ein hoher Gehalt an CuO zu Problemen bei der Glasherstellung, da die färbenden Komponenten wie CuO bei höheren Gehalten nicht nur als farbgebende Komponenten wirken, sondern auch als Glasbestandteile Auswirkungen auf das Glasgefüge und andere physikalische Eigenschaften des Glases haben, indem Cu(I) und Cu(II) Ionen mit Alkalimetall-Ionen und Erdalkalimetall-Ionen im Glasnetzwerk um vorhandene Plätze konkurrieren.

[0009] Bei der Verwendung von kupferhaltigen Phosphatgläsern für optische Filter ist man bei sehr guten optischen Eigenschaften im Hinblick auf einige Dinge bisher limitiert: zum einen sind Phosphatgläser nur bedingt witterungsstabil, zum anderen ist die mechanische Festigkeit teilweise unzureichend. Außerdem bestehen im Hinblick auf die Zusammensetzung mehrere Zielkonflikte: Al_2O_3 und SiO_2 können die Klimaresistenz der Phosphatgläser auf der einen Seite verbessern, tragen jedoch auf der anderen Seite zur Erhöhung der Einschmelztemperaturen bei mit den oben beschriebenen negativen Auswirkungen auf das Gleichgewicht der Kupferspezies. Die Anwesenheit von Alkali-Ionen führt zu einem Glas mit niedrigerer Einschmelztemperatur, was vorteilhaft für das Gleichgewicht der Kupferspezies ist, allerdings verschlechtert sich durch den Alkali-Anteil wiederum die Klimaresistenz des Glases.

[0010] Darüber hinaus erfordert die zunehmende Miniaturisierung der optischen Komponenten immer geringere Filterdicken, was jedoch deutlich höhere Konzentrationen an CuO erfordert, um die erforderlichen optischen Eigenschaften zu erzeugen. Höhere CuO Gehalte führen jedoch zu den oben dargestellten Problemen.

[0011] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Filtergläser bereitzustellen, welche die Probleme des Standes der Technik lösen.

[0012] Die Lösung dieser Aufgabe ist mit den Gegenständen der Patentansprüche gelungen.

[0013] Die Lösung der Aufgabe gelingt insbesondere mit einem Filterglas enthaltend $> 1,1$ bis $6,0$ Gew.-% Li_2O und mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus Na_2O und K_2O und umfassend die folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

P_2O_5	55,0	-	75,0
Al_2O_3	4,1	-	8,0
CuO	8,0	-	18,0
V_2O_5	0	-	$<0,8$
SiO_2	$\leq 2,0$		
F	$\leq 2,0$		
Summe R'O (R=Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)	0	-	11,0
Summe R_2O (R=Li, Na, K)	3,0	-	17,0

wobei das Filterglas, bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm, eine mittlere Transmission T_{avg} im Bereich 430-565 nm von mindestens 83%, vorzugsweise mindestens 85%, bevorzugt mindestens 86% oder mindestens 87% und/oder wobei das Filterglas, bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm, eine Transmission bei 700 nm von maximal 12%, vorzugsweise maximal 11,5%, bevorzugt maximal 11% aufweist.

[0014] Die Fig. 1 bis Fig. 5 zeigen Transmissionskurven mit vorteilhaften Transmissionseigenschaften von Filtergläsern mit erfindungsgemäßer Zusammensetzung (Beispiele 33 bis 36 aus Tabelle 3), bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm. Filtergläser für die oben beschriebenen Anwendungen werden im Gegensatz zu anderen Gläsern oft anhand konkreter Transmissionseigenschaften charakterisiert, wie z.B. durchschnittliche Transmission T_{avg} in einem definierten Ausschnitt des Durchlassbereiches sowie Blockung im

Sperrbereich. Auch die Angabe eines T_{50} -Wertes kann vorteilhaft sein. Diese Angaben werden für eine definierte Referenzdicke, die im Rahmen der Offenbarung 0,205 mm beträgt, gemacht, was nicht bedeutet, dass die produzierten Gläser diese Dicke aufweisen.

[0015] Die erfindungsgemäßen Gläser erscheinen für das menschliche Auge blau, blaugrün, türkis oder cyan, in größeren Dicken und bei hohen CuO-Gehalten bis hin zu schwarz und können als IR-Cut-Filter eingesetzt werden. Die Farben sind dabei für viele Anwendungen nebensächlich. Vielmehr ist die Filtercharakteristik durch die Absorption im UV bis ca. 300 nm und im nahen IR (NIR) bei ca. 850 nm durch die Zugabe des farbgebenden Oxides CuO entscheidend für die Anwendung als Filter z.B. vor dem Sensor digitaler Kameras. Die UV-Blockung wird dabei durch das Grundglas selbst sowie durch CuO verursacht. Um die UV-Transmission ab einer Wellenlänge von 400 nm, insbesondere ab 430 nm - denn kürzere Wellenlängen werden vom Menschen optisch nicht mehr wahrgenommen - möglichst hoch zu halten, können Oxidationsmittel wie Nitrate und/oder Vanadiumoxid (V_2O_5) eingesetzt werden.

[0016] In einer vorteilhaften Ausführung umfasst das Filterglas in Gew.-%:

P_2O_5	55,0	-	70,0
Al_2O_3	4,1	-	7,0
CuO	8,0	-	18,0
Li_2O	>1,1	-	6,0
V_2O_5	0	-	<0,8
SiO_2	$\leq 2,0$		
F	$\leq 2,0$		
Summe R'O (R'=Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)	4	-	11,0
Summe R_2O (R=Li, Na, K)	7,0	-	17,0
Summe $P_2O_5 + Al_2O_3$	63,0	-	<72,0

[0017] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Filterglas in Gew.-%:

P_2O_5	65,0	-	75,0
Al_2O_3	5,0	-	8,0
CuO	8,0	-	18,0
Li_2O	>1,1	-	6,0
V_2O_5	0	-	<0,8
SiO_2	$\leq 2,0$		
F	$\leq 2,0$		
Summe R'O (R'=Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)	2,0	-	8,0
Summe R_2O (R=Li, Na, K)	3,0	-	13,0
Summe $P_2O_5 + Al_2O_3$	72,0	-	81,0

[0018] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Filterglas in Gew.-%:

P_2O_5	65,0	-	75,0
Al_2O_3	5,0	-	8,0
CuO	8,0	-	16,0
Li_2O	2	-	6,0
V_2O_5	0	-	<0,8
SiO_2	$\leq 2,0$		
F	$\leq 2,0$		
Summe (MgO+ZnO)	1,0	-	8,0

Summe R ₂ O (R=Li, Na, K)	3,0	-	13,0
Summe P ₂ O ₅ + Al ₂ O ₃	72,0	-	81,0

[0019] Erfindungsgemäß enthält das Glas Phosphat (P₂O₅) mit einem Anteil von 55,0 bis 75,0 Gew.-%. Als Glasbildner ist der Gehalt des Phosphats in den erfindungsgemäßen Gläsern mit wenigstens 55,0 Gew.-% hoch. Diese Untergrenze sollte nicht unterschritten werden, weil durch den hohen CuO-Anteil für sehr dünne NIR-Cut-Filter ein hoher Anteil einer netzwerkbildenden Komponente zur Stabilisierung gegen Entmischung erforderlich wird. Weitere vorteilhafte Untergrenzen können mindestens 58,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 59,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60,0 Gew.-%, bevorzugt mindestens 61,0 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 62,0 Gew.-% sein. Die Obergrenze des Phosphatgehaltes beträgt erfindungsgemäß höchstens 75,0 Gew.-%. Diese Obergrenze sollte nicht überschritten werden, weil sich ansonsten die Glasstabilität gegen Luftfeuchtigkeit verschlechtern kann. Bei höheren P₂O₅ Gehalten treten dessen hygroskopische Eigenschaften stärker in Erscheinung, was zum Aufquellen und zur Eintrübung des Glases sowie zur Bildung von voluminösen Salzsichten auf den Oberflächen führen kann. Vorteilhafte Ausführungsformen der Gläser weisen höchstens 75,0 Gew.-% oder höchstens 74,0 Gew.-% P₂O₅ oder höchstens 73,0 Gew.-% auf. Für Varianten mit hohem P₂O₅-Gehalt kann mindestens 65,0 Gew.-% oder mindestens 66,0 Gew.-% oder mindestens 67,0 Gew.-% oder mindestens 68,0 Gew.-% eine vorteilhafte Untergrenze für den Phosphatgehalt sein. Für vorteilhafte Varianten mit niedrigerem P₂O₅-Gehalt kann höchstens 70,0 Gew.-% oder höchstens 69,0 Gew.-% eine vorteilhafte Obergrenze sein.

[0020] Aluminiumoxid (Al₂O₃) wird eingesetzt, um die Witterungsstabilität des Glases zu erhöhen, da es zu den konditionalen Netzwerkbildnern gehört, aber nicht hygroskopisch ist. Außerdem verbessert es die Haftung einer später auf das Filterglas aufgetragenen funktionalen Beschichtung, z.B. Antireflexbeschichtung oder einer anderen Interferenzschicht, die zugleich die Oberfläche des Filterglases gegen Feuchtigkeit schützen kann. Al₂O₃ ist in den erfindungsgemäßen Gläsern in Mengenanteilen von 4,1 bis 8,0-Gew.-% enthalten. Die Untergrenze von 4,1 Gew.-% sollte nicht unterschritten werden, um eine ausreichende Witterungsstabilität zu erhalten. Vorteilhaft können mindestens 4,3 Gew.-% oder mindestens 4,5 Gew.-% oder mindestens 4,7 Gew.-% Al₂O₃ im Glas enthalten sein. Manche vorteilhaften Varianten können auch mindestens 5,0 Gew.-% Al₂O₃ enthalten. Die Obergrenze von 8,0 Gew.-% sollte nicht überschritten werden, da höhere Al₂O₃-Gehalte die Kristallisationsneigung des Glases und insbesondere den Schmelzbereich des Glases erhöhen. Ein Glas mit einem höheren Schmelzbereich weist auch eine höhere Einschmelztemperatur für das Gemenge auf. Durch die höheren Einschmelztemperaturen gelangt die Schmelze in den reduzierenden Bereich. Das hat zur Folge, dass sich in der Schmelze das Gleichgewicht derjenigen Komponenten, die in unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten können (beispielsweise Cu, V), zu den niedrigen Oxidationsstufen hin verschiebt. Dadurch ändern sich jedoch in unerwünschter Weise die optischen Eigenschaften des Glases (z.B. Absorption, Transmission) und damit die charakteristischen Filtereigenschaften. Es ist vorteilhaft, wenn der Gehalt an Aluminiumoxid höchstens 7,5 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 7,0 Gew.-% oder höchstens 6,7 Gew.-% oder höchstens 6,5 Gew.-% oder höchstens 6,3 Gew.-% beträgt. Für manche vorteilhafte Varianten kann auch höchstens 6,0 Gew.-% eine Obergrenze für den Al₂O₃-Gehalt sein.

[0021] Um in den Gläsern dieser Erfindung eine ausreichende Stabilität zu gewährleisten, kann der Anteil der Glasbildner, also die Summe von Phosphat und Aluminiumoxid (P₂O₅+Al₂O₃), zusammen vorzugsweise mindestens 63,0 Gew.-% betragen. Eine vorteilhafte Obergrenze für die Summe von Phosphat und Aluminiumoxid kann maximal 81,0 Gew.-% sein. Innerhalb dieses breiten Bereiches können vorteilhafte Varianten unterschieden werden: eine Variante mit einer relativ niedrigen Summe von P₂O₅+Al₂O₃ von 63,0 Gew.-% bis weniger als 72,0 Gew.-% und eine Variante mit einer relativ hohen Summe von P₂O₅+Al₂O₃ von 72,0 Gew.-% bis 81,0 Gew.-%.

[0022] Für Varianten mit relativ niedriger Summe von P₂O₅+Al₂O₃ kann mindestens 65,0 Gew.-% oder mindestens 67,0 Gew.-% eine vorteilhafte Untergrenze und/oder vorzugsweise höchstens 71,5 Gew.-% oder höchstens 71,0 Gew.-% eine vorteilhafte Obergrenze sein.

[0023] Für Varianten mit relativ hoher Summe von P₂O₅+Al₂O₃ kann mindestens 73,0 Gew.-% oder mindestens 74,0 Gew.-% eine vorteilhafte Untergrenze und/oder vorzugsweise höchstens 80,0 Gew.-% oder höchstens 79,0 Gew.-% eine vorteilhafte Obergrenze sein.

[0024] Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Gewichts- bzw. Massenverhältnis von Phosphat zu Aluminiumoxid auf einen Wert von wenigstens 8, bevorzugt von wenigstens 9, bevorzugt von wenigstens 10

und/oder bevorzugt höchstens 16 einzustellen. In weiter bevorzugten Ausführungsformen beträgt dieser Wert höchstens 15, vorteilhaft höchstens 14.

[0025] Siliziumoxid (SiO_2) erhöht wie Aluminiumoxid die Kristallisationsneigung sowie die Temperatur des Schmelzbereichs des Glases und verschlechtert durch die Verschiebung des Gleichgewichtes der Kupferoxidationsstufen die optischen Eigenschaften des Glases. Daher sollte es - wenn überhaupt - mit maximal 2,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2,0 Gew.-% im Glas enthalten sein. Vorteilhafterweise enthält das erfindungsgemäße Glas weniger als 1,5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 1,0 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1,0 Gew.-% SiO_2 . Eine Untergrenze für SiO_2 kann mindestens 0,01 Gew.-% sein. Besonders bevorzugt kann das Glas frei von zugesetztem SiO_2 sein. Geringe Anteile von weniger als 1,5 Gew.-% können durch Verunreinigungen der Rohstoffe und/oder durch den Herstellungsprozess in SiO_2 -haltigen Schmelzwannen enthalten sein. Allerdings kann SiO_2 im Glas im Rahmen der oben aufgezeigten Grenzen auch gezielt eingesetzt werden, um die Haftung einer später auf das Filterglas aufgebrachtene funktionalen Beschichtung zu verbessern, wie oben bereits im Zusammenhang mit Al_2O_3 beschrieben. Eine gute Haftung sorgt dafür, dass sich die aufgebrachte Beschichtung langfristig nicht von der Glasoberfläche ablöst.

[0026] Wie einleitend erwähnt, zählt das erfindungsgemäße Filterglas zu den Blaufiltern oder IR Cut-Filtern. Daher umfasst es als farbgebende Komponente Kupferoxid (CuO) in Mengen von 8,0 bis 18,0 Gew.-%. Wird Kupferoxid in zu geringen Mengen (d.h. die erfindungsgemäße Untergrenze von 8,0 Gew.-% wird unterschritten) eingesetzt, reicht die Licht-blockende bzw. Strahlung-blockende Wirkung im NIR für die Zwecke dieser Erfindung nicht aus, weil die Absorption von Cu im Glas bei geringen Glasdicken (beispielsweise 0,205 mm oder 0,11 mm) dann zu gering ist. Es ist vorteilhaft, wenn das Glas mehr als 8,0 Gew.-% CuO enthält, vorzugsweise mindestens 8,5 Gew.-% oder mindestens 9,0 Gew.-%. Manche vorteilhafte Varianten können auch mindestens 9,5 Gew.-% oder mindestens 10,0 Gew.-% an CuO enthalten. Selbstverständlich ist es dem Fachmann geläufig, dass die CuO Gehalte in Abhängigkeit von der Zielsetzung auch erniedrigt werden können, d.h. auch Gehalte $< 8,0$ Gew.-% im Zusammenhang mit den offenbarten Grundgläsern eingesetzt werden können, wenn an das Filterglas andere Anforderungen z.B. im Hinblick auf Referenzdicke, Transmission, Blockung und T_{50} -Wert gestellt werden.

[0027] Im Rahmen der Erfindung bilden die Komponenten P_2O_5 , Al_2O_3 , R_2O sowie optional vorhandene Komponenten wie insbesondere $\text{R}'\text{O}$, SiO_2 , B_2O_3 , La_2O_3 , Y_2O_3 ein Grundglas des Filterglases. Die Einstellung der charakteristischen Filtereigenschaften erfolgt über die Zugabe färbender Komponenten. Zu den farbgebenden Komponenten zählt vor allem CuO , aber auch - falls vorhanden V_2O_5 und CeO_2 , da diese Komponenten den Redoxzustand von CuO und damit dessen Absorption beeinflussen. Zum Grundglas zählen also alle Komponenten außer den farbgebenden Komponenten und außer - falls vorhanden - Läutermitteln und der Komponente F, die der Farbeinstellung und Qualitäts- bzw. Prozesseinstellung dienen, während die Zusammensetzung des Grundglases im Wesentlichen gleichbleibt.

[0028] Wird indes ein zu hoher Gehalt an Kupferoxid gewählt, wird die Transmission des Glases negativ beeinflusst, weil entweder die Absorption von Cu(I) im UV zu stark wird oder das Glas durch Cu(0) opak wird. Daher sollte die Obergrenze von 18,0 Gew.-% CuO nicht überschritten werden. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Glas maximal 17,0 Gew.-%, vorzugsweise maximal 16,0 Gew.-%, bevorzugt maximal 15,0 Gew.-% oder maximal 14,0 Gew.-% CuO enthält.

[0029] Um die UV-Transmission möglichst hoch einzustellen, kann das erfindungsgemäße Glas vorteilhaft Vanadiumoxid (V_2O_5) enthalten mit einem Anteil von 0 bis $< 0,8$ Gew.-%. Wenn Vanadiumoxid enthalten ist, kann mindestens 0,01 Gew.-% oder mindestens 0,03 Gew.-% oder mindestens 0,05 Gew.-% eine vorteilhafte Untergrenze sein. Die Obergrenze von weniger als 0,8 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens 0,7 Gew.-% oder höchstens 0,6 Gew.-% oder höchstens 0,5 Gew.-% sollte nicht überschritten werden, da bei höheren Gehalten eine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums auftreten kann. V_2O_5 -freie Varianten sind möglich.

[0030] Das erfindungsgemäße Glas enthält Lithiumoxid (Li_2O) mit einem Anteil von mehr als 1,1 Gew.-% bis 6,0 Gew.%. In einer vorteilhaften Ausführung kann auch mindestens 1,2 Gew.-% oder in Bezug auf vorteilhafte Varianten mindestens 1,5 Gew.-% oder mindestens 1,6 Gew.-% Li_2O eine vorteilhafte Untergrenze sein. Für manche Varianten kann es vorteilhaft sein, wenn mindestens 2,0 Gew.-% Li_2O enthalten sind.

[0031] Lithiumionen haben einen ähnlichen Ionenradius wie Cu(I) Ionen, so dass sie im Glasnetzwerk mit Cu(I) Ionen konkurrieren. Durch höhere Gehalte an Li_2O (d.h. $> 1,1$ Gew.-% oder bevorzugt mehr) kann somit erreicht werden, dass Plätze im Glasnetzwerk für Cu(I) Ionen durch Lithiumionen blockiert werden. Dadurch

wird das Redoxgleichgewicht der Cu-Spezies in Richtung zu Cu(II) verschoben, wodurch sich die Transmission an der UV-Kante und die durchschnittliche Transmission T_{avg} im Bereich 430 bis 565 nm erhöhen lässt.

[0032] Es kann vorteilhaft sein, wenn eine Li_2O Obergrenze von 6,0 Gew.-%, vorteilhaft von 5,5 Gew.-% oder 5,0 Gew.-% nicht überschritten wird, weil ansonsten das Glas destabilisiert und die Klimaresistenz verschlechtert werden könnte.

[0033] Das Glas dieser Erfindung enthält neben Li_2O mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus Kaliumoxid (K_2O) und Natriumoxid (Na_2O), d.h. wenigstens zwei Alkalimetalloxide R_2O . Alkalimetalloxide tragen dazu bei, die Schmelztemperatur des Glases zu verringern. Zielgebend für den Einsatz der Alkalimetalloxide ist dabei, trotz eines für Phosphatgläser relativ hohen Al_2O_3 -Gehaltes ein bei möglichst niedrigen Temperaturen einschmelzendes Gemenge zu erhalten, um die Bildung von einwertigem oder elementarem Kupfer möglichst zu unterdrücken. Des Weiteren erleichtern Alkalimetalloxide die Verarbeitung des Glases, indem sie als Flussmittel in der Schmelze wirken, also die Viskosität des Glases verringern. Allerdings senken zu große Mengen dieser Oxide die Glasübergangstemperatur ab, beeinträchtigen die Beständigkeit der Gläser, z.B. die Klimaresistenz, und erhöhen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases. Ist letzterer besonders hoch, lässt sich das Glas nicht mehr optimal kaltnachverarbeiten. Des Weiteren sinken die Wärmefestigkeit und die Entspannung des Glases im Kühllofen wird erschwert. Hohe Gehalte an Alkalimetalloxid verstärken die hygroskopische Neigung von P_2O_5 in diesen Gläsern, wodurch diese Gläser dann nicht nur zu starken Salzausblühungen neigen, sondern auch viel Wasser einbauen und regelrecht anschwellen.

[0034] Daher soll der Summengehalt an Alkalimetalloxiden (d.h. die Summe R_2O ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)) einen Wert von 3,0 Gew.-%, vorteilhaft von 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 4,0 Gew.-% nicht unterschreiten. Für manche Varianten kann auch mindestens 5,0 Gew.-% oder mindestens 6,0 Gew.-% oder mindestens 7,0 Gew.-% oder mindestens 8,0 Gew.-% eine vorteilhafte Untergrenze sein. Um die Stabilität der Gläser nicht zu gefährden, soll der Summengehalt dieser Oxide einen Wert von 17,0 Gew.-%, bevorzugt 16,0 Gew.-%, auch bevorzugt 15,0 Gew.-%, gemäß bestimmter Varianten des Glases von 14,0 Gew.-% oder 13,0 Gew.-%, nicht überschreiten. Für manche vorteilhafte Varianten mit relativ niedrigem R_2O Gehalt kann auch höchstens 10,0 Gew.-% oder höchstens 9,0 Gew.-% eine vorteilhafte Obergrenze sein.

[0035] Erfindungsgemäße Gläser enthalten zur Stabilisierung gegenüber Entglasung wenigstens zwei Vertreter aus der Gruppe der Alkalimetalloxide Lithiumoxid (Li_2O), Kaliumoxid (K_2O) und Natriumoxid (Na_2O), d.h. Li_2O und mindestens eine weitere Komponente aus R_2O . Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Gehalt der mindestens eine weitere Komponente aus R_2O (d.h. Na_2O und/oder K_2O) mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens oder mehr als 0,3 Gew.-% oder mindestens 0,5 Gew.-% oder mindestens 0,7 Gew.-% oder mindestens 1,0 Gew.-% beträgt.

[0036] Insgesamt ist es vorteilhaft, die Alkalimetalloxide Lithiumoxid, Natriumoxid und Kaliumoxid zu kombinieren, weil eine Kombination einen stabilisierenden Effekt im Sinne eines Mischalkali-Effektes auf das Glas ausübt. Vorteilhafte Ausführungen des Filterglases weisen daher Li_2O und Na_2O und K_2O auf.

[0037] Vorteilhaft können jedoch auch Gläser sein, die nur zwei Komponenten aus der Gruppe R_2O enthalten, d.h. $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ oder $\text{Li}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$.

[0038] Der Gehalt an Kaliumoxid im Glas kann vorteilhaft 0 bis 11,0 Gew.-% betragen. K_2O kann eingesetzt werden, um die Steilheit der Kante der Transmissionskurve zum NIR-Bereich fein einzustellen. Manche vorteilhafte Glasvarianten setzen K_2O als weitere R_2O Komponente neben Li_2O ein. Eine vorteilhafte Untergrenze für K_2O kann mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,3 Gew.-% oder mindestens 0,5 Gew.-% oder mindestens 0,7 Gew.-% oder mindestens 1,0 Gew.-% sein. Im Hinblick auf den K_2O Gehalt können höher K_2O -haltige und niedriger K_2O -haltige Varianten unterschieden werden. Bei den höher K_2O -haltigen Gläsern ist vorteilhaft, wenn eine K_2O -Mindestmenge von 3,0 Gew.-% nicht unterschritten wird, weil sowohl die Klimaresistenz als auch die Steilheit der NIR-Kante sonst ungünstig beeinflusst werden. Vorzugsweise enthält das Glas wenigstens 4,0 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 5,0 Gew.-% K_2O . Allerdings soll der Gehalt an Kaliumoxid einen Wert von höchstens 11,0 Gew.-%, vorteilhaft höchstens 10,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 9,0 Gew.-% nicht übersteigen. Andernfalls würde die chemische Beständigkeit des Glases zu sehr beeinträchtigt. Varianten mit niedrigerem K_2O -Gehalt enthalten weniger als 3,0 Gew.-%, vorteilhaft maximal 2,0 Gew.-% oder maximal 1,0 Gew.-% K_2O . Manche vorteilhafte Varianten können auch frei von K_2O sein, insbesondere wenn sie vorzugsweise einen relativ hohen Li_2O Gehalt aufweisen. Die NIR-Kante kann in diesem Fall auch ohne K_2O einen steilen Verlauf zeigen.

[0039] Der Gehalt an Natriumoxid im Glas kann vorteilhaft 0 bis 7,0 Gew.-% betragen. Diese Komponente kann eingesetzt werden, um den Schmelzbereich des erzeugten Glases zu senken. Mit diesem Bestandteil kann auch die Entglasungsstabilität verbessert werden. Manche vorteilhaften Glasvarianten setzen Na_2O als weitere R_2O Komponente neben Li_2O ein. Eine vorteilhafte Untergrenze für Na_2O kann mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,3 Gew.-% oder mindestens 0,5 Gew.-% oder mindestens 0,7 Gew.-% oder mindestens 1,0 Gew.-% sein. Vorteilhafterweise kann das Glas wenigstens 2 Gew.-%, weiterhin bevorzugt wenigstens 3 Gew.-% Na_2O enthalten. Dabei sollte aus Stabilitätsbetrachtungen ein Gehalt von höchstens 7,0 Gew.-%, vorteilhaft höchstens 6,0 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5,0 Gew.-% nicht überschritten werden. Na_2O arme vorteilhafte Glasvarianten können maximal 2 Gew.-% oder maximal 1 Gew.-% an Na_2O enthalten. Manche vorteilhafte Varianten können auch frei von Na_2O sein.

[0040] Bei den erfindungsgemäßen Filtergläsern mit hohem CuO Gehalt konkurrieren zweiwertige Kationen - insbesondere Kationen von Erdalkalimetalloxiden (wie MgO , CaO , BaO , SrO) und/oder Kationen von ZnO -, wenn die jeweiligen Komponenten im Glas vorhanden sind, mit Cu(II) Ionen um Plätze im Glasnetzwerk. Im Rahmen der Erfindung wird die Summe der Erdalkalimetalloxide (d.h. MgO , CaO , BaO , SrO) und ZnO als $\text{R}'\text{O}$ bezeichnet, wobei $\text{R}' = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Zn}$ ist. Damit mehr CuO im Glas enthalten sein kann, ist daher die Summe $\text{R}'\text{O}$ im erfindungsgemäßen Filterglas beschränkt auf maximal 11,0 Gew.-% oder maximal 10,5 Gew.-% oder maximal 10,0 Gew.-% oder maximal 9,5 Gew.-%. Manche vorteilhafte Varianten können auch maximal 9,0 Gew.-% oder maximal 8,0 Gew.-% oder maximal 7,0 Gew.-% an $\text{R}'\text{O}$ enthalten. Ein zu hoher Anteil an $\text{R}'\text{O}$ in Phosphatgläsern kann sich destabilisierend auf das Glas auswirken.

[0041] Andererseits können Erdalkalimetalloxide - d.h., Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO), Bariumoxid (BaO) und Strontiumoxid (SrO) - und Zinkoxid (ZnO) der Einstellung der Viskosität dienen und die Schmelzbarkeit der Gläser verbessern. Sie sind genau wie die Alkalimetalloxide Netzwerk wandler. Wenn $\text{R}'\text{O}$ in einer vorteilhaften Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Glases enthalten ist, kann der Gehalt mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 1,0 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2,0 Gew.-% betragen. $\text{R}'\text{O}$ freie Varianten sind möglich.

[0042] Bei einer vorteilhaften Variante beziehen sich die für $\text{R}'\text{O}$ genannten Grenzen auf die Summe von $\text{MgO} + \text{ZnO}$. Vorzugsweise kann die Summe $\text{MgO} + \text{ZnO}$ 1,0 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 7,0 Gew.-% betragen. Vorteilhafte Obergrenzen und Untergrenzen für die Komponenten MgO und ZnO werden im Folgenden beschrieben.

[0043] Der Gehalt an MgO im Filterglas kann 0 bis 6,0 Gew.-% betragen.

[0044] Manche vorteilhafte Varianten enthalten von den bekannten Erdalkalimetalloxiden zumindest Magnesiumoxid (MgO). Für solche Varianten kann ein vorteilhafter Bereich für MgO 1,0 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% sein. Vorteilhafte Ausführungen können mindestens 1,0 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 2,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3,0 Gew.-% MgO enthalten. Eine vorteilhafte Obergrenze für MgO kann für manche Varianten maximal 5,0 Gew.-%, vorzugsweise maximal 4,0 Gew.-% sein. Vorzugsweise kann bei solchen Varianten der Gehalt an $\text{R}'\text{O}$ wesentlich durch MgO bestimmt sein, d.h. CaO , BaO , SrO , ZnO sind - wenn überhaupt - nur mit geringen Anteilen vorhanden. Es kann vorteilhaft sein, wenn von den Erdalkalimetalloxiden nur MgO im Filterglas enthalten ist. Besonders vorteilhafte Varianten weisen neben MgO kein weiteres Mitglied aus der Gruppe $\text{R}'\text{O}$ auf. Die damit verbundenen Vorteile werden weiter unten erläutert.

[0045] Bei anderen vorteilhaften Varianten ist MgO in Bezug auf den Gesamt- $\text{R}'\text{O}$ Gehalt eine eher untergeordnete Komponente. Solche Varianten enthalten weniger als 1,0 Gew.-% an MgO , vorzugsweise maximal 0,7 Gew.-% oder maximal 0,5 Gew.-% oder maximal 0,3 Gew.-%. MgO freie Varianten sind möglich und vorteilhaft.

[0046] Calciumoxid (CaO) ist im Rahmen der Erfindung eine optionale Komponente, d.h. CaO freie Varianten sind möglich. Wenn CaO enthalten ist, beträgt diese Komponente vorzugsweise maximal 3,0 Gew.-%, mehr bevorzugt maximal 2,0 Gew.-%, bevorzugt maximal 1,0 Gew.-% und/oder vorzugsweise mindestens 0,01 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 0,1 Gew.-%. CaO ist als Glaskomponente im Rahmen der Erfindung weniger bevorzugt, da Calciumionen aufgrund ihrer Größe und Ladung mit Kupferionen um die Plätze im Glasnetzwerk konkurrieren. Bei Gläsern mit sehr hohen CuO -Gehalten kann ein zu hoher CaO Gehalt damit dazu beitragen, dass die Obergrenze für die Entmischung des Glases schneller erreicht wird.

[0047] Bariumoxid (BaO) und/oder Strontiumoxid (SrO) kann/können bei manchen vorteilhaften Varianten enthalten sein, beispielsweise jeweils in einem Anteil von mindestens 0,01 Gew.-% oder mindestens 0,1

Gew.-%. Falls BaO enthalten sein sollte, beträgt die Obergrenze vorteilhaft maximal 11,0 Gew.-%, vorzugsweise maximal 10,0 Gew.-%, bevorzugt maximal 9,0 Gew.-% oder maximal 8,0 Gew.-%. BaO-reiche Varianten können mindestens 5,0 Gew.-% BaO enthalten. BaO-arme Varianten können weniger als 5,0 Gew.-% BaO enthalten. Dieselben Grenzen gelten entsprechend für SrO. Der Fachmann weiß, dass sich eine gewisse Menge an BaO durch SrO ersetzen lässt. Durch den BaO-Gehalt im Glas kann bei manchen Varianten bewirkt werden, dass das Absorptionsmaximum von Cu(II) zu höheren Wellenlängen im NIR-Bereich verschoben ist, so dass mehr Cu(II) nötig ist, um denselben T_{50} -Wert zu erreichen. Dadurch wird die NIR-Kante steiler (wegen des logarithmischen Zusammenhangs der Transmission mit der Absorption). D.h. die Komponente ist auf der einen Seite gut für die Kantensteilheit, begünstigt aber auch eine Umlagerung von Cu(II) nach Cu(I) mit den beschriebenen Nachteilen für die UV-Kante und die durchschnittliche Transmission im Durchlassbereich.

[0048] Bevorzugte Varianten der erfindungsgemäßen Filtergläser können BaO arm und/oder SrO arm, vorteilhaft frei von BaO und/oder SrO sein. BaO und/oder SrO sind bei solchen Varianten weniger bevorzugte Komponenten, da sie im Glas eine geringere Stabilität gegen Kristallisation und ein schlechteres Aufschmelzverhalten als Alkalimetalloxide oder MgO oder CaO bewirken können. Solche Varianten haben aber trotzdem eine steile NIR-Kante.

[0049] Zinkoxid (ZnO) kann im Rahmen der Erfindung mit einem Gehalt von 0 bis 8 Gew.-% bei den Filtergläsern eingesetzt werden und kann z.B. zur Herabsetzung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Erhöhung der Wärmefestigkeit und Verbesserung der Entspannbarkeit des Glases im Kühllofen dienen. Es gibt vorteilhafte Varianten, bei denen ZnO nur mit geringem Anteil von weniger als 1,0 Gew.-%, vorzugsweise maximal 0,7 Gew.-% oder maximal 0,5 Gew.-% eingesetzt wird. Eine vorteilhafte Untergrenze kann mindestens 0,05 Gew.-% sein. ZnO-freie Varianten sind möglich und vorteilhaft.

[0050] Andere besonders vorteilhafte Varianten enthalten mindestens 1,0 Gew.-% ZnO, vorzugsweise mindestens 2,0 Gew.-% oder mindestens 3,0 Gew.-% und/oder vorteilhaft höchstens 8,0 Gew.-% oder höchstens 7,0 Gew.-% oder höchstens 6,5 Gew.-% oder höchstens 6,0 Gew.-%. Bei solchen Varianten kann der Gehalt an R'O vorzugsweise wesentlich durch ZnO geprägt werden, d.h. Erdalkalimetalloxide sind - wenn überhaupt - nur mit geringen Anteilen vorhanden. Besonders vorteilhafte Varianten weisen neben ZnO kein weiteres Mitglied aus der Gruppe R'O auf.

[0051] Im Rahmen der Erfindung wurde herausgefunden, dass es zum einen wichtig ist, den Gehalt der Summe R'O nach oben zu beschränken, wie oben dargelegt. Zum anderen wurde erkannt, dass die Art und Kombination der Glaskomponenten ausgewählt aus R'O Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Filterglases, insbesondere die Lage und Ausprägung der NIR-Kante der Transmissionskurve hat. R'O Komponenten legen als Netzwerk wandler den Nahordnungsbereich des Glases, d.h. die innere Struktur fest. An den verbleibenden Plätzen platzieren sich die färbenden Cu(II)-Ionen, deren Absorptionsverhalten jeweils von den „Nachbarn“, die das Cu(II)-Ion umgeben, beeinflusst wird. Je inhomogener das Glasnetzwerk ist, desto unterschiedlicher ist das individuelle Absorptionsverhalten der Cu(II) Ionen, desto breiter ist die GesamtabSORPTIONSbande der Gesamtheit an Cu(II) Spezies, was dazu führt, dass die NIR-Kante der Transmissionskurve weniger steil verläuft und die Blockung bei 700 nm schlechter ist. Je einfacher und homogener jedoch das Glasnetzwerk aufgebaut ist, desto weniger verschiedene Plätze mit unterschiedlicher Umgebungssituation existieren für die Cu(II) Ionen, so dass das individuelle Absorptionsverhalten der Cu(II)-Ionen einheitlicher wird, was zu einer steilen NIR-Kante und einer niedrigen Transmission bei 700 nm führt. Das Glasnetzwerk wird umso homogener, je weniger unterschiedliche Komponenten aus der Gruppe R'O im Glas vorliegen.

[0052] Für die Bereitstellung eines verbesserten Grundglases mit homogenem Glasnetzwerk ist es vorteilhaft, wenn das Filterglas maximal drei Komponenten ausgewählt aus der Gruppe R'O enthält, also z.B. eine Kombination von BaO+CaO+ZnO oder eine Kombination von BaO+CaO+MgO. Andere vorteilhafte Filtergläser enthalten maximal zwei Komponenten ausgewählt aus der Gruppe R'O, also z.B. eine Kombination von BaO+CaO oder von BaO+MgO oder von MgO+ZnO. Besonders bevorzugte Varianten an Filtergläsern enthalten nur eine Komponente aus der Gruppe aus R'O, welche vorteilhaft MgO oder ZnO ist.

[0053] ZnO und/oder MgO werden im Filterglas in bevorzugten Varianten eingesetzt, da ihre Ionenradien denen der beiden Cu-Spezies gleichen und sie damit eine passende Netzwerkstruktur erzeugen, in die sich CuO gut einlagert, ohne zu kristallisieren.

[0054] In vorteilhaften Ausführungen des Filterglases sorgt ein wie oben beschriebener ausgewählter Gehalt an R₂O dafür, dass die Netzwerkplätze, die für Cu(I)-Ionen geeignet wären, durch Alkalimetallionen besetzt

sind, wodurch die durchschnittliche Transmission im Bereich 430 bis 565 nm erhöht und die UV-Kante der Transmissionskurve verbessert wird.

[0055] Um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erniedrigen, ohne das Filterglas zu destabilisieren, kann Lanthanoxid (La_2O_3) in vorteilhaften Ausführungen des erfindungsgemäßen Glases enthalten sein. La_2O_3 verdichtet das Netzwerk und sorgt dadurch für eine Verbesserung der chemischen Resistenz durch Herabsetzen der hygroskopischen Eigenschaften. Wenn La_2O_3 enthalten ist, beträgt der Gehalt vorteilhaft mindestens 0,01 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-%. Da es sich bei La_2O_3 um eine hochpreisige Glaskomponente handelt, ist es vorteilhaft, wenn der Anteil eine Obergrenze von höchstens 4,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 3,5 Gew.-% oder höchstens 3,0 Gew.-% nicht überschreitet. Manche Varianten können auch frei von La_2O_3 sein.

[0056] Um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erniedrigen, ohne das Filterglas zu destabilisieren, kann Yttriumoxid (Y_2O_3) in vorteilhaften Ausführungen des erfindungsgemäßen Glases enthalten sein. Diese Komponente ist hilfreich, um die Einschmelztemperaturen herabzusetzen, da es sich sehr gut in der Rauschmelze löst und damit deren Anteil erhöht. Wenn Y_2O_3 enthalten ist, beträgt der Gehalt vorteilhaft mindestens 0,01 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-%. Es kann vorteilhaft sein, wenn der Anteil eine Obergrenze von höchstens 4,0 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 3,5 Gew.-% oder höchstens 3,0 Gew.-% nicht überschreitet. Manche Varianten können auch frei von Y_2O_3 sein.

[0057] Das erfindungsgemäße Glas kann Fluor (F) in einem Anteil von maximal 2,0 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2,0 Gew.-%, vorteilhaft höchstens oder weniger als 1,5 Gew.-% oder höchstens oder weniger als 1,0 Gew.-% enthalten. Manche vorteilhaften Varianten können maximal 0,8 Gew.-%, vorzugsweise maximal 0,5 Gew.-%, bevorzugt maximal 0,4 Gew.-% oder maximal 0,3 Gew.-% oder maximal 0,2 Gew.-% an F enthalten. Manche vorteilhaften Varianten des Glases können frei von Fluor als zugesetzter Glaskomponente sein. Falls Fluor enthalten sein sollte, kann 0,01 Gew.-% eine Untergrenze sein. Der Einsatz von Fluoriden in der Schmelze kann dabei helfen, die Schmelze zu entwässern, was zu einem dichteren Glasnetzwerk führt und damit zu einer besseren Glasstabilität, weil mobile Ionen schlechter in das Glasnetzwerk eindringen bzw. sich dort einlagern können. Fluor verbessert zwar die Witterungsstabilität der Phosphatgläser. Jedoch ist der Herstellungsprozess der Gläser schwer kontrollierbar aufgrund der Flüchtigkeit dieser Komponente. Außerdem wird die mechanische Bearbeitbarkeit der Gläser durch Gehalte an Fluor erschwert, da die solche Gläser einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Fluor verschiebt außerdem die Absorptionsbande von Cu(II) weiter in den sichtbaren Bereich (zu kürzeren Wellenlängen), wodurch der T_{50} -Wert bereits mit einer relativ niedrigen CuO-Konzentration erreicht wird. Aufgrund des logarithmischen Zusammenhangs zwischen Absorption und Transmission ergibt sich dann aber ein vergleichsweise hoher T_{700} -Wert also eine schlechtere Blockung bei 700 nm. Selbstverständlich ist es dem Fachmann geläufig, dass der Fluor-Gehalt im Glas in Abhängigkeit von der Zielsetzung auch erhöht werden kann oder abhängig von der Prozessführung auch höher liegen kann, d.h. auch Gehalte $> 2,0$ Gew.-% im Zusammenhang mit den offenbarten Grundgläsern sind möglich, wenn an das Filterglas andere Anforderungen z.B. im Hinblick auf Referenzdicke, Transmission, Blockung und T_{50} -Wert gestellt werden.

[0058] Boroxid (B_2O_3) neigt wie das Fluor zur Verdampfung, so dass der Gehalt an Boroxid nur sehr gering sein sollte. Weiterhin wirkt sich auch Bor ungünstig auf die Klimaresistenz aus. Erfindungsgemäß beträgt der Boroxidgehalt vorzugsweise höchstens 1,0 Gew.-%. Es ist besonders bevorzugt, wenn der Boroxidgehalt höchstens 0,7 Gew.-% oder höchstens 0,5 Gew.-% beträgt. Gemäß vorteilhafter Varianten wird dem erfindungsgemäßen Glas kein Boroxid als Glaskomponente zugegeben, d.h. das Glas ist frei von B_2O_3 . Falls B_2O_3 enthalten sein sollte, kann 0,01 Gew.-% eine Untergrenze sein.

[0059] Im Rahmen der Erfindung wurde überraschend gefunden, dass die Filtergläser mit den gewünschten Transmissionseigenschaften ohne Zugabe von Ceroxid (CeO_2) - eine Komponente, die bei vielen bekannten Filtergläsern der eingangs genannten Art eingesetzt wird, weil sie UV-Strahlung absorbiert - hergestellt werden können, d.h. vorteilhafte Ausführungsformen sind frei von Ceroxid. Das Basisglas, d.h. das Phosphatglas ohne die farbgebenden Ionen, hat so gute optische Eigenschaften, dass CeO_2 nicht nötig ist. Durch diese Maßnahme weist die Glaszusammensetzung vorteilhaft mit Kupferoxid und Vanadiumoxid nur zwei Komponenten auf, die je nach Redoxzustand der Schmelze in verschiedenen Wertigkeiten vorliegen können, weshalb in der Fertigung eine stabile Einstellung der NIR-Kante erzielbar ist. Die Einstellung soll so genau sein, dass die erlaubte T_{50} -Toleranz für einen fertigen Filter eingehalten werden kann. Liegen dagegen CuO, V_2O_5 und CeO_2 im Glas vor, kann die stabile Einstellung der NIR-Kante selbst bei einer kontinuierlichen Fertigung deutlich erschwert sein. Falls CeO_2 in geringerem Maße doch im Filterglas vorhanden ist, beträgt der Gehalt

weniger als 1,1 Gew.-%, weniger als 0,65 Gew.-%, weniger als 0,5 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Filtergläser mit noch geringerem Gehalt an CeO_2 , d.h., weniger als 0,4 Gew.-% oder weniger als 0,3 Gew.-% oder weniger als 0,2 Gew.-% oder weniger als 0,1 Gew.-% oder weniger als 0,05 Gew.-% oder weniger als 0,01 Gew.-%.

[0060] Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Gläser frei von Eisenoxid (Fe_2O_3), weil dieses Oxid die Transmissionseigenschaften der Gläser negativ beeinflussen kann und ebenfalls zum Redoxgleichgewicht von CuO beitragen kann, was das Einstellen eines stabilen Prozesses erschwert. Sofern alternative Ausführungsformen doch Eisenoxid enthalten, ist sein Gehalt auf höchstens 0,25 Gew.-% beschränkt. Fe_2O_3 kann als Verunreinigung durch andere Komponenten ins Glas gelangen. In bevorzugten Ausführungsformen umfassen die erfindungsgemäßen Gläser neben Kupferoxid keine weiteren färbenden Oxide, insbesondere ist es frei von Kobaltoxid (CoO).

[0061] Das erfindungsgemäße Glas ist als Filterglas vorzugsweise frei von anderen färbenden Komponenten, wie Cr, Mn und/oder Ni und/oder optisch aktiven, wie laseraktiven Komponenten, wie Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er und/oder Tm. Außerdem ist das Glas vorzugsweise frei von gesundheitsschädlichen Komponenten, wie Oxiden von As, Pb, Cd, Tl und Se. Die Gläser dieser Erfindung sind weiter bevorzugt frei von radioaktiven Bestandteilen.

[0062] Das erfindungsgemäße Glas ist weiter vorzugsweise frei von Seltenerdmetalloxiden wie Nioboxid (Nb_2O_5), Ytterbiumoxid (Yb_2O_3), Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) sowie von Wolframoxid (WO_3) und/oder von Zirkoniumoxid (ZrO_2), wobei als Ausnahme, wie vorstehend beschrieben, La_2O_3 und Y_2O_3 enthalten sein kann. Nb_2O_5 ist in der Schmelze schwer löslich. Außerdem ist Niob ein polyvalentes Ion, das am Redoxgleichgewicht in der Schmelze teilnimmt. Liegt es in der niedrigeren Oxidationsstufe vor, kann es eine Braunfärbung des Glases bewirken. Durch Gadoliniumoxid, Wolframoxid, Zirkoniumoxid und/oder Ytterbiumoxid steigt die Gefahr der Kristallisation des Glases und die Einschmelztemperaturen können erhöht werden.

[0063] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das erfindungsgemäße Glas vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-%, mehr bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, am meisten bevorzugt zu 99 Gew.-% aus den vorstehend genannten Komponenten.

[0064] Gemäß einer Ausführungsform besteht das Glas zu 90 Gew.-%, vorzugsweise 95 Gew.-%, mehr bevorzugt zu 97 Gew.-% aus den Komponenten P_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{R}'\text{O}$, R_2O , CuO und V_2O_5 .

[0065] Gemäß einer Ausführungsform besteht das Glas zu 95 Gew.-%, vorzugsweise zu 98 Gew.-%, mehr bevorzugt zu 99 Gew.-% aus den Komponenten P_2O_5 , Al_2O_3 , $\text{R}'\text{O}$, R_2O , CuO , V_2O_5 , La_2O_3 und Y_2O_3 .

[0066] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Glas auch vorzugsweise frei von anderen, in den Ansprüchen oder der Beschreibung nicht genannten Komponenten, d.h. gemäß einer derartigen Ausführungsform besteht das Glas im Wesentlichen aus den vorstehend aufgeführten Komponenten, wobei einzelne, als nicht oder weniger bevorzugt genannte Komponenten ausgenommen sein können. Der Ausdruck „im Wesentlichen bestehen aus“ bedeutet dabei, dass andere Komponenten höchstens als Verunreinigungen vorliegen, jedoch der Glaszusammensetzung nicht als einzelne Komponente beabsichtigt zugegeben werden.

[0067] Wenn es in dieser Beschreibung heißt, die Gläser seien frei von einer Komponente oder enthalten eine gewisse Komponente nicht, so ist damit gemeint, dass diese Komponente allenfalls als Verunreinigung in den Gläsern vorliegen darf. Das bedeutet, dass sie nicht in wesentlichen Mengen oder gar nicht als Glas-komponente zugesetzt wird. Nicht wesentliche Mengen sind erfindungsgemäß Mengen von weniger als 100 ppm, bevorzugt weniger als 50 ppm und am meisten bevorzugt weniger als 10 ppm.

[0068] Die Läuterung erfolgt bei diesem Glas vorzugsweise vorrangig über physikalische Läuterung, d.h. das Glas ist bei den Schmelz-/Läutertemperaturen so dünnflüssig, dass die Blasen austeigen können. Der Zusatz an Läutermitteln fördert die Abgabe bzw. Aufnahme von Sauerstoff in der Schmelze. Außerdem können polyvalenten Oxide in das Redoxverhalten eingreifen und damit die Bildung des Cu(II)O fördern.

[0069] Das erfindungsgemäße Glas kann übliche Läutermittel in geringen Mengen beinhalten. Vorzugsweise beträgt die Summe der zugesetzten Läutermittel höchstens 1,0 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-%. Als Läutermittel kann in dem erfindungsgemäßen Glas mindestens eine der folgenden Komponenten enthalten sein (in Gew.-%):

Sb ₂ O ₃	0	-	1,0	und / oder
As ₂ O ₃	0	-	1,0	und / oder
SnO	0	-	1,0	und / oder
Halogenid (Cl, F)	0	-	1,0	und / oder
SO ₄ ²⁻	0	-	1,0	und / oder
anorganische Peroxide	0	-	1,0	

[0070] Als anorganische Peroxide können beispielsweise Zinkperoxid, Lithiumperoxid und/oder Erdalkaliperoxide verwendet werden.

[0071] Gemäß vorteilhafter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist das Glas As₂O₃-frei, da diese Komponente aus ökologischen Gründen als problematisch angesehen wird.

[0072] Der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{20-300}) gemessen für den Temperaturbereich 20 bis 300 °C der Filtergläser kann vorzugsweise höchstens $13 \times 10^{-6}/K$, mehr bevorzugt höchstens $12,5 \times 10^{-6}/K$ und besonders bevorzugt bei höchstens $12 \times 10^{-6}/K$ betragen. Dadurch werden Probleme mit thermisch induzierten mechanischen Spannung in der Weiterverarbeitung und der Fügetechnik vermieden. Die mechanische Festigkeit wird dadurch erhöht. Eine Untergrenze für den Ausdehnungskoeffizienten kann mindestens $9,5 \times 10^{-6}/K$, vorzugsweise mindestens $9,8 \times 10^{-6}/K$, vorzugsweise mindestens $10 \times 10^{-6}/K$ sein.

[0073] Die erfindungsgemäßen Gläser sollen vorteilhaft eine möglichst hohe Glasübergangstemperatur bzw. Transformationstemperatur (T_g) aufweisen. Je niedriger T_g ist, desto schwächer ist das Glasnetzwerk und desto brüchiger ist das Glas und damit anfälliger gegenüber Feuchtigkeit. Je höher die Transformationstemperatur ist, desto höher ist die Härte des jeweiligen Phosphatglases. Daher weisen erfindungsgemäße Filtergläser vorteilhafterweise eine Transformationstemperatur von mehr als 350 °C, bevorzugt mindestens 375 °C auf.

[0074] Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Gläser einen möglichst niedrigen Schmelzbereich ($<T_3$) auf. Solche Gläser haben auch eine entsprechend niedrige Einschmelztemperatur für die Rohstoffe des Gemenges. D.h. erfindungsgemäß werden die Komponenten des Glases derart gewählt, dass ein möglichst niedrig einschmelzendes Gemenge erhalten wird. Die Einschmelztemperatur des Gemenges sollte vorteilhaft weniger als 1250°C, vorzugsweise maximal 1200°C, für manche Varianten vorzugsweise maximal 1150°C oder maximal 1100°C betragen. Durch diese niedrige Einschmelztemperatur wird vorteilhaft erreicht, dass die Schmelze im oxidierenden Bereich bleibt und vorwiegend Cu(II)O vorliegt. Die Bildung von Cu(I) und metallischem Kupfer ist somit unterdrückt. Dadurch wird ein Glas mit einer hohen Transmission erhalten. Trotz der hohen Kupfergehalte weisen diese Filtergläser keine Trübung und keinen Kupferspiegel auf der Oberfläche auf. Dadurch sind erfindungsgemäßen Gläser nicht nur in gesonderten Tiegeln, sondern auch in Schmelzwannen (d.h. kontinuierlichen Aggregaten) fertigbar.

[0075] Vorteilhafte Ausführungsformen von Filtergläsern mit erfindungsgemäßer Zusammensetzung zeichnen sich durch eine gute Filtercharakteristik aus: Eine vorteilhafte Ausführungsform des Filterglases weist bei einer Referenzdicke von 0,205 mm eine durchschnittliche Transmission T_{avg} im Bereich von 430 bis 565 nm von mindestens 83%, vorzugsweise mindestens 85%, bevorzugt mindestens 86% auf. Manche vorteilhafte Varianten der Filtergläser haben sogar einen T_{avg} von mindestens 87%, bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm. Der T_{avg} ist ein Maß für die Transmission des Filterglases im Durchlassbereich. Im Rahmen der Offenbarung wird die mittlere Transmission für den Wellenlängenbereich 430 bis 565 nm angegeben. In diesem Bereich sollte die mittlere Transmission möglichst hoch sein.

[0076] Die Transmission bei 700 nm (T_{700}), welche ein Maß für die Blockung im NIR-Bereich ist, beträgt bei einer vorteilhaften Ausführungsform des Filterglases höchstens 12%, vorteilhaft höchstens 11,5%, für manche vorteilhafte Varianten höchstens 11% oder höchstens 10,5% oder höchstens 10%, bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm. In Verbindung mit dem T_{50} -Wert (siehe unten) ist der T_{700} -Wert ein Maß für die Kantensteilheit der Transmissionskurve.

[0077] Der T_{50} -Wert ist die Wellenlänge, bei der die Transmission eines Filterglases im nahen IR-Bereich (NIR) exakt 50% beträgt. Filtergläser mit erfindungsgemäßer Zusammensetzung zeigen vorteilhaft eine steile

NIR-Kante und erlauben eine stabile Einstellung der NIR-Kante selbst bei kontinuierlicher Fertigung, so dass die für das jeweilige Einsatzgebiet erlaubte T_{50} -Toleranz für den fertigen Filter eingehalten werden kann. Vorteilhaft Ausführungsformen können bei einer Referenzdicke von 0,205 mm einen T_{50} -Wert im Bereich 610 nm bis 640 nm aufweisen. Vorteilhaft kann der T_{50} -Wert im Bereich zwischen 618 nm bis 634 nm, vorzugsweise im Bereich zwischen 620 bis 632 nm, vorzugsweise im Bereich zwischen 622 nm bis 630 nm liegen.

[0078] Eine Transmissionsanforderung an ein vorteilhaftes Filterglas kann sein, dass der T_{50} -Wert, bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm, $626 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$, vorzugsweise $626 \text{ nm} \pm 6 \text{ nm}$, vorzugsweise $626 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ beträgt. Besonders bevorzugt gelten die oben genannten Grenzen von T_{avg} und T_{700} für diese Anforderungen an den T_{50} -Wert. Besonders bevorzugt gelten die genannten Grenzen von T_{avg} und T_{700} für ein Filterglas, dessen T_{50} -Wert auf 626 nm normiert ist. Durch eine Veränderung des CuO-Gehalts (Erhöhung oder Erniedrigung) kann der T_{50} -Wert zielgerichtet eingestellt werden.

[0079] Um das Transmissionsverhalten und Blockungsverhalten der Filtergläser vergleichbar zu machen und die Lage und Ausprägung der Absorptionskanten beurteilen zu können, werden vorteilhafte Ausführungen der Filtergläser nicht nur im Hinblick auf die Dicke 0,205 mm normiert, sondern die Zusammensetzung so angepasst, dass das Filterglas einen T_{50} -Wert von 626 nm aufweist.

[0080] Im Rahmen dieser Offenbarung werden somit vorteilhafte Filtergläser gezeigt, die bei einer Referenzdicke von 0,205 mm und einer auf einen T_{50} -Wert von 626 nm normierten Transmissionskurve eine mittlere Transmission T_{avg} im Bereich 430-565 nm von mindestens 83% und eine Transmission bei 700 nm von maximal 12% aufweisen und damit eine steile NIR-Kante zeigen. Weitere vorteilhafte Grenzen von T_{avg} und T_{700} wurden oben genannt. Solche optischen Eigenschaften werden erreicht, wenn in dem Grundglas (Phosphatglas mit abgestimmten Anteil an Al_2O_3 , Komponenten aus der Gruppe R_2O und $\text{R}'\text{O}$ sowie ggf. weiteren Komponenten, die unten beschrieben sind) ein erfindungsgemäßer CuO Gehalt eingestellt wird. Dem Fachmann ist bekannt, wie bei anderen Anforderungen an das Filterglas - z.B. eine andere Referenzdicke oder ein anderer T_{50} -Wert, der CuO Gehalt im Glas angepasst werden muss, um die jeweilige Spezifikation zu erfüllen.

[0081] Das erfindungsgemäße Glas weist eine ausreichend gute Klimaresistenz bzw. Klimabeständigkeit bzw. Witterungsbeständigkeit auf. Aufgrund der Zusammensetzungen der Grundgläser ist eine gute Haftung für funktionale Beschichtungen gegeben, welche ebenfalls zur Klimabeständigkeit der beschichteten Filter beitragen. Trotz gegebenenfalls ungeschützter Kanten ist das Filterglas im beschichteten Filter ausreichend gegenüber Feuchtigkeit beständig.

[0082] Mit erfindungsgemäßen Gläser ist es gelungen, die eingangs beschriebenen Probleme bei Filtergläsern zu lösen. Es ist gelungen, auf Fluor weitgehend oder ganz zu verzichten und dennoch ein ausreichend witterungsstabiles Phosphatglas mit sehr hohen CuO-Gehalten zur Verfügung zu stellen. Durch den geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (im Vergleich zu Fluorphosphatgläsern) ist die mechanische Festigkeit verbessert und die Gefahr von Glasbruch bei der Weiterverarbeitung verringert. Durch die gezielte Festlegung der Glaskomponenten und die spezielle Auswahl der Rohstoffe, über die die jeweiligen Glaskomponenten in das Glas gelangen (z.B. in Form von komplexen Phosphaten) wird im Zuge der Glasherstellung die Einschmelztemperatur niedrig gehalten. Dadurch ist es möglich, dass hohe Gehalte an CuO, die für die Herstellung dünner Filter erforderlich sind, im Glas enthalten sind und dennoch die guten Filtercharakteristiken (Transmissionswerte, Absorptionswerte) erreicht werden. Durch gezielte Auswahl der Komponenten aus der Gruppe $\text{R}'\text{O}$ und R_2O wird ein Grundglas bereitgestellt, in dem das Gleichgewicht der Cu-Spezies von Cu(I) hin zu Cu(II) verschoben ist und in dem das Absorptionsverhalten der Cu(II)-Ionen derart optimiert ist, dass die Transmissionskurve des Filterglases eine steile NIR-Kante und eine geringe Transmission im bei 700 nm hat.

[0083] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Filter. Ein erfindungsgemäßer Filter umfasst ein oben beschriebenes erfindungsgemäßes Filterglas. Es ist vorteilhaft, wenn der Filter auf wenigstens einer Seite mindestens eine Beschichtung aufweist, beispielsweise um eine organische Schicht, ein Interferenzschichtsystem eine einzelne Schutzschicht oder Kombinationen davon. Dabei kann es sich vorzugsweise um eine Antireflexions- (AR) und/oder UV/IR-Cut-Beschichtung handeln. Diese Schichten verringern Reflexionen und erhöhen die Transmission bzw. verstärken die IR-Blockung oder die UV-Blockung. Solche Schichten können insbesondere derart designt sein, dass sie gezielt die Wellenlängen kleiner 430 nm bzw. größer 565 nm blocken. Bei diesen Schichten handelt es sich um Interferenzschichten. Im Falle einer Antireflexionsschicht ist diese auf wenigstens einer Seite des Glases aufgebracht und ist aus 4 bis 10 Lagen unterschiedlicher und/oder alternierender Zusammensetzung aufgebaut. Im Falle einer UV/IR-Cut-Beschichtung sind es vorzugs-

weise sogar 50 bis 70 Lagen unterschiedlicher und/oder alternierender Zusammensetzung, die die UV/IR-Cut-Beschichtung bilden. Diese Schichten, Lagen bestehen bevorzugt aus harten Metalloxiden, wie insbesondere SiO_2 , Ta_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , oder Metall-Oxinitriden. Diese Schichten, Lagen werden bevorzugt auf verschiedenen Seiten des Filterglases aufgebracht. Solche Beschichtungen erhöhen außerdem weiter die Witterungsbeständigkeit/ Klimabeständigkeit. Dadurch, dass das erfindungsgemäße Filterglas durch seine Komponenten Al_2O_3 , ggf. in Verbindung mit SiO_2 , eine bessere Schichthftung ermöglicht, wird die Lebensdauer des Filters erhöht.

[0084] Ein wichtiger Aspekt dieser Erfindung ist auch das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen Gläser. Werden die im folgenden beschriebenen Schritte befolgt, können die beanspruchten Gläser erhalten werden.

[0085] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Gläser wird als Rohstoff bevorzugt komplexes Phosphat und/oder Metaphosphat dem Gemenge zugegeben. Der Ausdruck „komplexes Phosphat“ bedeutet, dass dem Gemenge kein Phosphat in Form von „freiem“ P_2O_5 zugegeben wird, sondern dadurch, dass Glaskomponenten wie Na_2O , K_2O , etc. nicht in oxidischer oder carbonatischer Form, sondern als Phosphat dem Gemenge zugegeben werden, wie z.B. $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, LiH_2PO_4 , KPO_3 , NaPO_3 . Das bedeutet, dass das Phosphat als anionische Komponente eines Salzes zugegeben wird, wobei die entsprechende kationische Komponente dieses Salzes selbst ein Glasbestandteil ist. Meta-Phosphate (z.B. $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) sind Polyphosphate, insbesondere mit Ringstrukturen, die vorteilhaft eingesetzt werden, da sie pro Kation-Äquivalent mehr Phosphat-Äquivalente in das Glas bringen. Das hat den Vorteil, dass der Phosphat-Anteil (komplexe Phosphate, Meta-Phosphate) zulasten des freien P_2O_5 steigt, was zu einer guten Beherrschbarkeit im Schmelzverhalten und deutlich verringerten Verdampfungs- und Verstaubungseffekten, einhergehend mit einer verbesserten inneren Qualität, führen kann. Zusätzlich stellt ein erhöhter Anteil an freiem Phosphat erhöhte Anforderungen an die Sicherheitstechnik des Produktionsbetriebes, wodurch sich die Herstellungskosten erhöhen. Durch die erfindungsgemäße Maßnahme verbessert sich die Verarbeitbarkeit der Glaszusammensetzung erheblich: Das Gemenge ist trockener und lässt sich besser mischen. Außerdem stimmen die Einwaagen besser als bei der Verwendung von Rohstoffen, die während der Lagerung zunehmend Wasser aus der Umgebung aufnehmen. Es kann ferner für fluor-haltige Glasvarianten vorteilhaft sein, wenn Fluor in Form eines fluorid-haltigen Rohstoffs zugegeben wird, insbesondere mit Kationen von Calcium, Magnesium, Barium, Strontium, Alkalimetallen und/oder Aluminium.

[0086] Vorzugsweise werden nur wenige Glaskomponenten als Oxide zugegeben. Die Alkalioxide und Erdalkalioxide können auch als Carbonate eingeführt werden.

[0087] Erfindungsgemäß werden die Rohstoffe des Glases derart gewählt, dass ein möglichst niedrig einschmelzendes Gemenge erhalten wird (Einschmelztemperatur vorzugsweise weniger als 1250°C , vorzugsweise maximal 1200°C , für manche Varianten vorzugsweise maximal 1150°C oder maximal 1100°C).

[0088] Durch Zugabe von Nitraten zu dem Gemenge können oxidierende Bedingungen in der Schmelze eingestellt werden. Nitrate wirken auch als Flussmittel und tragen zur Erniedrigung der Schmelztemperaturen bei. Für die Absorption im IR-Bereich ist das Vorliegen von Kupferionen in der Wertigkeitsstufe +2 und - falls vorhanden - von Vanadiumionen in der Wertigkeitsstufe +5 wichtig. Das Glas wird daher in an sich bekannter Weise unter oxidierenden Bedingungen erschmolzen. Alternativ oder zusätzlich zum Einsatz von Nitraten kann ein Sauerstoffbubbling in der Schmelze durchgeführt werden (siehe unten).

[0089] Das erfindungsgemäße Glas wird aus einem einheitlichen zuvor gut gemischten Gemenge entsprechender Zusammensetzung in einem diskontinuierlichen wie z.B. Pt-Tiegel oder kontinuierlichem Schmelzgregat wie z.B. AZS (Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2)-Wanne, Pt-Wanne oder Quarzglaswanne bei Temperaturen von 930 bis 1250°C geschmolzen, danach geläutert und homogenisiert. Beim Schmelzen des Glases können die im Tiegel oder Wannenmaterial enthaltenen Komponenten in das Glas eingebracht werden. D.h. nach einer Schmelze in einer Quarzglaswanne können bis zu 2,0 Gew.-% SiO_2 im Glas enthalten sein, auch wenn diese explizit nicht zugegeben wurden. Die Schmelztemperaturen hängen von der gewählten Zusammensetzung ab.

[0090] Das Glas kann zur Einstellung des Redoxverhältnisses in der Schmelze vorzugsweise mit Sauerstoff gebubbelt werden. Das erfindungsgemäße Glas ist insbesondere über ein Verfahren herstellbar, bei dem bei einer diskontinuierlichen Schmelze, beispielsweise einer Tiegelschmelze für eine Dauer von 10 bis 40 Minuten, vorzugsweise 10 bis 30 Minuten, ein Sauerstoffbubbling in der Schmelze durchgeführt wird. Bei einer kontinuierlichen Schmelze, beispielsweise einer Wannenschmelze kann das Bubbling vorzugsweise konti-

nuierlich und vorzugsweise im Einschmelzbereich der Wanne durchgeführt werden. Die Flussrate des Sauerstoffes liegt dabei vorzugsweise bei einem Wert von wenigstens 40 Litern pro Stunde, weiter bevorzugt wenigstens 50 l/h und ferner bei vorzugsweise höchstens 80 l/h und weiter bevorzugt höchstens 70 l/h. Das Bubbling dient außerdem zur Homogenisierung der Schmelze. Es unterstützt neben seinen oben beschriebenen Effekten auch die Vernetzung im Glas.

[0091] Werden diese Parameter berücksichtigt, wird bei Einhaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereiche ein erfindungsgemäßes Glas erhalten. Das hier beschriebene Herstellungsverfahren ist genauso Bestandteil dieser Erfindung wie das damit herstellbare Glas.

[0092] Die Läuterung des Glases wird vorzugsweise bei 980 bis maximal 1200°C durchgeführt. Die Temperaturen sind generell niedrig zu halten, um die Verdampfung der leicht flüchtigen Komponenten wie Li₂O und P₂O₅ so gering wie möglich zu halten.

[0093] Erfindungsgemäß ist auch die Verwendung erfindungsgemäßer Filtergläser als Filter, insbesondere NIR-Cut-Filter. Außerdem ist die Verwendung dieser Gläser zum Schutz von CCDs in Kameras erfindungsgemäß. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Filtergläser in Bereichen wie Sicherheit, Aviation, Nachtsicht und ähnliches im Rahmen der Erfindung verwendet werden.

Beispiele

[0094] Zur Herstellung eines Filterglases mit der Zusammensetzung entsprechend eines Ausführungsbeispiels wird ein entsprechendes Glasgemenge intensiv vermischt. Dieses Gemenge wird in einer Zeit von ca. 3 Stunden bei 1200°C eingeschmolzen und ca. 30 Minuten mit Sauerstoff gebubbelt. Die Läuterung erfolgt aufgrund der niedrigen Viskosität ebenfalls bei 1100-1150°C. Nach dem Abstehen von ca. 15 bis 30 Minuten erfolgt der Guss bei einer Temperatur von ca. 950°C.

[0095] Die Gläser weisen eine Knoop-Härte HK von ca. 400 bis 450 auf - weitere Varianten können auch noch höhere Werte bis ca. 475 aufweisen - und sind damit gut verarbeitbar und gleichzeitig ausreichend kratzfest. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten liegen bei $9,5 \times 10^{-6} / \text{K}$ bis $< 13 \times 10^{-6} / \text{K}$, gemessen für den Temperaturbereich 20 bis 300 °C. Die Glasübergangstemperaturen T_g der Gläser liegen im Bereich 350 bis 450°C.

[0096] Die spektralen Eigenschaften wurden unter Verwendung eines Spektrophotometers (Perkin-Elmer Lambda 900 und 950) bewertet. Es wurden polierte Glasproben mit Dicken 0,205 mm bis hin zu 0,6 mm hergestellt, die Transmission gemessen, - falls nötig - die Transmission für die Referenzdicke von 0,205 mm berechnet und in den Tabellen 1 bis 3 für diese Referenzdicke angegeben.

[0097] Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für die Ausführungsbeispiele (Beispiele 1 bis 15) und ein Vergleichsbeispiel (Beispiel 16), bezogen auf die Referenzdicke von 0,205 mm. Die Ausführungsbeispiele zeigen eine durchschnittliche Transmission (T_{avg}) im Bereich von 430 bis 565 nm von mehr als 83%. Die Transmission bei 700 nm (T₇₀₀), welche ein Maß für die Blockung im NIR-Bereich ist, beträgt bei vielen Beispielen maximal 12%. Die gezeigten Ausführungsbeispiele zeigen eine hohe Transmission im Durchlassbereich und Blockung im NIR-Bereich, sind jedoch noch nicht im Hinblick auf einen bestimmten T₅₀-Wert optimiert.

[0098] Die Tabelle 2 zeigt Filtergläser mit optimierter Zusammensetzung im Hinblick auf einen steilen Verlauf der NIR-Kante der Transmissionskurve, bezogen auf die Referenzdicke von 0,205 mm. Die Zusammensetzungen wurden so eingestellt, dass die Filtergläser die Spezifikationsanforderung „T₅₀-Wert von 626 nm“ erfüllen. Beispiele 17 bis 31 sind Ausführungsbeispiele, Beispiel 32 ist ein Vergleichsbeispiel. Die Ausführungsbeispiele zeigen eine durchschnittliche Transmission (T_{avg}) im Bereich von 430 bis 565 nm von mehr als 83%. Bis auf Beispiel 30 wird sogar ein T_{avg} von mindestens 86% erreicht. Die Transmission bei 700 nm (T₇₀₀), beträgt bei allen Ausführungsbeispielen maximal 12% und bei vielen Ausführungsbeispielen weniger als 11%.

[0099] Tabelle 3 zeigt weiter Ausführungsbeispiele (Beispiele 33 bis 38) von Filtergläsern mit optimierter Zusammensetzung im Hinblick auf einen steilen Verlauf der NIR-Kante der Transmissionskurve, bezogen auf die Referenzdicke von 0,205 mm. Die Ausführungsbeispiele zeigen eine durchschnittliche Transmission (T_{avg}) im Bereich von 430 bis 565 nm von mehr als 86%. Die Transmission bei 700 nm (T₇₀₀), beträgt bei allen Ausführungsbeispielen weniger als 12%. An diesen Gläsern wurden noch weitere physikalische Eigenschaften bestimmt.

[0100] Die Ausführungsbeispiele der Tabellen 2 und 3 zeigen somit Filtergläser mit hoher Transmission im Durchlassbereich, hoher Blockung im NIR-Bereich bei einem T_{50} -Wert von 626 nm und somit mit einem steilen Verlauf der NIR-Kante, was in den **Fig. 1** bis **Fig. 5** zu erkennen ist. Zum Vergleich ist in **Fig. 1** eine Transmissionskurve eines Filterglases aus dem Stand der Technik dargestellt. Das bekannte Filterglas weist bei einer Referenzdicke von 0,205 mm und einem T_{50} -Wert von 626 nm eine deutlich geringere Transmission im Durchlassbereich und auch einen geringeren T_{avg} im Bereich von 430 bis 565 nm auf als die gezeigten erfindungsgemäßen Filtergläser.

[0101] Dem Fachmann ist geläufig, wie er den Kupfergehalt im Grundglas anpassen kann, wenn andere Anforderungen an das Filterglas in Bezug auf die Zieldicke und/oder auf den T_{50} -Wert gestellt werden.

Tabelle 1: Beispiele in Gew.-%

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
P ₂ O ₅	63,9	62,2	58,6	65,0	63,1	62,8	59,3	66,1
Al ₂ O ₃	4,4	5,7	5,2	4,3	4,8	4,8	4,1	4,8
B ₂ O ₃					0,6		0,4	
SiO ₂								
ZnO	0,4			0,5	0,5	0,5		0,4
MgO			0,2				0,2	
CaO	0,7		0,6	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7
BaO	6,7	9,2	6,7	5,5	5,6	5,7	6,8	6,3
SrO								
Li ₂ O	4,7	2,9	1,9	4,3	4,5	4,7	1,9	3,0
Na ₂ O	1,9		4,1	4,5	4,3	4,3	4,2	
K ₂ O	5,6	8,9	9,5	3,2	3,2	3,3	9,5	5,1
CuO	11,4	10,8	11,4	11,7	11,4	11,7	11,6	10,9
F			1,8		1,3	1,5	1,4	
Y ₂ O ₃								1,7
V ₂ O ₅	0,3	0,3		0,3				0,3
La ₂ O ₃								0,7
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
T _{avg} (430-565nm)	87,1%	86,9%	85,2%	87,0%	86,0%	85,2%	85,8%	87,1%
T _{700nm}	5,0%	6,0%	5,0%	6,0%	6,0%	6,0%	5,0%	9,2%
T ₅₀ (nm)	612	613	611	614	615	616	613	623

Tabelle 1 (Fortsetzung): Beispiele in Gew.-%

Beispiel Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16 (Vgl)
P ₂ O ₅	66,5	63,7	66,0	73,0	65,5	67,8	68,1	59,4
Al ₂ O ₃	4,8	5,5	4,8	6,9	4,3	5,3	5,0	5,0
B ₂ O ₃								
SiO ₂				0,1	1,0	0,1		
ZnO	0,4		0,4		0,4	0,4	0,4	
MgO								
CaO	0,7	0,7	0,7		0,7	0,7	0,7	0,6

Beispiel Nr.	9	10	11	12	13	14	15	16 (Vgl)
BaO	6,4	7,9	6,3	4,4	6,3	6,3	6,1	11,9
SrO							0,5	
Li ₂ O	3,1	1,6	2,0	2,5	2,0	2,1	2,2	1,9
Na ₂ O			2,1		2,1	2,0	2,2	3,9
K ₂ O	5,1	9,8	4,1	1,6	4,1	4,1	4,2	8,6
CuO	11,0	8,5	10,9	11,2	10,9	10,9	10,3	7,5
F		0,9						0,9
Y ₂ O ₃	1,7	1,1	1,8		1,8			
V ₂ O ₅	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
La ₂ O ₃			0,7		0,7			
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
T _{avg} (430-565nm)	87,3%	88,5%	87,9%	86,9%	88,2%	84,2%	88,4%	82,7%
T _{700nm}	9,7%	17,4%	10,6%	14,3%	11,5%	12,9%	15,6%	14,0%
T ₅₀ (nm)	624	638	627	634	629	631	638	632

Tabelle 2: Beispiele in Gew.-% mit T₅₀-Wert von 626 nm

Beispiel Nr.	17	18	19	20	21	22	23	24
P ₂ O ₅	65,4	63,8	60,3	66,4	64,7	64,6	61,0	66,6
Al ₂ O ₃	4,5	5,8	5,4	4,4	4,9	4,9	4,2	4,8
B ₂ O ₃					0,6		0,4	
SiO ₂								
ZnO	0,4			0,5	0,5	0,5		0,4
MgO			0,2				0,2	
CaO	0,7		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
BaO	6,9	9,4	6,9	5,7	5,7	5,8	7,0	6,3
SrO								
Li ₂ O	4,8	3,0	1,9	4,4	4,7	4,8	2,0	3,1
Na ₂ O	2,0		4,3	4,6	4,4	4,5	4,3	
K ₂ O	5,7	9,1	9,8	3,3	3,2	3,3	9,8	5,1
CuO	9,3	8,6	8,6	9,7	9,3	9,4	9,0	10,3
F			1,9		1,3	1,5	1,4	
Y ₂ O ₃								1,7
V ₂ O ₅	0,3	0,3		0,3				0,3
La ₂ O ₃								0,7
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
T _{avg} (430-565nm)	88,3%	88,0%	87,0%	88,0%	87,3%	86,6%	87,2%	87,4%
T _{700nm}	11,6%	12,0%	11,5%	11,1%	11,0%	10,8%	10,9%	10,7%
T ₅₀ (nm)	626	626	626	626	626	626	626	626

Tabelle 2 (Fortsetzung): Beispiele in Gew.-% mit T_{50} -Wert von 626 nm

Beispiel Nr.	25	26	27	28	29	30	31	32 (Vgl)
P ₂ O ₅	66,8	62,5	65,8	71,7	65,1	66,7	66,1	58,4
Al ₂ O ₃	4,8	5,4	4,7	6,7	4,2	5,2	4,9	4,9
B ₂ O ₃								
SiO ₂				0,1	1,0	0,1		
ZnO	0,4		0,4		0,4	0,4	0,4	
MgO								
CaO	0,7	0,7	0,7		0,7	0,7	0,7	0,6
BaO	6,4	7,7	6,3	4,3	6,2	6,2	6,0	11,7
SrO							0,4	
Li ₂ O	3,1	1,6	2,0	2,4	2,0	2,0	2,2	1,9
Na ₂ O			2,1		2,0	2,0	2,1	3,8
K ₂ O	5,2	9,6	4,1	1,5	4,0	4,1	4,1	8,5
CuO	10,6	10,3	11,2	13,0	11,7	12,3	12,8	9,0
F		0,9						0,9
Y ₂ O ₃	1,7	1,0	1,8		1,8			
V ₂ O ₅	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
La ₂ O ₃			0,7		0,7			
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
T _{avg} (430-565nm)	87,5%	87,6%	87,8%	86,0%	87,9%	83,3%	87,5%	81,6%
T _{700nm}	10,6%	10,3%	10,1%	9,8%	9,8%	10,0%	8,9%	11,1%
T ₅₀ (nm)	626	626	626	626	626	626	626	626

Tabelle 3: Beispiele in Gew.-% mit T_{50} -Wert von 626 nm und weiteren Eigenschaften

Beispiel Nr.	33	34	35	36	37	38
P ₂ O ₅	62,1	66,7	71,6	66,3	71,7	70,7
Al ₂ O ₃	5,3	4,8	5,8	6,2	5,6	5,7
B ₂ O ₃						
SiO ₂	0,2		0,4	0,2		0,8
ZnO		0,4	5,3		5,2	5,7
MgO				3,5		
CaO	0,7	0,7				
BaO	7,6	6,4				
SrO						
Li ₂ O	1,6	3,1	3,7	1,2	3,6	3,1
Na ₂ O			0,7	5,0	0,6	0,6
K ₂ O	9,5	5,1		6,2		1,1
CuO	10,8	10,8	12,3	9,0	13,3	12,0
F	0,9		0,1	0,8		0,2

Beispiel Nr.	33	34	35	36	37	38
Y ₂ O ₃	1,0	1,7				
V ₂ O ₅	0,3	0,3	0,1	0,1		0,1
La ₂ O ₃				1,5		
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
T _{avg} (430-565nm)	87,8%	87,2%	86,1%	87,1%	83,9%	86,6%
T _{700nm}	11,0%	11,0%	10,0%	11,7%	10,0%	10,0%
T ₅₀ (nm)	626	626	626	626	626	626
CTE (20:300) (ppm/K)		11,3		11,9	9,9	
Tg (°C)		375		404	384	
E-Modul (GPa)	58	66		69	71	

Patentansprüche

1. Filterglas enthaltend > 1,1 bis 6,0 Gew.-% Li₂O und mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus Na₂O und K₂O und umfassend die folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

P ₂ O ₅	55,0	-	75,0
Al ₂ O ₃	4,1	-	8,0
CuO	8,0	-	18,0
V ₂ O ₅	0	-	<0,8
SiO ₂	≤ 2,0		
F	≤ 2,0		
Summe R'O (R'=Mg, Ca, Sr, Ba, Zn)	0	-	11,0
Summe R ₂ O (R=Li, Na, K)	3,0	-	17,0

wobei das Filterglas, bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm, eine mittlere Transmission T_{avg} im Bereich 430-565 nm von mindestens 83%, vorzugsweise mindestens 85%, bevorzugt mindestens 86% oder mindestens 87% und/oder wobei das Filterglas, bezogen auf eine Referenzdicke von 0,205 mm, eine Transmission bei 700 nm von maximal 12%, vorzugsweise maximal 11,5%, bevorzugt maximal 11% aufweist.

2. Filterglas nach Anspruch 1, wobei das Filterglas die mindestens eine weitere Komponente ausgewählt aus Na₂O und K₂O mit einem Gehalt von mindestens 0,3 Gew.-% enthält und/oder wobei das Filterglas Li₂O und Na₂O und K₂O enthält.

3. Filterglas nach Anspruch 1 oder 2, wobei Summe R'O maximal 10,5 Gew.-% beträgt und/oder wobei das Filterglas maximal zwei Komponenten ausgewählt aus der Gruppe R'O enthält und/oder wobei das Filterglas nur eine Komponente ausgewählt aus der Gruppe R'O enthält.

4. Filterglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Gehalt an CuO maximal 17,0 Gew.-%, bevorzugt maximal 16,0 Gew.-% und/oder mindestens 8,5 Gew.-% beträgt und/oder V₂O₅ mit maximal mit 0,6 Gew.-% oder maximal 0,5 Gew.-% enthalten ist.

5. Filterglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Filterglas La₂O₃ mit einem Gehalt von maximal 4,0 Gew.-%, vorzugsweise von maximal 3,5 Gew.-% und/oder Y₂O₃ mit einem Gehalt von maximal 4,0 Gew.-%, vorzugsweise von maximal 3,5 Gew.-% enthält.

6. Filterglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Glas frei von B₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, Yb₂O₃, Gd₂O₃, WO₃, Fe₂O₃, PbO und/oder CoO und/oder frei von anderen färbenden Komponenten, wie Cr, Mn und/oder Ni und/oder optisch aktiven, wie laseraktiven Komponenten, wie Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er und/oder Tm ist.

7. Filterglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei ein T_{50} -Wert des Glases bei einer Referenzdicke von 0,205 mm im Bereich zwischen 610 nm und 640 nm, vorzugsweise im Bereich zwischen 618 nm bis 634 nm, vorzugsweise im Bereich zwischen 620 nm bis 632 nm, vorzugsweise im Bereich zwischen 622 nm und 630 nm liegt.

8. Filterglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{20-300}) höchstens $13 \times 10^{-6}/K$, mehr bevorzugt höchstens $12,5 \times 10^{-6}/K$, besonders bevorzugt höchstens 12×10^{-6} pro K und/oder mindestens $9,5 \times 10^{-6}/K$, vorzugsweise mindestens $9,8 \times 10^{-6}/K$, vorzugsweise mindestens $10 \times 10^{-6}/K$ beträgt und/oder die Transformationstemperatur mehr als 350 °C beträgt.

9. Filter umfassend ein Filterglas nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8.

10. Filter nach Anspruch 9, wobei das Filterglas auf wenigstens einer seiner Oberflächen mindestens eine Beschichtung aufweist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Filterglases der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, mit den Schritten:

- Zugabe zumindest einer Glaskomponente, vorzugsweise mehrerer Glaskomponenten, als komplexes Phosphat und/oder Meta-Phosphat,
- Herstellen einer Schmelze der Glaskomponenten, wobei eine Einschmelztemperatur von 1250 °C nicht überschritten wird,
- Zugabe von Nitraten und/oder Bubbeln der Glasschmelze mit Sauerstoff.

Es folgen 3 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figuren

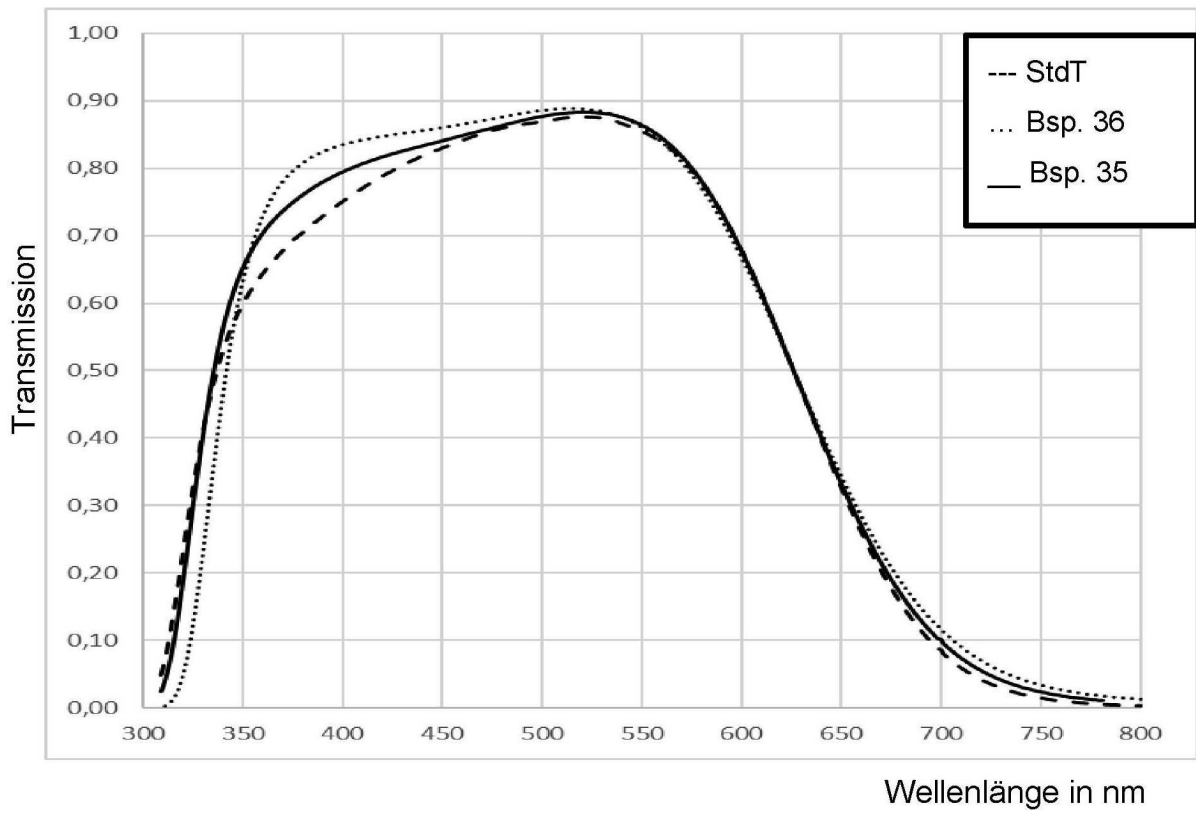


Fig.1

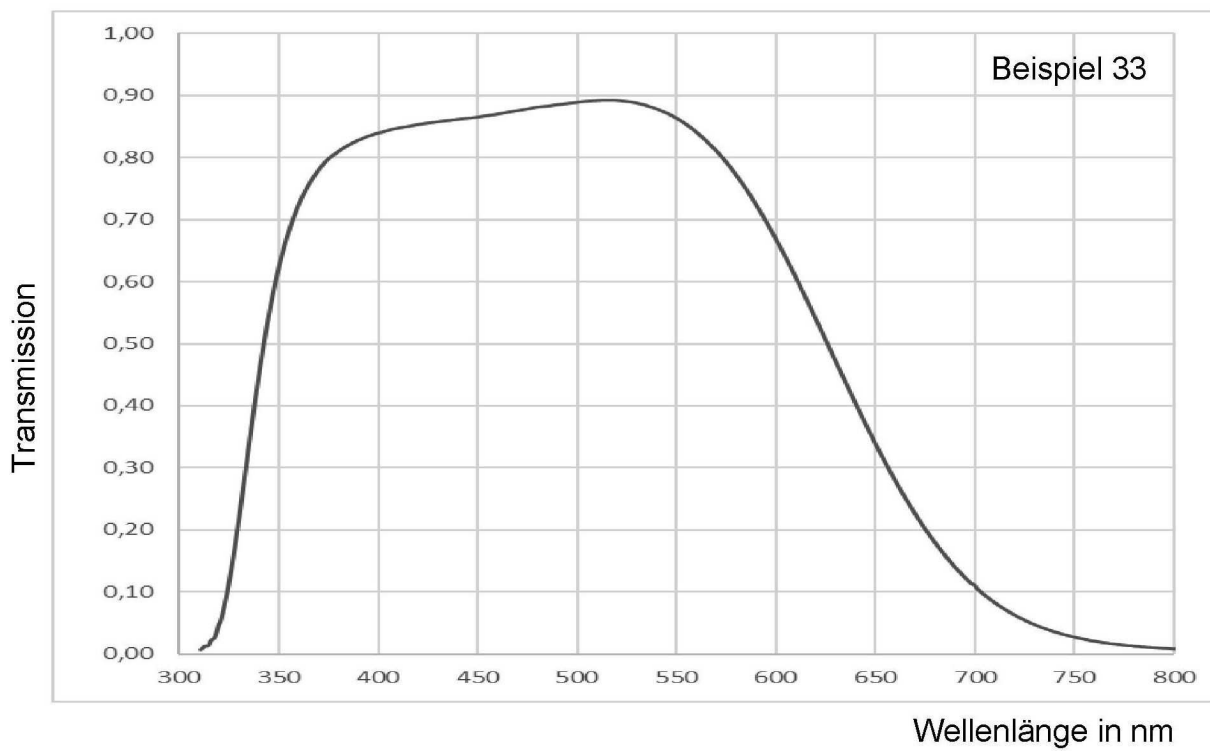


Fig. 2

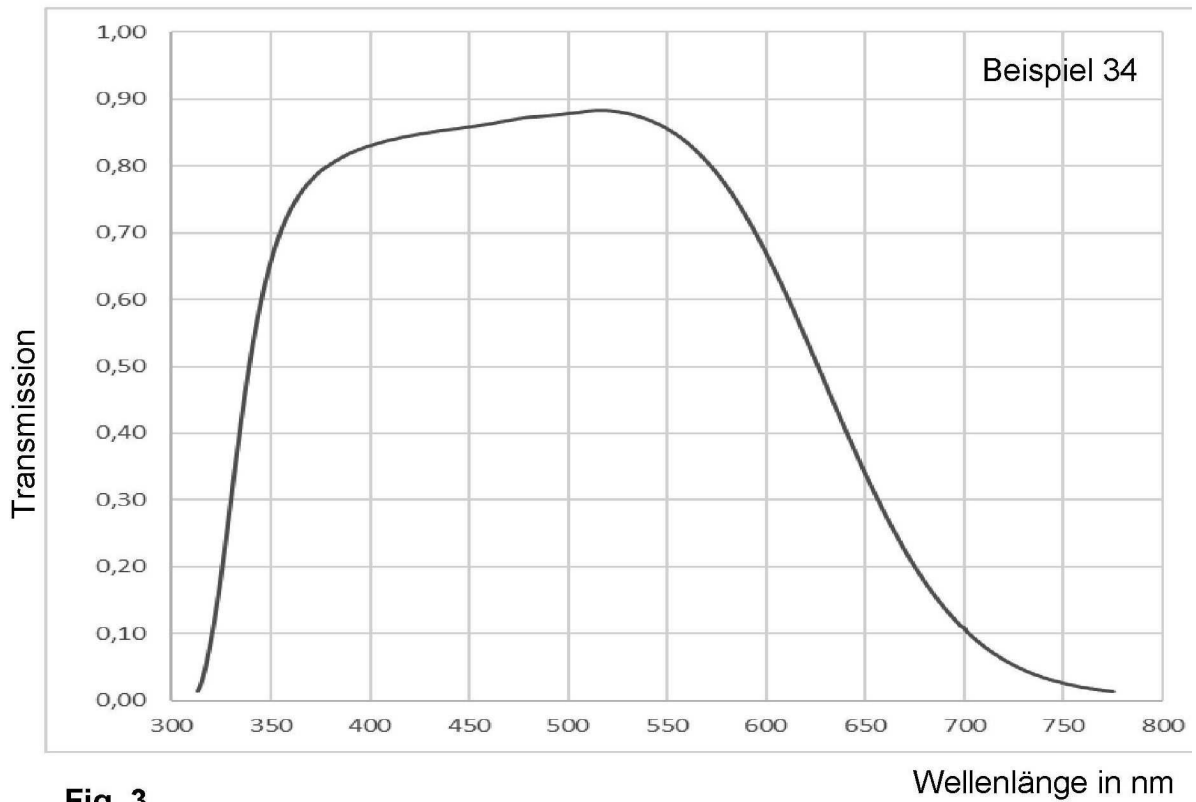


Fig. 3

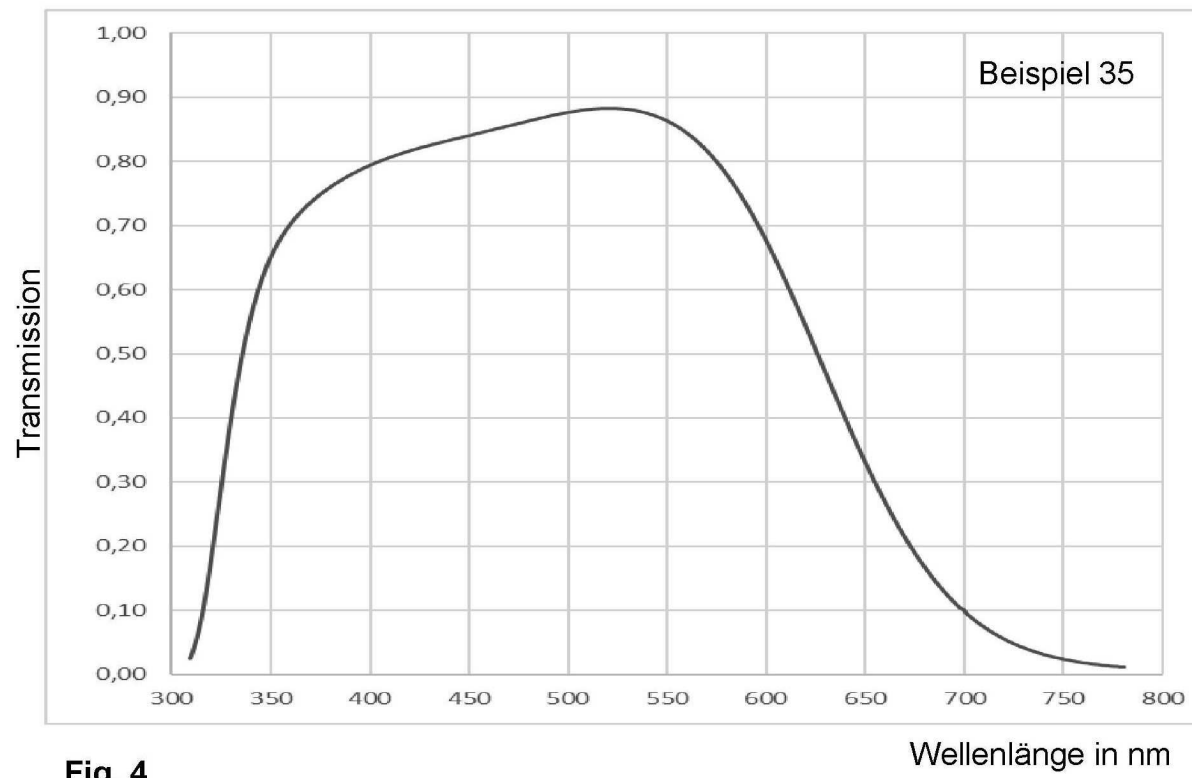


Fig. 4

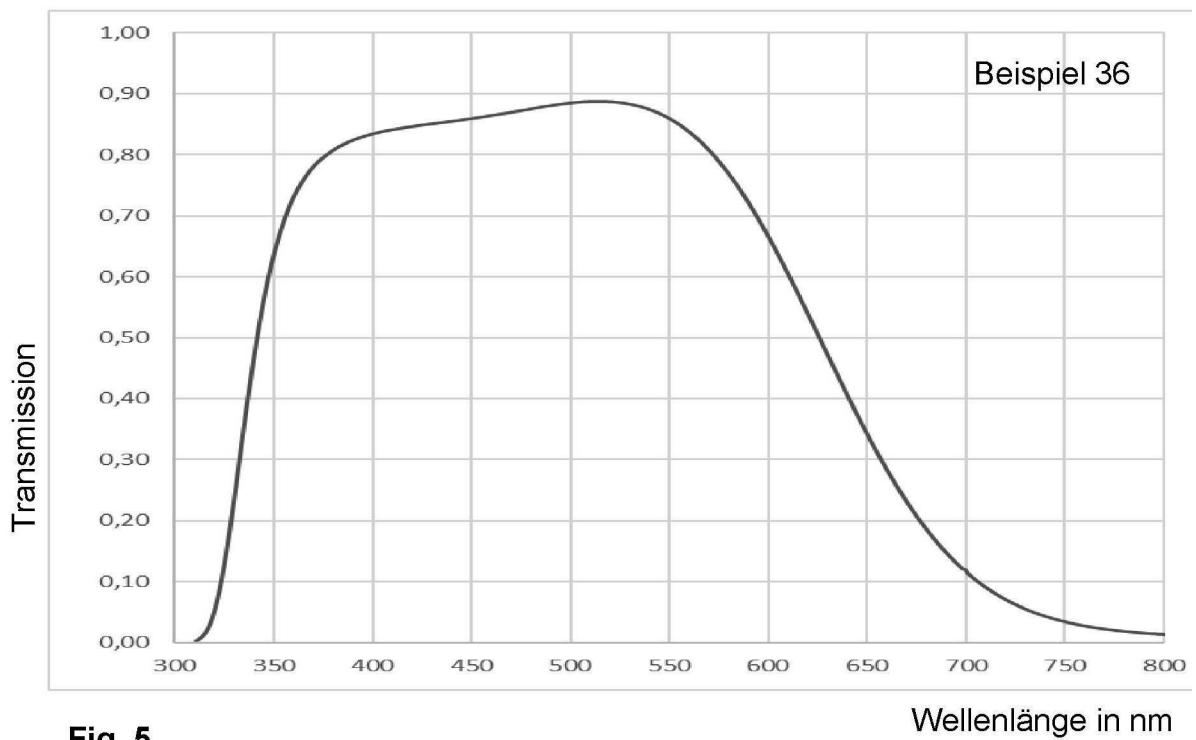


Fig. 5