



(10) **DE 10 2006 052 787 B4** 2017.06.22

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 052 787.9**

(22) Anmeldetag: **09.11.2006**

(43) Offenlegungstag: **05.07.2007**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **22.06.2017**

(51) Int Cl.: **C03C 3/064** (2006.01)

C03C 3/097 (2006.01)

G02B 1/00 (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).

(66) Innere Priorität:

10 2005 062 640.8 **23.12.2005**

10 2006 045 025.6 **23.09.2006**

(73) Patentinhaber:

SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE

(72) Erfinder:

Wolff, Silke, Dr., 42499 Hückeswagen, DE; Wölfel,

Ute, 55128 Mainz, DE; Sabliic, Goran, 55128

Mainz, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE **26 55 857** **A1**

DE **34 20 306** **A1**

DE **199 19 802** **A1**

JP **S52- 45 612** **A**

JP **S60- 221 338** **A**

(54) Bezeichnung: **Optisches Glas**

(57) Hauptanspruch: Optisches Glas, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO ₂	19–45
B ₂ O ₃	3–7,5
Nb ₂ O ₅	25–31
K ₂ O	2–8
TiO ₂	0,1–2
ZrO ₂	6–10
Ta ₂ O ₅	0,5–8
CaO	Kleiner 5.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein optisches Glas, die Verwendung eines solchen Glases, optische Elemente bzw. Preformen solcher optischen Elemente, ein Verfahren zur Herstellung solcher optischen Elemente und optische Bauteile bzw. optische Komponenten aus solchen optischen Elementen.

[0002] Herkömmliche optische Gläser der hier beanspruchten optischen Lage (Schwerflint- und extreme Bariumschwerflintlage) für die Applikationsfelder Abbildung, Sensorik, Mikroskopie, Medizintechnik, digitale Projektion, Photolithographie, Lasertechnologie, Wafer/Chip-Technologie, sowie für die Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive, enthalten in der Regel PbO, um die erwünschten optischen Eigenschaften, d. h. einen Brechwert n_d von $1,60 \leq n_d \leq 1,80$ und/oder einer Abbezahl v_d von $30 \leq v_d \leq 40$, zu erreichen. Auch für die Einstellung eines ausgeprägten Kurzflintcharakters wird häufig PbO eingesetzt. Dadurch sind diese Gläser wenig chemisch beständig. Als Läuermittel wird hier zudem häufig As_2O_3 verwendet. Da seit einigen Jahren die Glaskomponenten PbO und As_2O_3 als umweltbedenklich angesehen werden, tendieren die meisten Hersteller optischer Instrumente und Produkte dazu, bevorzugt blei- und arsenfreie Gläser einzusetzen. Zur Verwendung in Produkten hoher Vergütungsstufen gewinnen zudem Gläser mit erhöhten chemischen Beständigkeiten stetig an Bedeutung.

[0003] Bekannte bleifreie Gläser dieser optischen Lage basieren in der Regel auf der Verwendung von TiO_2 in silikatischer Matrix, was zum einen zu kristallisationsanfälligen und daher häufig nicht in einem sekundären Heißformgebungsschritt verarbeitbaren und zum anderen aufgrund hoher Härte sehr schwer mechanisch bearbeitbaren Gläsern führt.

[0004] In qualitativ hochwertigen optischen Systemen ist die Farbfehlerkorrektur bereits vom Design des Systems an ein wichtiges Thema. Für exzellente Farbfehlerkorrektur sind Gläser mit ausgeprägtem Kurzflint-Charakter unabdingbar. Dabei handelt es sich um Gläser, deren relative Teildispersion von der Normalgraden abweicht und die daher zur Farbfehlerkorrektur besonders geeignet sind. Häufig wird jedoch diese optische Eigenschaft durch den Einsatz von PbO hervorgerufen, was sich aus den vorstehend genannten ökologischen Beweggründen verbietet.

[0005] Anstelle des bisher üblichen Heraustrennens von optischen Komponenten aus Block- oder Barrenglas gewinnen sowohl für den Konsumermarkt, als auch für den Hochleistungssektor in jüngerer Zeit Herstellungsverfahren an Bedeutung, bei welchen direkt im Anschluss an die Glasschmelze Direktpresslinge, also blankgepresste optische Komponenten, und/oder möglichst endkonturnahe Preforms bzw. Vorformlinge für das Wiederverpressen, sogenannte „Precision Gobs“, erhalten werden können. Unter „Precision Gobs“ werden in der Regel vorzugsweise vollständig feuerpolierte, halbfrei- oder freigeformte Glasportionen verstanden, die über verschiedene Herstellungsverfahren zugänglich sind. Aus diesem Grund wird von Seiten der Verfahrenstechnik Schmelze und Heißformgebung neuerdings verstärkt der Bedarf nach „kurzen“ Gläsern gemeldet, also nach Gläsern, deren Viskosität sich sehr stark mit der Temperatur ändert. Dieses Verhalten hat den Vorteil, dass die Heißformgebungszeiten, und damit in der endgeometrienahen Präzisionsheißformgebung die Formenschlusszeiten, gesenkt werden können. Dadurch wird zum einen der Durchsatz und damit die zeitliche Ausbeute erhöht, zum andere wird so das Formenmaterial geschont, was sich sehr positiv auf die Gesamtproduktionskosten niederschlägt. Zudem können durch die schnellere Erstarrung kurzer Gläser auch Gläser mit stärkerer Kristallisationsneigung verarbeitet werden und eine Vorkeimung, die in nachfolgenden Sekundärheißformgebungsschritten problematisch sein könnte, wird vermieden oder zumindest drastisch herabgesetzt. Aus dem gleichen Grund werden ebenso Gläser erforderlich, deren Temperatur-Viskositäts-Profil absolut gesehen geringe Temperaturen im Heißformgebungsbereich aufweisen. Dies trägt durch geringere Prozesstemperaturen zusätzlich zu erhöhten Formenstandzeiten und durch schnelle spannungsfreie Auskühlung zu geringen Vorkeimungsraten bei. Zudem eröffnet sich so eine besonders in der endgeometrienahen Präzisionsheißformgebung bedeutsame, größere Bandbreite möglicher, potentiell kostengünstigerer Formenmaterialien.

[0006] Bei modernen Hochleistungsoptiken werden zudem immer höhere Anforderungen an die Abbildungsgenauigkeit und Auflösung gestellt. Dies bedeutet, dass einerseits immer größere Abbildungs- bzw. Projektionsflächen erreicht werden, andererseits jedoch die abzubildenden Strukturen immer kleiner und immer punkt- und detailgenauer abgebildet werden müssen. Aus diesem Grund ist es notwendig mit immer kleineren Wellenlängen zu belichten, d. h. mit Licht höherer Energie, was die energetische Belastung der optischen Elemente erhöht. Darüber hinaus werden bei einer Vielzahl von technischen Anwendungen, wie beispielsweise bei der Mikrolithographie, zur Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeit immer kürzere Belichtungszeiten gefordert, wodurch die Strahlungsleistung bzw. Strahlendichte, welche durch die Optik geleitet wird, d. h. die Strahlungsbelastung pro Zeit, notgedrungen zunehmen muss. Darüber hinaus wird bei optischen Systemen,

insbesondere in der Nachrichtentechnik und der Telekommunikation eine hohe Lichtausbeute, d. h. eine hohe Transmission angestrebt.

[0007] Dies stellt nicht nur hohe Anforderungen an die Entwicklung der jeweiligen Optiken, sondern auch an das für die Optik verwendete Glas. So ist es z. B. bekannt, dass die Anwendung hoher Energiedichten zu einer als Solarisation, d. h. einer strahlungsbedingten Änderung der inneren Struktur des Glases bezeichneten Erscheinung führt, durch welche die Transmission, d. h. die Strahlungsdurchlässigkeit eines optischen Elementes drastisch abnimmt. Es werden daher Gläser benötigt, die eine hohe Stabilität gegen Solarisationserscheinungen besitzen.

[0008] Der der Erfindung nahe kommende Stand der Technik ist in den folgenden Schriften zusammengefasst:

- JP S60-221 338 A Ohara
- DE 34 20 306 A1 Hoya
- DE 26 55 857 A1 Hoya
- JP S52-045 612 A Sumita
- DE 199 19 802 A1 Hoya

[0009] Danach können Gläser mit ähnlicher optischer Lage oder vergleichbarer chemischer Zusammensetzung hergestellt werden, jedoch zeigen diese im direkten Vergleich mit den erfindungsgemäßen Gläsern deutliche Nachteile:

JP S60-221 338 A beschreibt Lanthanboratgläser. Hierin wird das intrinsisch an der blauen Spektralkante absorbierende La_2O_3 zur Erreichung der angestrebten Brechwertlage eingesetzt. Somit besitzen diese Gläser, neben der dieser Glasfamilie eigenen starken Kristallisationsneigung, gegenüber La_2O_3 -freien Gläsern deutlich verringerte Transmissionen im blauen Spektralbereich.

[0010] DE 34 20 306 A1 beschreibt hoch Erdalkalimetalloxid-haltige Niob-Silikate, deren Netzwerk durch den hohen Erdalkalimetalloxidanteil, hier besonders CaO mit 8 bis 42 Gew.-% und (CaO + MgO) mit 16 bis 42 Gew.-% destabilisiert wird. Dies führt zu starker Rückkopplung auf das Viskositätstemperatur-Profil und damit zu, für endgeometrienaher Heißformgebung und/oder sekundäre Heißformgebung, zu kurze Gläser. Zudem müssen hierdurch, zu Erreichung der hohen Brechwertlage trotz großer Mengen tiefbrechender Erdalkalimetalloxide, größere Mengen hochbrechender, aber keimbildender Komponenten in Kauf genommen werden.

[0011] DE 26 55 857 A1 offenbart ebenfalls Niob-Silikate, jedoch mit einer anderen optischen Lage (geringerer Brechwert und Dispersion). Dadurch können hohe Gehalte an Erdalkalimetalloxiden (u. a. CaO 5–35 Gew.-%) in Kauf genommen werden, ohne größere Mengen hochbrechender, aber keimbildender Komponenten einsetzen zu müssen, den Brechwert zu halten.

[0012] JP S58-045 612 A beschreibt Niob-Silikate optional mit einem Gehalt an Boroxid bis maximal 5 Gew.-%. Diese geringen Gehalte zeigen nicht den für endgeometrienaher Heißformgebung und/oder sekundäre Heißformgebung notwendigen, gegen Kristallisation stabilisierenden Effekt in dem durch hohe Gehalte hochbrechender Komponenten destabilisierten Niob-Silikat-Glassystem.

[0013] DE 199 19 802 A1 betrifft ähnliche optische Gläser, jedoch mit einem CaO-Gehalt von mindestens 5 Gew.-%.

[0014] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher in der Bereitstellung eines optischen Glases in einen Zusammensetzungsbereich, mit welchem auch aufgrund ökologischer Erwägungen ohne eine Verwendung von PbO und möglichst auch ohne As_2O_3 , Bi_2O_3 und La_2O_3 , mit verringertem TiO_2 -Gehalt, die gewünschten optischen Eigenschaften ermöglicht werden. Dabei sollen diese Gläser bei einem ausgeprägten Kurzflint-Charakter eine ausgezeichnete Solarisationsbeständigkeit aufweisen. Diese Gläser sollten möglichst über ein Blankpressverfahren verarbeitbar sein und geringe Transformationstemperaturen T_g aufweisen. Ferner sollen sie gut zu schmelzen und zu verarbeiten sein, sowie eine ausreichende Kristallisationsstabilität besitzen, die eine Fertigung in kontinuierlich geführten Aggregaten möglich machen. Wünschenswert ist ferner ein möglichst kurzes Glas in einem Viskositätsbereich von $10^{7,6}$ bis 10^{13} dPas. Sie sollten sich für den Einsatz in den Applikationsfeldern Abbildung, Sensorik, Mikroskopie, Medizintechnik, digitale Projektion, Photolithographie, Lasertechnologie, Wafer/Chip-Technologie, sowie für die Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive eignen.

[0015] Die vorstehende Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelöst.

[0016] Insbesondere wird ein optisches Glas bereitgestellt, welches die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SiO ₂	19–45
B ₂ O ₃	3–7,5
Nb ₂ O ₅	25–31
K ₂ O	2–8
TiO ₂	0,1–2
ZrO ₂	6–10
Ta ₂ O ₅	0,5–8
CaO	Kleiner 5.

[0017] Die erfindungsgemäßen Gläser haben mit bekannten optischen Gläsern dieser Lage die optische Lage gemeinsam. Sie zeichnen sich jedoch durch ausgeprägteren Kurzflint-Charakter, bessere chemische Beständigkeit und Bearbeitbarkeit, geringere Produktionskosten durch reduzierte Rohstoff- und Prozesskosten, die durch ihre Kürze ausreichende Kristallisationsstabilität, gute Solarisationsstabilität, sowie durch gute Umweltverträglichkeit und eine gute Schmelz- und Verarbeitbarkeit aus. Durch die erfindungsgemäßen Gläser wurde eine derartige Einstellung von Kristallisationsstabilität und Viskositätstemperaturprofil realisiert, dass eine weitere thermische Behandlung (z. B. durch Pressen bzw. Wiederverpressen) der Gläser ohne weiteres möglich ist.

[0018] Die erfindungsgemäßen Gläser weisen vorzugsweise einem Brechwert n_d von $1,60 \leq n_d \leq 1,80$ und/oder einer Abbezahl v_d von $30 \leq v_d \leq 40$, mehr bevorzugt sind ein Brechwert von $1,65 \leq n_d \leq 1,75$ und/oder eine Abbezahl von $33 \leq v_d \leq 38$, auf.

[0019] Gemäß einer Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen Gläser möglichst „kurz“ in einem Viskositätsbereich von $10^{7,6}$ bis 10^{13} dPas. Unter „kurzen Gläsern“ werden dabei Gläser verstanden, deren Viskosität stark mit einer relativ geringen Änderung der Temperatur in einem bestimmten Viskositätsbereich variiert. Vorzugsweise beträgt das Temperaturintervall ΔT , in welchem die Viskosität dieses Glases von $10^{7,6}$ bis 10^{13} dPas absinkt, höchstens 100°K .

[0020] Im folgenden bedeutet der Ausdruck „X-frei“ bzw. „frei von einer Komponente X“, dass das Glas diese Komponente X im wesentlichen nicht enthält, d. h. dass eine solche Komponente höchstens als Verunreinigung in dem Glas vorliegt, jedoch der Glaszusammensetzung nicht als einzelne Komponente zugegeben wird. X steht dabei für eine beliebige Komponente, wie beispielsweise Li₂O.

[0021] Das Grundglassystem ist das Niob-Silikatglassystem, in dem das Nb₂O₅, eingebettet in das leicht B₂O₃-haltige Silikatgerüst, hauptsächlich zur Einstellung der beanspruchten optischen Lage dient. Zu diesem Zweck werden 25–31 Gew.-%, bevorzugt höchstens 30 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 29 Gew.-% Nb₂O₅ eingesetzt. Ein Mindestanteil von 26 Gew.-% Nb₂O₅ ist ebenfalls bevorzugt. Mit geringeren Gehalten könnte der moderat hohe Brechwert bei geringer Abbezahl nicht erreicht werden. Höhere Gehalte würden aufgrund des keimbildenden Charakters des Nb₂O₅ zu kristallisationsanfälligen Gläsern führen, deren enge Prozessfenster im Schmelzprozess bzw. sekundären Heißformgebungsprozess für geringen Ausbeuten stehen.

[0022] Das silikatische Gerüst, in welches das Nb₂O₅ eingebunden ist, basiert auf 19–45 Gew.-%, bevorzugt mindestens 24 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 28 Gew.-% SiO₂. Der Anteil an SiO₂ ist jedoch vorzugsweise auf höchstens 40 Gew.-%, mehr bevorzugt auf höchstens 36 Gew.-% beschränkt. Geringere Gehalte an SiO₂ würden zu einem instabilen Netzwerk und damit zu Entglasung oder zumindest kristallisationsanfälligen Gläsern führen. Höhere Gehalte an SiO₂ würden zu „langen“ Gläsern führen, also zu Gläsern, deren Viskosität sich nur langsam mit steigender oder fallender Temperatur verändert. Zudem sind hoch SiO₂-haltige Gläser zumeist hochschmelzend. Diese beiden Eigenschaften verbieten sich für Gläser, die in endgeometrienahen Heißformgebungsprozessen verarbeitet werden sollen.

[0023] Aus diesem Grund wird das durch große Mengen hochbrechender Substanzen destabilisierte Netzwerk durch den zweiten Netzwerkbildner B₂O₃ stabilisiert, der durch seine einem Flussmittel ähnelnden Eigenschaften weder „lange“ noch hochschmelzende Gläser erzeugt. Eingesetzt werden dabei 3–7,5 Gew.-% B₂O₃, bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugte Ausführungsformen besitzen Gehalte von 5

bis 6 Gew.-% B_2O_3 . Geringere Gehalte zeigen nicht den notwendigen, stabilisierenden Effekt, höhere Gehalte dagegen können durch Erhöhung der Ionenmobilität zu erhöhter Kristallisationsneigung der erfindungsgemäßen Gläser führen.

[0024] Neben Nb_2O_5 werden in den erfindungsgemäßen Gläsern auch die hochbrechenden Komponenten ZrO_2 in einem Anteil von 6–10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 7 Gew.-% und/oder höchstens 9 Gew.-%, und Ta_2O_5 in einem Anteil von 0,5–8 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,5 und/oder höchstens 6 Gew.-%, zur Einstellung der angestrebten optischen Lage eingesetzt. Dies ermöglicht den Einsatz der erfindungsgemäß geringen Mengen Nb_2O_5 , deren Überschreitung eine verstärkte Kristallisationsneigung der Gläser hervorrufen würde. Zudem sind beide Komponenten, im Gegensatz zu Nb_2O_5 , frei von intrinsischen Absorptionen an der blauen Spektralkante optischer Gläser, so dass durch diese Verteilung der erforderlichen Menge der hochbrechenden Komponenten zugunsten von ZrO_2 und Ta_2O_5 eine Transmissionsverbesserung gegenüber einem Glas mit höherem Nb_2O_5 -Gehalt erzielt werden kann. Zudem fördern ZrO_2 und besonders Ta_2O_5 einen wellenlängenabhängigen Brechwertverlauf (Dispersion), der zu ausgeprägtem Kurzflint-Charakter der Gläser führt.

[0025] Aufgrund des keimbildenden Charakters der Komponenten Nb_2O_5 , ZrO_2 und Ta_2O_5 sollte ihr Summengehalt jedoch bevorzugt 47 Gew.-%, mehr bevorzugt 45 Gew.-%, nicht überschreiten.

[0026] Auch TiO_2 wirkt brechwerthebend und dabei keimbildend, wie auch ZrO_2 und Ta_2O_5 . Zudem würde ein höherer als beanspruchter Gehalt an TiO_2 die Dispersion der Gläser über den angestrebten Bereich hinaus verstärken und ihre Transmission an der blauen Spektralkante verschlechtern. Daher ist TiO_2 in der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung in einem Anteil von 0,1–2 Gew.-%, bevorzugt höchstens 0,5 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 0,45 Gew.-%, enthalten. Eine Zugabe von TiO_2 ist jedoch erforderlich, da sie eine Stabilisierung des Glases gegen Langzeitstrahlenschäden d. h. Solarisation bewirkt.

[0027] K_2O wird in einem Gehalt von 2–8 Gew.-%, bevorzugt höchstens 6 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 2,5 Gew.-% und/oder höchstens 4,5 Gew.-%, zur flexiblen Feineinstellung sowohl der optischen Lage, als auch des Temperaturviskositätsprofils zugunsten einer endgeometrienahen Heißformgebung, eingesetzt. Geringere Anteile würden den gewünschten Effekt nicht ergeben, höhere Gehalte dagegen zu einem zu starken Einfluss in Richtung tiefe Brechwerte und/oder „lange“ Gläser führen.

[0028] Die kleineren Alkalimetalloxide Li_2O (höchstens 8 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 3 Gew.-% und/oder höchstens 8 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 6 Gew.-%) und Na_2O (höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 5 Gew.-% und/oder höchstens 10 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 8 Gew.-%) sind, durch ihre Eigenschaften als Flussmittel prädestiniert, für applikationsbedingte Sonderanpassungen, wie beispielsweise die Ionenaustauschfähigkeiten (neben dem optionalen Anteil Ag_2O mit höchstens 5 Gew.-%) oder geringfügige Variationen am Viskositäts-Temperaturverhalten, gedacht.

[0029] Doch der Summengehalt der Alkalimetalloxide sollte gemäß bevorzugter Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Gläser 20 Gew.-%, mehr bevorzugt 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 16 Gew.-%, nicht überschreiten. Höhere Gehalte führen zu einem inakzeptabel starken Einfluss in Richtung tiefe Brechwerte und/oder „lange“ Gläser. Erhöhte Lithiumgehalte führen zudem zu verstärkter Aggressivität des Glases dem Feuerfestmaterial beim Schmelzen des gegenüber. Dies führt, neben geringeren Aggregatstandzeiten, zu starkem Eintrag des Feuerfestmaterials ins Glas. Bei Platin führt dies zu Transmissionsverlusten an der blauen Spektralkante, bei keramischen Materialien zu verstärkter Kristallisationsneigung in Schmelze und sowohl primärer, als auch sekundärer Heißformgebung (z. B. Wiederverpressen) durch Eintrag heterogener Kristallisationskeime.

[0030] Die erfindungsgemäßen Gläser können zum Zweck der Feineinstellung des Viskositätstemperatur-Profils in Summe einen Gehalt an Komponenten MO der Gruppe MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO von höchstens 18 Gew.-%, bevorzugt höchstens 12 Gew.-%, besitzen. Dabei kann jede der Komponenten MgO , SrO , BaO und ZnO Einzelgehalte von höchstens 8 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, aufweisen. Andere bevorzugte Ausführungsformen sind frei von MgO und/oder SrO . Für CaO sind mehr bevorzugt höchstens 4 Gew.-% und/oder mindestens 2 Gew.-%, für BaO sind mehr bevorzugt mindestens 0,1 und/oder höchstens 2 Gew.-% und für ZnO sind mehr bevorzugt ebenfalls mindestens 0,1 und/oder höchstens 2 Gew.-%. Eine Überschreitung dieser Obergrenzen würde neben einer zu starken Rückkopplung auf das Viskositätstemperatur-Profil (zu kurze Gläser) zu einer deutlichen Absenkung des Brechwertes bei erhöhter Abbezahl und damit aus dem hier favorisierten optischen Lagebereich hinaus führen. Zudem handelt es sich bei MgO und SrO um Komponenten, deren Rohstoffe weniger leicht in den für hoch qualitative Optiken erforderlichen Qualitäten erhältlich und damit deutlich kostenintensiver als andere Erdalkalimetalloxide sind. Ein Verzicht auf weitere Mitglieder

dieser Komponenten MO, die Fokussierung also auf eine der Komponenten, würde dagegen die Variabilität des Viskositätstemperatur-Profil einschränken, wie auch ein Unterschreiten der genannten Untergrenzen einen negativen Effekt hierauf zeigen würde.

[0031] Zur flexibleren Einstellung eines speziellen Punktes innerhalb des erreichbaren optischen Lagebereichs, können die erfindungsgemäßen Gläser zusätzlich Oxide der Gruppe P_2O_5 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , GeO_2 , Yb_2O_5 , WO_3 oder F in einem Gesamtgehalt von höchstens 5 Gew.-% enthalten. Eine Erhöhung des Summengehaltes an F, P_2O_5 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , GeO_2 , Yb_2O_5 , WO_3 und/oder des Silberoxidgehaltes über jeweils 5 Gew.-% hinaus würde neben Einbußen bei der Transmission (durch Ag_2O , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_5 , WO_3) zu einer erhöhten Entglasungsneigung (durch Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_5) und/oder unerwünschter „Länge“ des Glases (durch GeO_2) und/oder Handhabungs- und Arbeitsschutz-Problemen in Gemengebereitung und Schmelzprozess (durch F, P_2O_5) führen.

[0032] Das erfindungsgemäße Glas ist vorzugsweise frei von La_2O_3 . La_2O_3 besitzt eine intrinsische Absorption im blauen Wellenlängenbereich und verschiebt so die Transmissionskante (Wellenlänge des 50%-Transmissionswerts) La_2O_3 -haltiger Gläser inakzeptabel weit in Richtung höherer Wellenlängen. Zudem erhöht Lanthanoxid sehr stark die Kristallisationsneigung optischer Gläser. Aus denselben Gründen sind die erfindungsgemäßen Gläser vorzugsweise frei von Bi_2O_3 , welches zudem durch seine Anfälligkeit gegenüber den Redox-Bedingungen im Schmelzprozess zu starken Verfärbungen im Glas führen kann. Die Prozessfenster solcher Gläser sind extrem eng und damit für klassisch-optische Gläser unwirtschaftlich.

[0033] Gemäß den meisten Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Glas vorzugsweise kein Aluminiumoxid. Gemäß einer bestimmten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Glas jedoch auch für Ionenaustauschvorgänge geeignet. Gemäß dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass das Glas Al_2O_3 enthält. Ein geringer Anteil an Al_2O_3 von höchstens 6 Gew.-% fördert die Ausbildung einer Struktur im Material, die dem Ionenaustausch durch Erhöhung der Ionenmobilität zusätzlich förderlich ist. Eine Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes über 6 Gew.-% hinaus würde jedoch zu erhöhter Entglasungsneigung und unerwünschter „Länge“ des Glases führen und ist daher nicht bevorzugt. Ein Glas gemäß dieser Ausführungsform kann auch Silberoxid in einem Anteil 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-%, enthalten. Eine Erhöhung des Silberoxidgehaltes über 5 Gew.-% würde jedoch zu Einbußen bei der Transmission des Glases führen.

[0034] Das erfindungsgemäße Glas ist als optisches Glas vorzugsweise auch frei von färbenden und/oder optisch aktiven, wie laseraktiven Komponenten.

[0035] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Basisglas eines optischen Filters oder Feststofflasers kann das erfindungsgemäße Glas färbende, und/oder optisch aktive wie laseraktive Komponenten in Gehalten bis zu maximal 5 Gew.-% beinhalten, wobei diese Mengen additiv zu den 100 Gew.-% ergebenden Komponenten der übrigen Glaszusammensetzung hinzukommen.

[0036] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das erfindungsgemäße Glas vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-%, mehr bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-%, aus den vorstehend genannten Komponenten.

[0037] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Glas auch vorzugsweise frei von anderen, vorstehend nicht genannten Komponenten, d. h. gemäß einer derartigen Ausführungsform besteht das Glas im wesentlichen aus den vorstehend genannten Komponenten. 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.

[0038] Das erfindungsgemäße Glas kann übliche Läutermittel in geringen Mengen beinhalten. Vorzugsweise beträgt die Summe der zugesetzten Läutermittel höchstens 2,0 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 1,0 Gew.-%, wobei diese Mengen additiv zu den 100 Gew.-% ergebenden Komponenten der übrigen Glaszusammensetzung hinzukommen. Als Läutermittel kann in dem erfindungsgemäßen Glas mindestens eine der folgenden Komponenten enthalten sein (in Gew.-%, additiv zur übrigen Glaszusammensetzung):

Sb_2O_3	0–1	und/oder
SnO	0–1	und/oder
SO_4^{2-}	0–1	und/oder

NaCl	0–1	und/oder
As ₂ O ₃	0–0,1	und/oder
F ⁻	0–1	

[0039] Sämtliche, erfindungsgemäße Gläser weisen ferner eine gute chemische Beständigkeit und eine Stabilität gegenüber Kristallisation bzw. Kristallisationsstabilität auf. Sie zeichnen sich ferner durch gute Schmelzbarkeit und flexible, endgeometrienaher Verarbeitbarkeit, geringe Produktionskosten durch reduzierte Prozesskosten, gute Ionenaustauscheigenschaften, gute Solarisationsstabilität, sowie durch eine gute Umweltverträglichkeit aus.

[0040] Die erfindungsgemäßen Gläser weisen einen Tg von weniger als oder gleich 640°C auf, sind kristallisationsstabil und lassen sich gut verarbeiten.

[0041] Die erfindungsgemäßen Gläser weisen negative anomale relative Teildispersionen von höchstens $-50 \cdot 10^3$ an Messproben aus Kühlungen mit einer Kühlrate von etwa 7 K/h auf.

[0042] Die erfindungsgemäßen Gläser weisen thermische Dehnungskoeffizienten α von weniger als oder gleich $10,5 \cdot 10^{-7}/K$ auf. Dadurch werden Probleme mit thermischer Spannung in der Weiterverarbeitung und der Fügetechnik vermieden.

[0043] Die erfindungsgemäßen Gläser weisen spezifische Dichten von kleiner als oder gleich $3,6 \text{ g/cm}^3$ auf. Damit sind die aus Ihnen gefertigten optischen Elemente und/oder optischen Komponenten aufgrund ihrer relativ zu bleihaltigen Pendanten gesehen geringen trägen Masse besonders für mobile/bewegliche Einheiten geeignet.

[0044] Durch die erfindungsgemäßen Gläser wurde eine derartige Einstellung von optischer Lage, Viskositätstemperaturprofil und Verarbeitungstemperaturen erreicht, dass eine hochspezifizierte endgeometrienaher Heißformgebung auch mit empfindlichen Präzisionsmaschinen gewährleistet ist. Zudem wurde eine Korrelation von Kristallisationsstabilität und Viskositätstemperaturprofil realisiert, so dass eine weitere thermische Behandlung, wie Pressen, bzw. Wiederverpressen oder Ionenaustauschprozesse, der Gläser ohne weiteres möglich ist.

[0045] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser für die Applikationsbereiche Abbildung, Sensorik, Mikroskopie, Medizintechnik, digitale Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik/Informationsübertragung, Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive, Photolithographie, Stepper, Excimerlaser, Wafer, Computerchips, sowie integrierte Schaltungen und elektronische Geräte, die solche Schaltungen und Chips enthalten

[0046] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner optische Elemente, welche das erfindungsgemäße Glas umfassen. Optische Elemente können dabei insbesondere Linsen, Prismen, Lichtleitstäbe, Arrays, optische Fasern, Gradientenbauteile, optische Fenster und Kompaktbauteile sein. Der Begriff „optisches Element“ umfasst dabei erfindungsgemäß auch Vorformen bzw. Preformen eines solchen optischen Elements, wie beispielsweise Gobs, Precision Gobs und ähnliches.

[0047] Weiter betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines optischen Elements, umfassend den Schritt:

- Blankpressen des erfindungsgemäßen optischen Glases.

[0048] Weiter betrifft die Erfindung die Verwendung eines solchen optischen Elements zur Herstellung optischer Bauteile, bzw. optischer Komponenten, für beispielsweise die Sensorik, Mikroskopie, Medizintechnik, Digitale Projektion, Telekommunikation, Optische Nachrichtentechnik/Informationsübertragung, Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive, Photolithographie, Stepper, Excimerlaser, Wafer, Computerchips, sowie integrierte Schaltungen und elektronische Geräte, die solche Schaltungen und Chips enthalten.

[0049] Weiter betrifft die Erfindung optische Bauteile, bzw. optische Komponenten, für beispielsweise die Abbildung, Sensorik, Mikroskopie, Medizintechnik, Digitale Projektion, Telekommunikation, Optische Nachrichtentechnik/Informationsübertragung, Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive, Photolithographie, Stepper, Excimerlaser, Wafer, Computerchips, sowie integrierte Schaltungen und elektronische Geräte, die solche Schaltungen und Chips enthalten, umfassend vorstehend genannte optische Elemente.

Beispiele

[0050] Die Tabellen 2 und 3 enthalten Ausführungsbeispiele im bevorzugten Zusammensetzungsbereich, sowie Vergleichsbeispiele. Die in den Beispielen beschriebenen Gläser wurden folgendermaßen hergestellt: Die Rohstoffe für die Oxide, bevorzugt die entsprechenden Carbonate, werden abgewogen, ein oder mehrere Läutermittel, wie z. B. Sb_2O_3 , zugegeben und anschließend gut gemischt. Das Glasgemenge wird bei ca. 1250°C in einem diskontinuierlichen Schmelzaggreat eingeschmolzen, danach geläutert (1300°C) und homogenisiert. Bei einer Gusstemperatur von etwa 1000°C kann das Glas gegossen und zu den gewünschten Abmessungen verarbeitet werden. Im großvolumigen, kontinuierlichen Aggregat können die Temperaturen erfahrungsgemäß um mindestens ca. 100 K abgesenkt werden, und das Material kann im endgeometrienahen Heißformungsverfahren, z. B. Präzisionspressen, verarbeitet werden.

Tabelle 1:

Schmelzbeispiel für 100 kg berechnetes Glas:

Oxid	Gew.-%	Rohstoff	Einwaage (kg)
SiO_2	24,0	SiO_2	24,03
B_2O_3	7,0	H_3BO_3	12,44
Al_2O_3	1,5	$\text{Al}(\text{OH})_3$	2,40
Li_2O	4,0	Li_2CO_3	9,95
Na_2O	6,0	Na_2CO_3	10,25
K_2O	4,0	K_2CO_3	5,89
CaO	5,0	CaCO_3	8,86
BaO	1,0	BaCO_3	1,29
SrO	1,0	SrCO_3	1,44
ZnO	6,0	ZnO	6,01
TiO_2	0,5	TiO_2	0,45
ZrO_2	8,0	ZrO_2	8,04
Nb_2O_5	29,0	Nb_2O_5	29,06
Ta_2O_5	3,0	Ta_2O_5	2,97
Summe	100,0		123,08

[0051] Die Eigenschaften des so erhaltenen Glases sind in der Tabelle 2 als Beispiel 2 angegeben.

Tabelle 2 Schmelzbeispiele (in Gew.-%)

Beispiele	Vgl.-Bsp. 1	2	3	4	5
SiO_2	24,0	28,0	34,0	40,0	32,0
B_2O_3	7,0	6,0	4,0	5,5	7,0
Al_2O_3	1,5				
Li_2O	4,0	3,0	1,0	6,0	5,0
Na_2O	6,0	5,0	5,0	4,0	6,0
K_2O	4,0	3,0	2,0	5,0	3,6
MgO		0,9			
CaO	5,0	4,0	2,0	4,0	3,0
BaO	1,0	7,0	4,0	1,5	1,0
SrO	1,0	1,0			
ZnO	6,0	1,0	4,0	1,0	
TiO_2	0,5	0,1	0,2	0,4	0,4
ZrO_2	8,0	6,0	10,0	6,0	9,0

Nb ₂ O ₅	29,0	30,0	25,8	26,0	29,0
Ta ₂ O ₅	3,0	5,0	8,0	0,6	3,0
Sb ₂ O ₃		0,2			
Summe	100,0	100,2	100,0	100,0	100,0
n _d [7K/h]	1,7383	1,7436	1,7300	1,6788	1,7195
v _d [7K/h]	33,94	33,81	32,95	38,64	34,73
P _{g,F} [7K/h]	0,5844	0,5855	0,5879	0,5752	0,5831
ΔP _{g,F} (10 ⁻⁴) [7K/h]	-23	-14	5	-36	-23
T _i (25mm;420nm) (%)	85	85	74	91	91
α ₂₀₋₃₀₀ (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	9,8	8,9	6,7	9,3	9,5
T _g (°C)	488	511	558	485	516
ρ (g/cm ³)	3,36	3,45	3,43	3,04	3,20

Tabelle 3: Schmelzbeispiele (in Gew.-%)

Beispiele	6	Vgl.-Bsp. 2	8	Vgl.-Bsp. 3	Vgl.-Bsp. 4
SiO ₂	45,0	25,0	36,0	18,0	36,0
B ₂ O ₃	3,0	7,5	5,0	7,5	5,0
Al ₂ O ₃		2,9		2,9	
Li ₂ O			2,0	3,0	
Na ₂ O	8,0	10,0	2,0	10,0	2,0
K ₂ O	6,0	8,0	2,5	9,0	1,5
MgO			0,5		0,5
CaO	1,9	7,0	3,0	7,0	3,0
BaO	0,1	1,0	3,0	4,0	2,0
SrO	0,1		1,0		
ZnO	0,1	7,0	2,0	7,0	2,0
TiO ₂	0,3	0,1	1,0	0,1	1,0
ZrO ₂	7,0	6,0	8,0	6,0	9,0
Nb ₂ O ₅	28,0	25,0	29,0	25,0	32,0
Ta ₂ O ₅	0,5	0,5	5,0	0,5	6,0
Sb ₂ O ₃		0,2			
Summe	100,0	100,2	100,0	100,0	100,0
n _d [7K/h]	1,6610	1,6830	1,7241		
v _d [7K/h]	36,33	36,61	31,99		
P _{g,F} [7K/h]	0,5814	0,5792	0,5861		
ΔP _{g,F} (10 ⁻⁴) [7K/h]	-13	-30	-11		
T _i (25mm;420nm) (%)	86	88	72		
α ₂₀₋₃₀₀ (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	7,6	10,4	6,4	11,1	5,9
T _g (°C)	633	531	563	527	587
ρ (g/cm ³)	3,00	3,19	3,29	3,09	3,41

[0052] Die Vergleichsbeispiele 3 und 4 besitzen eine Zusammensetzung, bei der kein transparentes Glas erhalten wurde, sondern bei Erkalten der Zusammensetzung teilweise Kristallisation erfolgte, so dass Glaskeramiken entstanden. Eine Bestimmung der optischen Daten war daher nicht möglich.

Patentansprüche

1. Optisches Glas, **dadurch gekennzeichnet**, dass es die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO ₂	19–45
B ₂ O ₃	3–7,5
Nb ₂ O ₅	25–31
K ₂ O	2–8
TiO ₂	0,1–2
ZrO ₂	6–10
Ta ₂ O ₅	0,5–8
CaO	Kleiner 5.

2. Glas nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Gehalt an Al₂O₃ bis maximal 5 Gew.-% aufweist.

3. Glas nach den vorangehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Gehalt einer oder mehrere Komponenten ausgewählt aus der Gruppe Li₂O, Na₂O, K₂O von höchstens 20 Gew.-% aufweist, wobei Li₂O einen maximalen Gehalt von 8 Gew.-% und Na₂O einen maximalen Gehalt von 10 Gew.-% aufweisen.

4. Glas nach den vorangehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Gehalt an einer oder mehrere Komponenten, ausgewählt der Gruppe MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, von höchstens 18 Gew.-% aufweist, wobei jede der Einzelkomponenten MgO, SrO, BaO und/oder ZnO einen Gehalt von höchstens 8 Gew.-% aufweist.

5. Glas nach den vorangehenden Ansprüchen, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO ₂	28–36
B ₂ O ₃	5–7,5
Nb ₂ O ₅	26–29
Li ₂ O	3–6
Na ₂ O	5–8
K ₂ O	2,5–4,5
CaO	2–4
BaO	0,1–2
ZnO	0,1–2
TiO ₂	0,1–0,45
ZrO ₂	7–9
Ta ₂ O ₅	0,5–6

6. Glas nach den vorangehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es in Summe einen Gehalt an einer oder mehrerer Komponenten, ausgewählt aus der Gruppe F, P₂O₅, Y₂O₃, Gd₂O₃, GeO₂, Yb₂O₅, WO₃, von höchstens 5 Gew.-% aufweist.

7. Glas nach den vorangehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es als Läutermittel mindestens eine der folgenden Komponenten enthält (in Gew.-%):

Sb_2O_3	0–1	und/oder
SnO	0–1	und/oder
SO_4^{2-}	0–1	und/oder
NaCl	0–1	und/oder
As_2O_3	0–0,1	und/oder
F^-	0–1	

8. Glas nach den vorangehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es einen Brechwert n_d von $1,60 \leq n_d \leq 1,80$ und/oder eine Abbezahl v_d von $30 \leq v_d \leq 40$ aufweist.

9. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 8 für optische Elemente, wie beispielsweise Linsen, Prismen, Lichtleitstäben, Arrays, optischen Fasern, Gradientenbauteilen und optischen Fenstern.

10. Verfahren zur Herstellung eines optischen Elements, umfassend den Schritt:
– Blankpressen eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

11. Optisches Element, wie beispielsweise Linsen, Prismen, Lichtleitstäben, Arrays, optischen Fasern, Gradientenbauteilen und optischen Fenstern, umfassend ein Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

12. Optische Komponenten für die Abbildung, Sensorik, Mikroskopie, Medizintechnik, digitale Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik/Informationsübertragung, Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive, Photolithographie, Stepper, Excimerlaser, Wafer, Computerchips und/oder integrierte Schaltungen und elektronische Geräte, die solche Schaltungen und Chips enthalten, umfassend ein oder mehrere optische Elemente nach Anspruch 11.

13. Verwendung eines optischen Elements nach Anspruch 11 zur Herstellung optischer Bauteile bzw. optischer Komponenten für die Sensorik, Mikroskopie, Medizintechnik, digitale Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik/Informationsübertragung, Optik/Beleuchtung im Sektor Automotive, Photolithographie, Stepper, Excimerlaser, Wafer, Computerchips und/oder integrierte Schaltungen und elektronische Geräte, die solche Schaltungen und Chips enthalten.

Es folgen keine Zeichnungen