

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : 2 864 954
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : 05 00160

51) Int Cl⁷ : C 03 C 3/07

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 07.01.05.

30) Priorité : 08.01.04 DE -----.

43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.07.05 Bulletin 05/28.

56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71) Demandeur(s) : SCHOTT AG Sociedad anonima — DE.

72) Inventeur(s) :

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : REGIMBEAU.

54) VERRE AYANT UNE STABILITE NOTABLEMENT AMELIOREE EN TERMES D'ENDOMMAGEMENT PAR UN RAYONNEMENT ET PROCEDE POUR SA PRODUCTION AINSI QUE SON UTILISATION.

57) Un verre ayant une transmission interne élevée ainsi qu'une faible tendance à une compaction physique provoquée par un rayonnement et une faible tendance à la solarsation, comprenant:

18 à 31 % en poids de SiO₂,
0 à 7 % en poids de Na₂O₃,
0 à 7 % en poids de K₂O,
65 à 84 % en poids de PbO,
0,001 à 1 % en poids de As₂O₃ + As₂O₅,
qui est caractérisé par une teneur de:
0 à 5000 ppm de Sb₂O₃
0 à 500 ppm de TiO₂
0 à 100 ppm de CuO
0 à 1000 ppm de F.

La $\Sigma(\text{As}_2\text{O}_3, \text{As}_2\text{O}_5, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{F}) \geq 20$ ppm et le rapport As (III)/As (V) est d'au moins 0,5. Ce verre convient pour l'utilisation comme élément optique.

FR 2 864 954 - A1



DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un verre, en particulier un verre flintlourd ayant une transmission interne élevée et une stabilité élevée à un endommagement par un rayonnement, à savoir une faible
5 tendance à une compaction physique et à une solarisation, ainsi que son utilisation en formation d'images et en projection, ainsi que la technique des communications optiques et les télécommunications et la
10 fabrication d'ordinateurs.

ARRIÈRE-PLAN DE L'INVENTION

Pour les installations optiques haute performance modernes, les exigences relatives à la précision et la résolution de la formation d'images deviennent de plus
15 en plus élevées. Ceci signifie, d'une part, que des surfaces de projections de formation d'images respectivement de plus en plus étendues sont atteintes ; toutefois, d'autre part, cela signifie que les structures devant porter une image doivent porter une
20 image de dimensions de plus en plus petites et d'une précision de points et de détails plus élevée. C'est pourquoi il est nécessaire de les exposer avec des longueurs d'onde de plus en plus courtes, à savoir avec une lumière ayant une énergie plus élevée, ce qui
25 accroît la charge énergétique des éléments optiques. En outre, pour une diversité d'applications techniques telles que, par exemple, pour la micro-lithographie, pour augmenter la vitesse de production, des durées d'exposition de plus en plus courtes sont réclamées, à
30 la suite de quoi la puissance radiante, respectivement la densité de rayonnement qui est dirigée à travers l'installation optique, à savoir l'exposition à un rayonnement en fonction du temps, doit croître involontairement. En outre, pour des systèmes optiques,
35 en particulier la technique de communications et les

télécommunications, une efficacité lumineuse élevée, à savoir une transmission élevée, est un but important.

Ceci signifie non seulement des exigences élevées pour le développement des installations optiques respectives, mais aussi pour le matériau utilisé pour l'installation optique qui est habituellement le verre. Ainsi, par exemple, on sait que l'utilisation de charges de fortes densités énergétiques conduisent à un phénomène qui est appelé solarisation selon lequel la transmission, à savoir la transparence au rayonnement, d'un élément optique diminue notablement. Toutefois, non seulement l'efficacité lumineuse totale d'un élément optique est réduite par celui-ci, mais des quantités croissantes d'énergie sont introduites dans la matrice de l'élément optique par le rayonnement absorbé à cet égard. Ce dépôt d'énergie dans la matrice conduit de plus à une compaction, à savoir à une densification du matériau optique. Cette densification provoque un rétrécissement de la matrice du matériau, ce qui conduit aussi à un changement des propriétés optiques, en particulier le pouvoir de réfraction. Mais ces changements de pouvoir de réfraction conduisent à un changement du trajet du rayonnement qui est à l'origine calculé pour l'élément optique à la suite de quoi la structure devant porter une image devient floue ; c'est à dire que la précision de la formation d'images sera réduite.

Cet effet est également accru parce que ces compactations sont proportionnelles respectivement au rayonnement et à l'énergie déposée, et chaque composant unique, ainsi que les surfaces locales à l'intérieur de ces éléments d'un système optique, sont soumis à une exposition à un rayonnement différent. C'est pourquoi, dans un système optique, une déformation irrégulière au plan géométrique se produit, ce qui augmente le nombre

de lentilles totales. Ainsi, à l'utilisation, ces effets conduisent à une forte réduction de la résolution de points susceptible d'être atteinte, ainsi que de la netteté d'image.

5 Dans la mesure où, en raison de techniques améliorées, ces systèmes ont de nos jours une durée de vie opératoire plus longue, une durée de rayonnement accrue des éléments optiques se produit aussi à la suite de quoi leur charge énergétique augmente et leur
10 durée d'application et, par conséquent, leur amortissement et leur utilisation viable, respectivement, seront limités, ce qui conduit de nouveau à des coûts plus élevés.

ART ANTÉRIEUR

15 On a déjà essayé d'améliorer la qualité optique, à savoir la transparence au rayonnement, de ces matériaux en verre. Ainsi, par exemple, dans le document DE 973 350, il est décrit un verre optique à base de silicate ayant un indice de réfraction qui est faible
20 par rapport à la dispersion moyenne, respectivement la valeur v . De plus, les verres doivent avoir une forte dispersion. Ces verres qui sont destinés à des lentilles négatives, contiennent 5 à 30 % en poids d'oxydes de métaux alcalins, 30 à 70 % en poids de SiO_2
25 et de B_2O_3 , ainsi que 0,15 à 35 % en poids de fluor, dans lesquels jusqu'à 5 % en poids des oxydes de métaux alcalino-terreux et l'une au moins des substances suivantes Al_2O_3 , TiO_2 , Sb_2O_3 , As_2O_3 et PbO doit être
30 contenue. Les teneurs respectives en Al_2O_3 et en TiO_2 doivent être inférieures ou égales à 30 % en poids, et celle de PbO doit être inférieure ou égale à 55 % en poids, celle de Sb_2O_3 doit être inférieure ou égale à 35 % en poids et celle de As_2O_3 doit être inférieure ou
35 égale à 5 % en poids. Si, de plus, une valeur v supérieure à 63,5 doit être atteinte, la teneur de

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sn}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ doit être supérieure à la teneur en B_2O_3 . Selon l'enseignement du document DE 973 350, le faible pouvoir de réfraction est atteint substantiellement par l'addition d'une grande quantité
5 de fluorure qui doit remplacer l'oxygène dans la structure du verre.

Dans le document DE-A 26 03 450, des verres optiques à base de silicate de plomb ayant une transmittance élevée dans le domaine du visible sont
10 décrits. De plus, selon cette référence, de bonnes propriétés optiques sont atteintes par l'addition d'une grande quantité de fluorure avec lequel les impuretés introduites qui réduisent la transmission de la lumière sont masquées.

15 Selon la demande avec la référence de dépôt officiel 102 07 732.0, des verres à base de plomb sont proposés qui possèdent des propriétés améliorées en termes de stabilité optique et physique, en particulier la solarisation et la compaction, et qui ont une bonne
20 transmission interne. Ces verres à base de plomb ont un pouvoir de réfraction bien plus faible et, de plus, une sensibilité au rayonnement significativement plus faible que les verres à forte teneur en plomb tels que, par exemple, les verres de la série des verres flint
25 lourds (les verres SF (Allemand : « Schwerflint »)).

Les verres SF sont caractérisés par de fortes teneurs en oxyde de plomb et des teneurs supplémentaires en oxydes de métaux alcalins. Un
30 avantage des verres SF est associé à leur pouvoir de réfraction élevé et permet l'obtention de longueurs de focal plus courtes dans le domaine de la conception optique selon laquelle des tailles de pièces d'assemblage plus petites peuvent donc être réalisées. De plus, les verres fortement chargés en plomb ont un
35 très faible coefficient optique sous contrainte, ce qui

les rend particulièrement adaptés à des applications dans le domaine de la projection numérique, qui fonctionne au moyen d'un système de traitement des couleurs contrôlé par la polarisation et/ou de LCD réfléchissants. Mais la forte proportion de plomb des verres SF conduit de nouveau à une sensibilité au rayonnement accrue par l'absorption directe d'énergie.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

Par conséquent, il existe un besoin de verres à base de plomb améliorés, en particulier pour des verres fortement chargés en plomb tels que les verres au plomb flint et les verres flint lourds, qui ont d'une part un pouvoir de réfraction élevé et de plus, d'autre part, sont moins sensibles au rayonnement et, de plus, sont stables. Selon l'invention, ces verres améliorés ayant un pouvoir de réfraction élevé sont proposés qui sont caractérisés par une bonne stabilité et une faible sensibilité au rayonnement. Ce but sera atteint par les caractéristiques qui sont définies dans les revendications.

On a découvert que pour un verre à base de plomb, en particulier pour un verre au plomb flint ou un verre flint lourd, le but de l'invention sera atteint par un verre fortement chargé en plomb, en particulier un verre qui contient 18 à 31 % en poids de SiO_2 , 0 à 7 % en poids de NaO_2 , 0 à 7 % en poids de K_2O , 65 à 84 % en poids de PbO ainsi que 0,001 à 1 % en poids de As_2O_3 , verres dans lesquelles, dans la masse en fusion respectivement dans le verre fini, AS (III) et As (V) sont dans un rapport d'au moins 0,5.

Pour les besoins de cette invention, l'expression « verre fortement chargé en plomb » signifie qu'au moins 65 % en poids de PbO sont présents dans la composition de verre finale, en particulier entre 65 % en poids et 84 % en poids.

Pour atteindre le rapport de As (III) et As (V) mentionné ci-dessus, par exemple, du Sb, du Ti, du Cu et/ou une source de fluorure et/ou un agent réducteur carboné peuvent être ajoutés au verre ou aux matériaux de départ de celui-ci, respectivement, éventuellement pendant l'opération de fusion. La teneur en Sb_2O_3 ne doit pas dépasser 5000 ppm, la teneur en TiO_2 doit être inférieure ou égale à 500 ppm, celle de CuO doit être inférieure ou égale à 100 ppm, celle des agents réducteurs carbonés doit être inférieure ou égale à 5000 ppm et celle du fluor doit être inférieure ou égale à 1000 ppm. Selon l'invention, en outre, les substances mentionnées ci-dessus doivent satisfaire à la condition suivante :

- 15 I $\sum(As_2O_3, Sb_2O_3, F) \geq 20$ ppm et de préférence
II $\sum(Sb_2O_3 + 5xF + \text{agent réducteur carboné} + 50xCuO + 10xTiO_2) \geq 50$ ppm.

Les masses en fusion oxydantes présentent habituellement une proportion élevée de As (V) accrue, dans lesquelles le rapport de As (III) à As (V) est d'environ 0,4. En revanche, les masses en fusion habituellement non oxydantes, à savoir sans alimentation d'oxygène, présentent un rapport de 0,45. Par l'addition d'agents réducteurs, ledit rapport pour les compositions de verre de l'invention peut être ajusté à 0,5 sans aucun problème, où l'ajustement dépend directement de la quantité et de l'efficacité de l'agent réducteur respectif, qui est exprimée, par exemple, par la somme dans la formule II. Les rapports préférables sont d'au moins 0,55, en particulier d'au moins 0,60, au moins 0,65 et en particulier au moins 0,70 étant tout particulièrement préférables. Des valeurs pratiques sont d'environ 0,75.

A savoir, selon l'invention, on a découvert qu'en prenant en compte les règles d'ajustement ci-dessus, on

peut obtenir des verres optiques qui possèdent non seulement d'excellentes propriétés en termes de stabilité optique et physique, en particulier la solarisation et la compaction, mais qui présentent
5 aussi une excellente transmission interne.

La deuxième somme de la formule II indique que, dans le mélange selon l'invention, les composants uniques présentent différents facteurs d'efficacité par rapport à la réalisation des buts.

10 D'après ce qui précède, l'oxyde de cuivre a, par exemple, une activité 50 fois supérieure à celle du sucre et/ou de l'oxyde d'antimoine. Le fluor a une activité 5 fois supérieure et l'oxyde de titane a une activité 10 fois supérieure. Pour la formule ci-dessus,
15 on doit en outre prendre en compte que la concentration en fluor désigne l'ion fluorure pur. Selon la somme de la formule ci-dessus, ceci signifie que, par exemple, dans une masse en fusion, 2 grammes de fluorure peuvent être remplacés par 10 grammes de Sb_2O_3 . Par conséquent,
20 10 grammes d'oxyde de titane sont remplacés par un gramme d'agent réducteur carboné ou de Sb_2O_3 . Selon l'invention, il est donc possible de renoncer aux fortes proportions de fluorure et de fournir des verres avec de faibles proportions de fluorure ou absolument
25 sans fluorure. Selon l'invention, une teneur en SiO_2 de 19 à 30 % en poids est préférable. Une plage préférée d'oxyde de sodium est de 0 à 5 % en poids et une plage préférable de K_2O est de 0 à 5 % en poids. Des gammes préférables de PbO sont de 66 à 83 % en poids. La
30 teneur en Sb_2O_3 est de préférence de 0 à 3000 ppm, celle de TiO_2 est de 0 à 200 ppm et celle de CuO est de 0 à 100 ppm.

De plus, la teneur minimale en agents de raffinage de la première somme de la formule I, à savoir $\Sigma(As_2O_3,$
35 $Sb_2O_3, F)$, est de préférence d'au moins 50 ppm. La

teneur maximale est de préférence non supérieure à 25 000 ppm, où 20 000 ppm et en particulier 15 000 ppm sont préférables. La limite supérieure des éléments de la somme de la formule I particulièrement préférable est de 7000 ppm. Une concentration minimale particulièrement préférable est de 100 ppm, où au moins 200 ppm est tout particulièrement préférable.

Les éléments de la somme de la formule II sont présents en une concentration d'au moins 100 ppm, en particulier de 200 ppm, où 300 ppm sont particulièrement préférables. Les limites supérieures préférables pour ceux-ci sont de 20 000 ppm, où un maximum de 15 000 ppm et un maximum de 10 000 ppm sont particulièrement préférables.

Selon l'invention, une addition d'au moins 10 ppm d'oxyde d'arsenic a démontré un intérêt particulier. A savoir, il s'avère que des valeurs de transmission encore meilleures peuvent être obtenues. De plus, l'oxyde d'arsenic est de préférence utilisé sous forme de As_2O_3 en présence d'un additif qui oxyde l'arsenic tel que, par exemple, le nitrite de sodium, qui pendant la fusion convertit l'arsenic (III) en oxyde d'arsenic (V) raffiné. Une limite supérieure préférable de Sb_2O_3 préférable est de 1200 ppm, en particulier de 1000 ppm. Dans de nombreux cas, une limite supérieure de 500 ppm convient, où un maximum de 400 ppm et en particulier de 300 ppm de Sb_2O_3 est particulièrement préférable. Dans un mode de réalisation encore plus préférable, le verre selon l'invention ne contient absolument pas de Sb_2O_3 .

Selon l'invention, la limite supérieure de TiO_2 est de 500 ppm, où 400 ppm et en particulier 300 ppm sont préférables. Une teneur maximale encore plus particulièrement préférable est de 200 ppm, en particulier une teneur maximale de 100 ppm de TiO_2 .

Le verre selon l'invention contient un maximum de 100 ppm de CuO, où un maximum de 80 ppm et un maximum de 50 ppm sont préférables. On préfère particulièrement des limites supérieures d'un maximum de 20 ppm et en particulier un maximum de 10 ppm.

A savoir, selon l'invention, il s'avère que la tendance à la solarisation peut être réduite de meilleure manière par l'addition supplémentaire des agents dopants mentionnés qui sont résumés dans la somme de la formule II, dans laquelle les chiffres en préfixe sont des facteurs représentant l'efficacité des agents dopants utilisés selon l'invention.

Selon l'invention, le fluor est avantageusement ajouté sous forme de fluorure, où sous forme d'un cation, habituellement un cation (mais pas nécessairement) qui est déjà présent dans la masse en fusion est utilisé. Les fluorures préférables sont NaF, LiF, KF, CaF₂, MgF₂ ainsi qu'éventuellement Na₂SiF₆.

Pour les verres flint lourds qui sont préférables selon l'invention, la quantité de SiO₂ est de 21 à 28 % en poids, en particulier de 22 à 27 % en poids, la quantité de Na₂O est de 0 à 3 % en poids, de préférence de 0,1 à 2 % en poids, la quantité de K₂O est de 0 à 3 % en poids, en particulier de 0,1 à 2 % en poids et la quantité de PbO est de 68 à 81 % en poids, en particulier de 71 à 78 % en poids. En outre, il y a : de 0 à 3000 ppm de Sb₂O₃, 0 à 200 ppm de TiO₂, 0 à 100 ppm de CuO, 0 à 500 ppm de sucre et 0 à 1000 ppm de F. Ici, la quantité d'agents de raffinage selon la formule I est ≥ 50 pm, et la quantité d'agents dopants selon la formule II est d'au moins 1000 ppm.

Dans le verre selon l'invention, comme agents réducteurs carbonés, le graphite, respectivement le charbon (aussi sous forme de bacs, de parties internes de bacs, de creusets, de bâtonnets, d'électrodes,

d'agitateurs ou de parties de ceux-ci), des hydrocarbures, des acides gras, des acides dicarboxyliques tels que, par exemple l'acide oxalique, ainsi qu'en particulier des sucres, peuvent être
5 utilisés.

Pour le verre selon l'invention, tout sucre peut être utilisé ainsi que d'autres substances organiques, en particulier des substances organiques dépourvues d'azote et de soufre, en particulier des composés
10 polyhydroxylés. Les sucres particulièrement préférables sont des mono, di et/ou polysaccharides, en particulier ceux ayant une formule stœchiométrique $C_6H_{12}O_6$. Dans un mode de réalisation particulier, le verre de l'invention est produit dans une atmosphère protectrice,
15 de préférence sous azote.

Les verres selon l'invention peuvent aussi éventuellement contenir de faibles quantités d'oxydes de Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Ag et/ou V, seuls ou en toute combinaison - de préférence et indépendamment les uns
20 des autres en une quantité ≤ 1000 ppm chacun.

Avec les règles d'ajustement selon l'invention, il est possible de produire des verres à base de silicate de plomb, en particulier des verres flint lourds, qui ont un bas point de fusion. De plus, les verres peuvent
25 être travaillés d'une manière facile et ils ont un pouvoir de réfraction supérieur à 1,8, en particulier de 1,8 à 1,9. Les indices d'Abbe des verres sont dans la plage de 20 à 30.

L'invention concerne aussi un mode opératoire de
30 production du verre selon l'invention. De plus, les matériaux de départ correspondants sous forme d'oxydes et/ou de sels, habituellement utilisés pour la production de verre, avec les autres adjuvants du verre, en particulier avec ceux de la somme des formules I et
35 II, sont mis en fusion et raffinés d'une manière connue

et, sous refroidissement, le verre souhaité est obtenu qui sera davantage traité pour donner des éléments optiques. De plus, habituellement, les adjuvants de la somme des formules sont déjà ajoutés au matériau de départ avec la fusion.

5 Les verres optiques selon l'invention conviennent particulièrement à la production de dispositifs optiques, en particulier des objectifs, des conducteurs lumineux et des fibres optiques, ainsi que pour la formation d'images et la projection, pour une micro-lithographie et aussi pour les
10 télécommunications et les techniques de communications optiques, ainsi que pour la projection numérique.

Par conséquent, ils conviennent particulièrement à la production de lentilles, de prismes, de tiges optiques en fibres, de câbles optiques en fibres, des fenêtres optiques,
15 ainsi que de composants optiques pour la photo-lithographie, les échelles, les lasers excimères, les pastilles, les puces d'ordinateur, ainsi que les circuits intégrés et les appareils électroniques qui contiennent ces circuits et ces puces. Les verres selon l'invention conviennent
20 particulièrement dans des pièces et des composants d'assemblage optique (PBS (répartiteur de faisceaux polarisants)), comme répartiteurs de couleur complexe, en particulier pour des applications dans le domaine de la projection numérique qui fonctionnent au moyen d'un système
25 de traitement des couleurs contrôlé par la polarisation et/ou les LCD réfléchissants. A l'aide de l'exemple suivant, l'invention est expliquée plus en détail.

DESCRIPTION DETAILLEE DE CERTAINS MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

30 Dans un souci de correspondance, on pèse les substances obtenues sous forme de carbonates et/ou de nitrates, et on ajoute les agents dopants et l'agent de raffinage de base et, par la suite, on agite vigoureusement le mélange. Par la suite, on fait fondre

le mélange de verre en un agrégat fondu continu à une température d'environ 1250°C et, par la suite, on le raffine et on l'homogénéise à une température de 1320°C. Par la suite, on traite le verre en le comprimant ou en le laminant à une température de coulée de 1300°C, on le refroidit d'une manière définie et on le traite pour obtenir les dimensions souhaitées. Le tableau suivant est un exemple de masse en fusion pour 100 kg de verre

10 Tableau 1 : exemple de masse en fusion pour 100 kg de verre calculé

Oxyde	% en poids	Matière première	Portion pesée (kg)
SiO ₂	24,4	SiO ₂	24,401
Na ₂ O	0,4	Na ₂ CO ₃	0,683
K ₂ O	0,6	K ₂ CO ₃	0,880
PbO	74,3	Pb ₃ O ₄	75,974
As ₂ O ₃	0,3	As ₂ O ₃	0,300
Somme	100		102,238

Tableau 2 : Modes de réalisation de la présente invention (valeurs en % en poids)

Verres	Verre de base	1	2*	3	4	5
SiO ₂	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40	24,40
Na ₂ O	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
K ₂ O	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
PbO	74,30	74,30	74,30	74,30	74,30	74,30
As ₂ O ₃	0,30	0,30		0,15	0,30	0,30
Sb ₂ O ₃			0,30	0,15		
CuO					50 ppm	10 ppm
C ₆ H ₁₂ O ₆		0,1				
n _i					1,9339	
n _g	1,8937	1,8934	1,8957	1,8946	1,8794	1,8936
n _d	1,8460	1,8460	1,8480	1,8471	1,8463	1,8462
V _d	23,79	23,79	23,69	23,73	23,76	23,76
τ _i (25 nm/420 nm) [%]	34,7	30,0	0,4	3,7	16,3	20,4
τ _i (25 nm/400 nm) [%]	10,9	8,2			1,5	3,5
τ _i (25 nm/380 nm) [%]	0,9	0,5				0,1
Solarisation Diff (Δτ _i) 100 nm/280- 500 nm/15 h	9,5	8,1	10,1	8,0	3,6	5,3
Compaction	Non	Non	Non	Non	Non	Non

* Le verre 2 n'entre pas dans le cadre de l'invention parce que l'on n'utilise pas d'arsenic. Par conséquent,

la solarisation est notablement plus élevée (à savoir non souhaitée) par rapport aux verres de la présente invention.

5 Tableau 3 : Modes de réalisation de la présente invention (valeurs en % en poids)

Verres	Verre de base	6	7	8
SiO ₂	24,40	24,40	24,40	24,40
Na ₂ O	0,40	0,40	0,40	0,40
K ₂ O	0,60	0,60	0,60	0,60
PbO	74,30	74,30	74,30	74,30
As ₂ O ₃	0,30	0,30	0,30	0,15
TiO ₂				10 ppm
F		0,05	0,10	
n _g	1,8937	1,8930	1,8917	1,8940
n _d	1,8460	1,8458	1,8447	1,8461
V _d	23,79	23,81	23,89	23,78
τ _i (25 mm/420 nm) [%]	34,7	27,9	23,8	1,3
τ _i (25 mm/400 nm) [%]	10,9	7,0	5,1	
τ _i (25 mm/380 nm) [%]	0,9	0,4	0,3	
Solarisation				
Diff (Δτ _i) 100 mm/280-500 nm/15 h	9,5	6,8	8,3	8,0
Compaction	Non	Non	Non	Non

R E V E N D I C A T I O N S

1. Verre fortement chargé en plomb ayant une faible tendance à une compaction physique provoquée par un rayonnement et une faible tendance à la solarisation, caractérisé par une teneur de :

- 5 0 à 5000 ppm de Sb_2O_3
 0 à 500 ppm de TiO_2
 0 à 100 ppm de CuO
 0 à 1000 ppm de F, où
 $\sum(As_2O_3, As_2O_5, Sb_2O_3, F) \geq 20$ ppm et le rapport As
 10 (III)/As (V) est d'au moins 0,5.

2. Verre ayant une faible tendance à une compaction physique provoquée par un rayonnement et une faible tendance à la solarisation, comprenant :

- 15 18 à 31 % en poids de SiO_2 ,
 0 à 7 % en poids de Na_2O_3 ,
 0 à 7 % en poids de K_2O ,
 65 à 84 % en poids de PbO ,
 0,001 à 1 % en poids de $As_2O_3 + As_2O_5$,
 caractérisé par une teneur de :
 20 0 à 5000 ppm de Sb_2O_3
 0 à 500 ppm de TiO_2
 0 à 100 ppm de CuO
 0 à 1000 ppm de F, où
 $\sum(As_2O_3, As_2O_5, Sb_2O_3, F) \geq 20$ ppm et le rapport As
 25 (III)/As (V) est d'au moins 0,5.

3. Verre selon la revendication 1 et/ou 2, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par l'ajustement du rapport As (III)/As (V) au moyen de
 30 $0 \text{ à } 5000 \text{ ppm d'agents réducteurs carbonés, où } \sum(Sb_2O_3 + 5xF + \text{agent réducteur carboné} + 50xCu + 10xTiO_2) \geq 50 \text{ ppm.}$

4. Verre selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur

en SiO₂ est de 19 à 30 % en poids
 celle de Na₂O est de 0 à 5 % en poids
 celle de K₂O est de 0 à 5 % en poids
 celle de PbO est de 66 à 83 % en poids
 5 celle de Sb₂O₃ est de 0 à 3000 ppm
 celle de TiO₂ est de 0 à 200 ppm,
 où

$\Sigma(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{F}) \geq 50$ ppm et
 $\Sigma(\text{Sb}_2\text{O}_3 + 5x\text{F} + \text{agent réducteur carboné} + 50x\text{Cu} +$
 10 $10x\text{TiO}_2) \geq 100$ ppm.

5. Verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que $\Sigma(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{F})$ est de 50 à 7 000 ppm.

6. Verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que $\Sigma(\text{Sb}_2\text{O}_3 + 5x\text{F} +$
 15 $\text{agent réducteur carboné} + 50x\text{Cu} + 10x\text{TiO}_2)$ est de 50 à 10 000 ppm.

7. Verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de Sb₂O₃
 20 est inférieure ou égale à 1000 ppm, celle d'oxyde de titane est inférieure ou égale à 400 ppm et/ou celle d'oxyde de cuivre est inférieure ou égale à 80 ppm.

8. Verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que c'est un verre flint
 25 léger et en ce que la teneur

en SiO₂ est de 21 à 28 % en poids
 celle de Na₂O est de 0 à 3 % en poids
 celle de K₂O est de 0 à 3 % en poids
 celle de PbO est de 68 à 81 % en poids
 30 celle de Sb₂O₃ est de 0 à 3000 ppm
 celle de TiO₂ est de 0 à 200 ppm,
 où

$\Sigma(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{F}) \geq 50$ ppm et
 $\Sigma(\text{Sb}_2\text{O}_3 + 5x\text{F} + \text{agent réducteur carboné} + 50x\text{Cu} +$
 35 $10x\text{TiO}_2) \geq 100$ ppm.

9. Verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que c'est un verre flint léger et en ce que la teneur

5 en SiO₂ est de 22 à 27 % en poids
 celle de Na₂O est de 0,1 à 2 % en poids
 celle de K₂O est de 0,1 à 2 % en poids
 celle de PbO est de 71 à 78 % en poids
 celle de Sb₂O₃ est de 0 à 3000 ppm
 celle de TiO₂ est de 0 à 200 ppm,
 10 où
 $\Sigma(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{F}) \geq 50$ ppm et
 $\Sigma(\text{Sb}_2\text{O}_3 + 5x\text{F} + \text{agent réducteur carboné} + 50x\text{Cu} + 10x\text{TiO}_2) \geq 100$ ppm.

15 10. Verre selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il contient des oxydes de Fe, Cr, Co, Ni, Mn, Ag et/ou V en une quantité inférieure ou égale à 1 000 ppm chacun.

20 11. Procédé de production d'un verre ayant une faible tendance à une compaction physique provoquée par un rayonnement et une faible tendance à une solarisation par formation d'une masse en fusion, caractérisé en ce que la teneur en Sb₂O₃ est de 0 à 5 000 ppm, celle de TiO₂ est de 0 à 500 ppm, celle de CuO est de 0 à 100 ppm, celle de F est de 0 à 1 000 ppm
 25 et en ce que de 0 à 5 000 ppm d'un agent réducteur carboné est ajouté,

où
 $\Sigma(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{F}) \geq 20$ ppm et
 $\Sigma(\text{Sb}_2\text{O}_3 + 5x\text{F} + \text{agent réducteur carboné} + 50x\text{Cu} + 10x\text{TiO}_2) \geq 50$ ppm et le rapport As (III)/As (V) est
 30 d'au moins 0,5.

35 12. Procédé de production d'un verre ayant une faible tendance à une compaction physique provoquée par un rayonnement et une faible tendance à une solarisation par formation d'une masse en fusion de 18

à 31 % en poids de SiO_2 , de 0 à 7 % en poids de Na_2O_3 , de 0 à 7 % en poids de K_2O , de 65 à 84 % en poids de PbO , de 0,001 à 1 % en poids de As_2O_3 , caractérisé en ce que la teneur en Sb_2O_3 est de 0 à 5 000 ppm, celle

5 de TiO_2 est de 0 à 500 ppm, celle de CuO est de 0 à 100 ppm, celle de F est de 0 à 1 000 ppm et en ce que de 0 à 5 000 ppm d'agent réducteur carboné est ajouté,

où

$\Sigma(\text{As}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{F}) \geq 20$ ppm et

10 $\Sigma(\text{Sb}_2\text{O}_3 + 5 \times \text{F} + \text{agent réducteur carboné} + 50 \times \text{Cu} + 10 \times \text{TiO}_2) \geq 50$ ppm et le rapport As (III)/As (V) est d'au moins 0,5.

13. Utilisation des verres selon les revendications 1 à 10 pour la production de lentilles,

15 de prismes, de tiges optiques en fibres, de fenêtres optiques, ainsi que de composants optiques pour la photo-lithographie, les échelles, les lasers excimères, les pastilles, les puces d'ordinateur, ainsi que les circuits intégrés et les appareils électroniques qui

20 contiennent ces circuits et ces puces, ainsi que pour les télécommunications et la transmission d'information.

14. Utilisation des verres selon les revendications 1 à 10 dans des pièces et des composants d'assemblage optique (PBS (répartiteur de faisceaux polarisants)), comme répartiteurs de couleur complexe,

25 en particulier pour des applications dans le domaine de la projection numérique qui fonctionnent au moyen d'un système de traitement des couleurs contrôlé par la polarisation et/ou les LCD réfléchissants.