

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 540 486

②① N° d'enregistrement national :

83 02037

⑤① Int Cl³ : C 03 C 3/14.

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 9 février 1983.

③⑦ Priorité

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 32 du 10 août 1984.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : CORNING GLASS
WORKS. — US.

⑦② Inventeur(s) : Jean Emile Boudot et Jean-Pierre Ma-
zeau.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L. A. de Boisse.

⑤④ Verres d'optique de fluoro-borates moulables.

⑤⑦ L'invention vise un verre de type fluoroborate présentant un indice de réfraction de l'ordre de 1,65 à 1,735, un coefficient de dispersion de l'ordre de 38 à 58, une température de transition vitreuse inférieure à environ 500 °C, une température de ramollissement inférieure à environ 600 °C et une bonne durabilité chimique.

Un exemple d'un tel verre comprend les teneurs approxima-
tives suivantes en pourcentages pondéraux enfournés : 29,21
de B₂O₃, 2,09 de Li₂O, 17,15 de BaO, 5,69 de ZnO, 27,34 de
La₂O₃, 15,61 de PbO et 5,05 de F, sa composition pondérale
analysée étant : 28,85 % de B₂O₃, 2,10 % de Li₂O, 16,90 %
de BaO, 5,80 % de ZnO, 27,56 % de La₂O₃, 15,75 % de PbO
et 4,32 % de F.

Application à la fabrication de lentilles par moulage.

FR 2 540 486 - A1

La présente invention est relative à une nouvelle famille de verres d'optique moulables. Ces verres appartenant essentiellement au système des fluoroborates ont un indice de réfraction élevé ($n_d = 1,65 - 1,735$), une faible dispersion ($\gamma_d = 38 - 58$), une température de transition vitreuse basse ($T_g < 500^\circ\text{C}$), un point de ramollissement bas ($T_L < 600^\circ\text{C}$) et une durabilité chimique acceptable.

Les verres d'optique classiques utilisés jusqu'ici qui présentent des propriétés optiques similaires ont, d'une manière générale, des températures de transition vitreuse (T_g) et de ramollissement (T_L) supérieures à 600 et à 700°C respectivement. Dans la classification conventionnelle, ces verres appartiennent aux familles dites "Flints Baryum Spéciaux" (ou "FBS") et "Baryum Crown Spéciaux" (ou "BCS"). Les composants de base de ces verres sont $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3$.

Dans un procédé de moulage qui consiste à obtenir un élément optique fini (lentille par exemple) par déformation du verre au contact d'un moule à une viscosité comprise entre $10^{7,6}$ poises (point de ramollissement) et 10^{13} poises (point de transition vitreuse), on a intérêt, si l'on veut éviter une détérioration rapide du moule, à utiliser des verres présentant une température de moulage aussi basse que possible. Les verres de l'invention présentent cet avantage majeur par rapport aux verres d'optique traditionnels.

La composition des verres de l'invention, sur la base des pourcentages pondéraux enfournés consiste essentiellement en :

	B_2O_3	22-38	
	BaO	3-33	
	La_2O_3	5-33	
	PbO	0-36	
35	ZnO	0-14	
	CdO	0-12	
	SrO	0-10	
	} avec $\text{BaO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{ZnO} + \text{CdO} + \text{SrO} = 55 - 68$		

		2	
Li ₂ O	0-4	}	avec Li ₂ O + Na ₂ O = 1,5 - 4
Na ₂ O	0-4		
F	1-8		

5 D'autres oxydes tels que SiO₂, K₂O, MgO, CaO, WO₃, Gd₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, TiO₂ peuvent être introduits dans la mesure où leur teneur totale n'excède pas 5% en poids.

De préférence, les verres qui présentent le
10 meilleur compromis entre : un indice de réfraction élevé ($n_d = 1,665 - 1,71$ environ), une faible dispersion ($\gamma_d = 46 - 56$ environ), un point de ramollissement bas ($T_L = 535$ à 590°C environ), une bonne résistance à l'attaque par les agents atmosphériques (dite résistance
15 au "weathering") et une bonne stabilité vis-à-vis de la dévitrification auront une composition, sur la base des pourcentages pondéraux enfournés, comprise dans les gammes suivantes :

	B ₂ O ₃	24-35	}	avec BaO + La ₂ O ₃ + PbO + ZnO + CdO + SrO = 58 - 67
20	BaO	8-25		
	La ₂ O ₃	17-32		
	PbO	0-20		
	ZnO	0-10		
	CdO	0-10		
25	SrO	0-8	}	avec Li ₂ O + Na ₂ O = 1,5 - 3,5
	Li ₂ O	1-3		
	Na ₂ O	0-2,5		
	F	2,5 - 6,5		

Dans la limite de 5%, le verre pourra contenir SiO₂, CaO, MgO, TiO₂, Y₂O₃. Les teneurs en CaO, MgO, TiO₂,
30 Y₂O₃ seront incluses dans la somme BaO + La₂O₃ + PbO + ZnO + CdO + SrO.

On comprendra mieux les limites spécifiées pour les principaux composants à lecture de la description suivante :

35 B₂O₃ est l'oxyde formateur principal du verre. Une teneur minimale de 22% est nécessaire pour l'obtention d'un verre; toutefois, au-delà de 38%, la tendance

à la cristallisation est élevée, la résistance chimique (résistance au "weathering") diminue et l'indice de réfraction s'abaisse (les propriétés optiques se rapprochent alors de celles de verres moulables déjà connus).

- 5 Les oxydes BaO , La_2O_3 , PbO , ZnO , CdO et SrO déterminent pour l'essentiel les propriétés optiques. Leur somme sera comprise entre 55 et 68% pour obtenir le domaine de propriétés requis (indice de réfraction élevé et faible dispersion). Les effets de chaque oxyde
- 10 sur l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe sont pour l'essentiel connus; on notera simplement que l'association $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3$ permet d'obtenir des indices élevés et une faible dispersion. Les effets particuliers à chaque oxyde dans le système étudié peuvent se résumer
- 15 ainsi : au-dessous de 3 % de BaO , la tendance à la cristallisation du verre est élevée et, au-delà de 33%, la résistance au "weathering" diminue. La_2O_3 est très favorable pour la résistance chimique : aussi le verre en contiendra au moins 5%. Il augmente rapidement la
- 20 température de ramollissement et, au-delà de 33%, le verre est complètement dévitrifié. PbO permet de diminuer le point de ramollissement; cependant, au-dessus de 30%, la résistance au "weathering" se dégrade, le nombre d'Abbe s'abaisse et le verre devient fortement teinté.
- 25 Le verre peut contenir ZnO qui est efficacement utilisé pour limiter les teneurs en BaO et La_2O_3 ; cependant, au-delà de 14 %, la résistance chimique diminue. CdO joue, en première approximation, le même rôle mais augmente plus rapidement le point de ramollissement.
- 30 SrO a un comportement identique à BaO , mais ce dernier lui est préféré car il augmente moins rapidement le point de ramollissement.

- Les oxydes d'alcalins sont indispensables pour obtenir un point de ramollissement dans le domaine
- 35 mentionné précédemment (au minimum 1,5 % pour $\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$). Au-dessus de 4%, le verre opalise et la résistance au "weathering" devient très faible. Li_2O est préféré à

Na_2O car il contribue plus fortement à la diminution du point de ramollissement et abaisse moins l'indice de réfraction.

Le fluor est également un composant essentiel. En effet, la Demanderesse a constaté qu'il avait un effet stabilisant dans ce type de verre. Si l'on supprime complètement le fluor, la température du liquidus devient élevée et en particulier les verres à haute teneur en La_2O_3 ne peuvent plus être obtenus sans dévitrification, même en les coulant à très haute température. Aussi, au minimum 1 % pondéral de fluor sera introduit dans le mélange vitrifiable. On a trouvé qu'une teneur enfournée de fluor d'environ 5% représente approximativement un optimum pour ce qui concerne la stabilité vis-à-vis de la dévitrification. Au-delà de 8%, le verre a une forte tendance à l'opalisation / cristallisation et la durabilité chimique se dégrade. Comme il est déjà connu, le fluor diminue sensiblement le point de ramollissement, abaisse l'indice et la dispersion du verre.

L'invention est illustrée par les exemples figurant au Tableau 1. Les compositions données sur la base des teneurs enfournées sont calculées de telle sorte que soit égale à 100 % la quantité représentée par :
[la somme des oxydes en pourcentages pondéraux + le pourcentage pondéral de fluor - l'équivalent en oxygène du fluor (soit $0,421 \times$ le pourcentage de fluor)].

Outre les propriétés optiques, indice de réfraction et nombre d'Abbe pour la raie "d" de l'hélium, le point de ramollissement et la résistance aux agents atmosphériques ("weathering") ont été déterminés. Le point de ramollissement du verre et la résistance au "weathering" ont été obtenus par les méthodes décrites dans la demande de brevet français N° 82 09731 du 4 Juin 1982. Ces propriétés sont également rapportées au Tableau 1.

Les verres de l'invention sont obtenus à partir d'un mélange vitrifiable préparé de façon classique. Le mélange contient des produits choisis par exemple parmi : l'anhydride borique, les carbonates de lithium, de sodium, de baryum, de cadmium, les fluorures de lanthane, de sodium, de baryum, de plomb, les oxydes de zinc, de lanthane, de plomb.

On fond dans un creuset de platine le mélange représentant 50 à 4000 grammes de verre environ, dans un domaine de température de 1000 à 1200°C pour des durées de 30 minutes à 2 heures. Les verres sont homogénéisés à l'aide d'un agitateur en platine. Après l'opération d'affinage, le verre est amené à une température (environ 850°C) correspondant à une viscosité comprise entre 1 et 20 poises environ pour procéder au formage de barres ou de plaques d'épaisseur de 10 à 20 mm. Le verre ainsi formé est ensuite recuit 1 heure à 480-500°C puis refroidi lentement jusqu'à la température ambiante (à environ 60°C/heure).

L'exemple N° 1 qui représente un des verres préférés a été analysé complètement. Le Tableau 2 donne cette analyse en comparaison avec les teneurs enfournées. On remarquera que la teneur en fluor retenue dans ces verres de borates est particulièrement élevée ($F_{\text{analysé}} / F_{\text{théorique}} = 86\%$). Il est aussi établi que la reproductibilité des propriétés est, pour une même composition enfournée, très bonne, ce qui vraisemblablement est lié à la haute rétention en fluor dans ce type de verre.

Le Tableau 3 donne les autres caractéristiques importantes du verre représenté par l'exemple N° 1. Cet exemple constitue l'un des verres préférés car il présente un haut indice, une faible dispersion, une bonne résistance au "weathering" et des points de ramollissement et de recuisson bas propres à permettre un moulage à des températures comprises entre 460 et 500°C.

Les verres de l'invention peuvent recevoir un traitement anti-reflets, par exemple un dépôt de fluorure de magnésium par évaporation sous vide, qui permet d'améliorer également la résistance aux agents atmosphé-
5 riques.

TABLEAU 1

(Composition enfournée en pourcentages pondéraux)

Exemples N°	1	2	3	4	5	6	7	8
B ₂ O ₃	29,21	24,56	35,25	35,59	29,7	34,56	30,05	30,83
Li ₂ O	2,09	0,96	2,09		1,06	3,46	2,15	2,21
Na ₂ O		1,99		2,26	2,2			
SrO								
BaO	17,15	17,7	21,5	20,15	19,63	22,83	8,82	7,65
ZnO	5,69	5,22	6,34			6,73	5,85	6,01
La ₂ O ₃	27,34	31,35	17,76	16,66	27,8	18,87	28,12	16,83
CdO				9,38		10,62	9,24	
PbO	15,61	11,45	13,91	13,04	12,7		12,84	13,18
SiO ₂		3,85						
Y ₂ O ₃								
TiO ₂								
CaO								
MgO					3,99			
F	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05	5,05
nd	1,6996	1,6880	1,6621	1,6638	1,6805	1,6536	1,7048	1,6704
d	47,4	48,0	51,8	50,4	48,8	57,6	47,6	50,3
Temp. de ra- mollissement (°C)	555	560	550	582	560	540	555	540
Classe "weathering" après	A-B		D	AB		D	C-D	D
1 jour			D-E	C		D-E	D	D-E
2 jours			D-E			D-E	D	D-E
6 jours			D-E			D-E	D	D-E

∞

Exemples N°		TABLEAU 1 (suite)							
	9	10	11	12	13	14	15	16	
B ₂ O ₃	29,71	28,53	31,78	31,36	32,39	31,0	30,26	28,26	
Li ₂ O	2,13	2,04	1,14	2,24	2,32	2,22	2,16	2,02	
Na ₂ O			2,36						
SrO									
BaO	30,53	18,85	21,0	20,72	21,4	20,48	20,0	18,68	
ZnO	5,79		6,19	12,22	6,31	4,83	5,9	5,51	
La ₂ O ₃	16,22	26,7	29,75	17,12	17,69	29,02	16,52	15,43	
CdO		8,77				9,53	9,3		
PbO	12,7	12,19		13,41	13,85		12,94	27,18	
SiO ₂									
Y ₂ O ₃									
MnO ₂			4,86						
CaO									
MgO									
F	5,05	5,05	5,05	5,05	3,13	5,05	5,05	5,05	
Nd	1,6733	1,6946	1,6850	1,6765	1,6691	1,6784	1,6868	1,7037	
Yd	50,1	47,7	48,7	49,5	49,6	55,5	47,7	42,8	
Température de ramollissement (°C)	535	578	590	540	540	572	532	510	
Classe "weathering" après	1 jour D	A-B	A-B	D	C	A-B	D	D	
	2 jours D-E	C-D	C	D-E	D	C	D-E	D	
	6 jours D-E	D-E	D-E	D-E	D	C-D	D-E	D-E	

9
TABLEAU 1 (suite)

Exemples N°	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>20</u>	<u>21</u>
B ₂ O ₃	30,72	28,8	28,26	30,05	28,26
5 Li ₂ O	2,2	2,06	2,02	2,15	2,02
Na ₂ O					
SrO					
BaO	20,3	24,31	14,68	3,82	10,68
ZnO	5,98	5,61	5,51	5,85	5,51
10 La ₂ O ₃	16,77	15,72	15,43	28,12	15,43
CdO	9,44			9,24	
PbO	13,13	20	31,18	17,54	35,18
SiO ₂					
Y ₂ O ₃					
15 TiO ₂					
CaO					
MgO					
F	2,53	6,05	5,05	5,05	5,05
n _d	1,7040	1,6888	1,7186	1,7193	1,7301
20 v _d	45,9	45,4	40,4	45,4	38,3
Température de ramollissement (°C)	540	522			
Classe "weathering"					
25 après 1 jour	C-D	D			
2 jours	D	D-E			
6 jours	D-E	D-E			

10

TABLEAU 2Exemple N° 1 - Analyse globale du verre

(Pourcentages pondéraux)

5		<u>Composition enfournée</u>	<u>Composition analysée</u>
	B ₂ O ₃	29,21	28,85
	Li ₂ O	2,09	2,10
	BaO	17,15	16,90
10	ZnO	5,69	5,80
	La ₂ O ₃	27,34	27,56
	PbO	15,61	15,75
	F	5,05	4,32

- Analyses par émission atomique de plasma (B, Ba, La),
 15 Absorption atomique (Li, Zn), électrogravimétrie (Pb)
 et pyrohydrolyse et colorimétrie (F).

TABLEAU 3Exemple n° 1 - autres propriétés

- Point de contrainte (T_C) = 440°C (1)
 20 Point de recuisson (T_C) = 460°C (1)
 Point de ramollissement (T_L) = 560°C (1)
 Coefficient de dilatation : $\alpha_{25}^{300} \times 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = 91,5$
 Masse volumique : 4,35 g/cm³
 Transmission à 400 nm (e = 10 mm) = 74%.
- 25 (1) Propriétés déterminées par la méthode dite du
 "beam-bending viscosimeter" décrite dans H.E. HAGY -
 "Experimental evaluation of beam-bending method
 of determining glass viscosities in the range 10⁸
 to 10¹⁵ poises", Journal of the American Ceramic
 30 Society, vol. 46, N° 2, 1963, pp. 93 à 97.

REVENDECATIONS

1. Verre d'optique moulable de type fluoroborate présentant un indice de réfraction de l'ordre de 1,65 à 1,735, un coefficient de dispersion de l'ordre de 38 à 58, une température de transition vitreuse inférieure à environ 500°C, une température de ramollissement inférieure à environ 600°C et une bonne durabilité chimique, caractérisé par les teneurs suivantes en pourcentages pondéraux enfour-

10	B ₂ O ₃	22-38	} avec BaO + La ₂ O ₃ + PbO + ZnO + CdO + SrO = 55 - 68
	BaO	3-33	
	La ₂ O ₃	5-33	
	PbO	0-36	
	ZnO	0-14	
15	CdO	0-12	} avec Li ₂ O + Na ₂ O = 1,5 - 4
	SrO	0-10	
	Li ₂ O	0-4	
	Na ₂ O	0-4	
	F	1-8	

2. Verre d'optique selon la revendication 1, caractérisé par les teneurs suivantes en pourcentages pondéraux enfour-

	B ₂ O ₃	24-35	} avec BaO + La ₂ O ₃ + PbO + ZnO + CdO + SrO = 58 - 67
	BaO	8-25	
25	La ₂ O ₃	17-32	
	PbO	0-20	
	ZnO	0-10	
	CdO	0-10	} avec Li ₂ O + Na ₂ O = 1,5 - 3,5
	SrO	0-8	
30	Li ₂ O	1-3	
	Na ₂ O	0-2,5	
	F	2,5-6,5	

3. Verre d'optique selon la revendication 2, caractérisé par les teneurs approximatives suivantes en pourcentages pondéraux enfour-

35 tages pondéraux enfournés : 29,21 de B₂O₃, 2,09 de Li₂O, 17,15 de BaO, 5,69 de ZnO, 27,34 de La₂O₃, 15,61 de PbO et 5,05 de F.

4. Verre d'optique selon la revendication 3, caractérisé par la composition pondérale analysée suivante :

28,85% de B_2O_3 , 2,10% de Li_2O , 16,90% de BaO , 5,80% de ZnO , 27,56% de La_2O_3 , 15,75% de PbO et 4,32% de F .

5. Verre d'optique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par une ou plusieurs des adjonctions suivantes sous une teneur totale ne dépassant pas 5% en poids : SiO_2 , CaO , MgO , TiO_2 , Y_2O_3 , K_2O , WO_3 , Gd_2O_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5 .

6. Verre d'optique selon la revendication 5, caractérisé en ce que les teneurs en CaO , MgO , TiO_2 , Y_2O_3 sont, le cas échéant, comptabilisées dans la somme $BaO + La_2O_3 + PbO + ZnO + CdO + SrO$.