

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168593

(P2004-168593A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C03C 3/19

C03C 3/21

F I

C O 3 C 3/19

C O 3 C 3/21

テーマコード (参考)

4 G O 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-336077 (P2002-336077)

(22) 出願日 平成14年11月20日 (2002.11.20)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル

(72) 発明者 大垣 昭男

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学ガラス

(57) 【要約】

【課題】 屈伏点温度 ( A t ) が 5 0 0 ° C 未満で、屈折率 ( n d ) が 1 . 6 0 ~ 1 . 6 4 、アッペ数 ( d ) が 5 8 ~ 6 4 の範囲の光学定数を有する、高い耐候性を有する光学ガラスを提供する。

【解決手段】 重量 % で、 $P_2O_5$  3 7 ~ 4 5 %、 $B_2O_3$  0 . 5 ~ 5 %、 $Al_2O_3$  1 ~ 4 %、 $Li_2O$  1 ~ 4 %、 $Na_2O$  0 ~ 2 %、 $K_2O$  0 ~ 2 %、 $ZnO$  6 ~ 2 5 %、 $MgO$  0 ~ 5 %、 $CaO$  0 ~ 1 0 %、 $SrO$  0 ~ 1 5 %、 $BaO$  2 0 ~ 4 5 %、ただし、 $ZnO + MgO + CaO + SrO + BaO = 4 0 ~ 5 9 \%$ 、 $La_2O_3$  0 ~ 5 %、 $Gd_2O_3$  0 ~ 5 %、 $Y_2O_3$  0 ~ 5 %、ただし、 $La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3 = 1 ~ 5 \%$ 、 $ZrO_2$  0 ~ 4 %、 $TiO_2$  0 ~ 2 %、 $Nb_2O_5$  0 ~ 3 %、 $Ta_2O_5$  0 ~ 4 %、 $WO_3$  0 ~ 4 %、 $As_2O_3 + Sb_2O_3 + SnO + SnO_2 = 0 ~ 0 . 5 \%$  の組成範囲を有する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重量 % で、

$P_2O_5$  37 ~ 45 %

$B_2O_3$  0.5 ~ 5 %

$Al_2O_3$  1 ~ 4 %

$Li_2O$  1 ~ 4 %

$Na_2O$  0 ~ 2 %

$K_2O$  0 ~ 2 %

$ZnO$  6 ~ 25 %

$MgO$  0 ~ 5 %

$CaO$  0 ~ 10 %

$SrO$  0 ~ 15 %

$BaO$  20 ~ 45 %

ただし、 $ZnO + MgO + CaO + SrO + BaO = 40 \sim 59 \%$

$La_2O_3$  0 ~ 5 %

$Gd_2O_3$  0 ~ 5 %

$Y_2O_3$  0 ~ 5 %

ただし、 $La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3 = 1 \sim 5 \%$

$ZrO_2$  0 ~ 4 %

$TiO_2$  0 ~ 2 %

$Nb_2O_5$  0 ~ 3 %

$Ta_2O_5$  0 ~ 4 %

$WO_3$  0 ~ 4 %

$As_2O_3 + Sb_2O_3 + SnO + SnO_2 = 0 \sim 0.5 \%$

の組成範囲を有し、屈伏点温度 (  $A_t$  ) が  $500^\circ C$  未満で、屈折率 (  $n_d$  ) が  $1.60 \sim 1.64$ 、アッペ数 (  $d$  ) が  $58 \sim 64$  の範囲の光学定数を有することを特徴とする光学ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、光学ガラス、特に精密モールドプレス成形に好適な光学ガラスに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来より、精密モールドプレス成形が、光学ガラスの有用な加工方法として多く利用されている。この、精密モールドプレス成形は、プレス成形後に研削や研磨を必要とせず、直接レンズ等の光学素子を得ることができ、製造工程を簡略化できることから、近年、有用性が高まっている。精密モールドプレス成形においては、ガラスの成形温度が高温になると、成形型の耐久性が低下したり、ガラスが成形型に焼き付くことによってガラスの型に対する離型性が悪くなる、といった問題が生じるため、ガラスの屈伏点 (  $A_t$  ) が、できるだけ低い必要がある。

## 【0003】

一方、レンズ等に用いられる光学ガラスは、種々の光学定数を有するものが求められており、その中で、所望の光学定数、具体的には、屈折率 (  $n_d$  ) が  $1.60 \sim 1.64$ 、アッペ数 (  $d$  ) が  $58 \sim 64$  の光学定数範囲を有するものも求められている。このような光学定数を有する光学ガラスとしては、特許文献 1 乃至特許文献 5 に開示された光学ガラスが知られている。

## 【0004】

## 【特許文献 1】

特開平 2 - 124743 号公報

10

20

30

40

50

## 【特許文献 2】

特開平 1 2 - 7 2 4 7 4 号公報

## 【特許文献 3】

特開昭 6 0 - 1 2 2 7 4 9 号公報

## 【特許文献 4】

特開昭 5 2 - 6 8 2 1 7 号公報

## 【特許文献 5】

特開 2 0 0 2 - 2 1 1 9 4 9 号公報

## 【0 0 0 5】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

しかしながら、上記特許文献 1 あるいは 2 に記載された光学ガラスは、 $P_2O_5$  の含有量が非常に多く、耐候性が悪いという問題を有していた。また、特許文献 3 乃至 5 に記載された光学ガラスは、屈伏点温度 ( $A_t$ ) が高く精密モールドプレス成形に適さないという問題があった。これらのうち、特許文献 3 及び 5 に記載された光学ガラスの屈伏点温度を低下させようとする、 $ZnO$  が少ないために代わりにアルカリ金属  $R_2O$  を多く添加せざるを得ない。この結果、ガラスの粘性が低下してしまい、精密モールドプレス成形に必要な粘性の確保ができなかった。また、特許文献 4 に記載されている光学ガラスは、アルカリ金属  $R_2O$  を含まないため、屈伏点温度を低下させることが困難であった。

## 【0 0 0 6】

本発明は、上記課題に鑑み、屈伏点温度 ( $A_t$ ) が  $500^\circ C$  未満で、屈折率 ( $n_d$ ) が  $1.60 \sim 1.64$ 、アッベ数 ( $d$ ) が  $58 \sim 64$  の範囲の光学定数を有する、高い耐候性を有する光学ガラスを提供することを目的とする。

20

## 【0 0 0 7】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の光学ガラスは、重量%で、 $P_2O_5$   $37 \sim 45\%$ 、 $B_2O_3$   $0.5 \sim 5\%$ 、 $Al_2O_3$   $1 \sim 4\%$ 、 $Li_2O$   $1 \sim 4\%$ 、 $Na_2O$   $0 \sim 2\%$ 、 $K_2O$   $0 \sim 2\%$ 、 $ZnO$   $6 \sim 25\%$ 、 $MgO$   $0 \sim 5\%$ 、 $CaO$   $0 \sim 10\%$ 、 $SrO$   $0 \sim 15\%$ 、 $BaO$   $20 \sim 45\%$ 、ただし、 $ZnO + MgO + CaO + SrO + BaO = 40 \sim 59\%$ 、 $La_2O_3$   $0 \sim 5\%$ 、 $Gd_2O_3$   $0 \sim 5\%$ 、 $Y_2O_3$   $0 \sim 5\%$ 、ただし、 $La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3 = 1 \sim 5\%$ 、 $ZrO_2$   $0 \sim 4\%$ 、 $TiO_2$   $0 \sim 2\%$ 、 $Nb_2O_5$   $0 \sim 3\%$ 、 $Ta_2O_5$   $0 \sim 4\%$ 、 $WO_3$   $0 \sim 4\%$ 、 $As_2O_3 + Sb_2O_3 + SnO + SnO_2 = 0 \sim 0.5\%$  の組成範囲を有し、屈伏点温度 ( $A_t$ ) が  $500^\circ C$  未満で、屈折率 ( $n_d$ ) が  $1.60 \sim 1.64$ 、アッベ数 ( $d$ ) が  $58 \sim 64$  の範囲の光学定数を有することを特徴とする。

30

## 【0 0 0 8】

## 【発明の実施の形態】

本発明の光学ガラスにおいて、各成分を前記組成範囲に限定した理由は、以下のとおりである。

## 【0 0 0 9】

40

$P_2O_5$  は、ガラスを形成する主成分であり、ガラスの屈伏点を下げ、安定なガラスを得る上で必須の成分である。含有量が  $37\%$  未満であると上記作用が得られず、 $45\%$  を超えると耐候性が悪化する。そこで含有量を  $37 \sim 45\%$  の範囲と定めた。より好ましい範囲としては  $40 \sim 44\%$  の範囲である。

## 【0 0 1 0】

$B_2O_3$  は、含有することによりガラスをより安定にすることができる。含有量は  $0.5\%$  未満ではその作用が十分でない。また  $5\%$  を超えると耐候性が悪化する。そこで  $0.5 \sim 5.0\%$  と定めた。より好ましい範囲は  $1 \sim 3\%$  である。

## 【0 0 1 1】

$Al_2O_3$  は、含有することによりガラスの耐候性を向上させる。含有量が  $1\%$  未満であ

50

るとその作用が十分でない。また 4 % を超えるとガラスが急激に失透し易くなる。また屈伏温度が上昇する。そこで含有量を 1 ~ 4 % に定めた。より好ましい範囲は 1 ~ 2 . 5 % である。

#### 【0012】

$\text{Li}_2\text{O}$  は、屈伏温度の低下に特に有効な成分である。1 % 未満ではその作用が十分でなく、また 4 % を超えると耐候性が悪化する。よって 1 ~ 4 % の範囲とした。

#### 【0013】

$\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{K}_2\text{O}$  も屈伏温度の低下に有効であるが、耐候性が悪化する。また屈折率 ( $n_d$ ) が低下してしまう。よって使用は 2 % 以下に止めるのが良い。

#### 【0014】

$\text{ZnO}$  は、屈伏温度を低下させ、かつ比較的高い屈折率を得るのに有効な成分である。6 % 未満ではその作用が十分でなく、また 25 % を超えるとガラスが失透し易くなる。より好ましい範囲は 6 . 5 ~ 22 % である。

#### 【0015】

$\text{BaO}$  は、比較的高い屈折率を維持しガラスを安定にする。20 % 未満ではその作用が十分でなくまた 45 % を超えると屈伏温度が上昇する。より好ましい範囲は 22 ~ 41 % である。

#### 【0016】

$\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  は光学定数の調整に有効であるが、いずれも屈伏点温度を上昇させる成分でありそれぞれ 5 , 10 , 15 % の使用に止めるのが良い。

#### 【0017】

$\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$  の含量が 40 % より少ないと目的の光学恒数を得るのが困難となる。また 59 % より多くなるとガラスが不安定になる。好ましくは 46 ~ 54 % である。

#### 【0018】

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの希土類酸化物はガラスの耐候性をより改善し、かつ屈折率を高める効果がある。希土類酸化物の含量が 1 % 未満ではその効果が十分でなく、5 % を超えるとガラスが不安定になる。また屈伏温度も高くなる。より好ましい範囲は 1 . 5 ~ 2 . 5 % である。

#### 【0019】

$\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  は屈折率を高め、耐候性を改善するに有効な成分である。しかしそれぞれ 4 %、2 %、3 %、4 %、4 % を超えると所望のアップ数を維持するのが困難となる。

#### 【0020】

$\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  などは清澄剤として使用しても良いがその量は 0 . 5 % 未満で十分である。

#### 【0021】

本発明の光学ガラスの製造方法は特に限定はなく、これまでの公知の方法を用いることができるが、特に溶融したガラスをノズルから所定温度に加熱された金型へ滴下し精密プレス成形する成形法に適している。また従来の連続溶融装置を用いてストリップ材を作成しても良い。

#### 【0022】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本発明に係る光学ガラスの実施例 (No. 1 ~ No. 12) の組成を、屈折率 ( $n_d$ )、アップ数 ( $d$ )、屈伏点 ( $A_t$ )、耐候性を示すランクとともに、表 1、2 に示した。また、比較例 (No. 1 ~ 4) を同様に表 3 に示した

実施例及び比較例の光学ガラスは、各成分の原料として各々相当する酸化物、水酸化物、リン酸塩、炭酸塩、硝酸塩などを使用する。これらの原料を所定の割合で秤量し、十分混合したのち、白金坩堝などに入れ 1000 ~ 1300 に設定された電気炉内で溶融、清

10

20

30

40

50

澄後、攪拌均質化し予め予熱した鉄製鋳型に鋳込み徐冷して作成した。

【 0 0 2 3 】

表中の R O は、M g O、C a O、S r O、B a O、Z n O の含量、 L a、Y、G d は、希土類酸化物の含量を表す。

【 0 0 2 4 】

また、表中の A t は屈伏温度である。この値は熱膨張測定機を用いて、昇温速度 5 / 分の昇温速度で測定した結果である。また、耐候性はガラスの 1 面を鏡面に研磨し、温度：8 0、湿度：9 0 % の条件下で 2 0 0 時間保持した時の研磨面の侵食状況を示した。侵食状況は、研磨面の侵食程度を目視によって観察した結果を以下のようにランク分けしたものである。

10

○：変化なし

：部分的に白濁

×：全体に白濁

【 0 0 2 5 】

【 表 1 】

表1

No	1	2	3	4	5	6	7	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.3	1.5	1.5	1.0	1.5	1.5	1.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45.0	41.0	42.0	42.0	42.0	43.5	43.5	40.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3
Li <sub>2</sub> O	2.0	3.0	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	4.0
Na <sub>2</sub> O								
K <sub>2</sub> O								
MgO								
CaO	3.0	3.2	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.2
SrO								
BaO	36.5	26.7	33.5	26.5	40.5	30.5	22.5	26.7
ZnO	6.5	21.3	14.0	21.0	7.0	14.0	22.0	21.3
ZrO <sub>2</sub>								
TiO <sub>2</sub>								
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	2.2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5					1.5	1.5	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
WO <sub>3</sub>								
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
ΣRO	46.0	51.2	50.5	50.5	50.5	47.5	47.5	51.2
ΣLa, Y, Gd	2.5	2.2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.2
nd	1.61357	1.62311	1.62013	1.62207	1.61660	1.62003	1.62258	1.62158
νd	61.23	60.25	61.83	60.74	63.11	59.89	58.60	60.29
At	497	463	496	485	498	490	478	444
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	△

20

30

【 表 2 】

40

表2

No	9	10	11	12	13	14	15	16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	1.3	1.3	1.3	1.6	1.2	1.3	1.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37.3	43.0	40.0	40.0	37.5	40.5	43.5	37.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.3	1.3	1.3	0.9	1.0	1.0	0.7
Li <sub>2</sub> O	2.5	1.0	3.0	2.0	2.8	3.0	2.0	2.8
Na <sub>2</sub> O							0.5	
K <sub>2</sub> O							0.3	
MgO						4.1		
CaO		3.2	3.2	3.2				
SrO								12.6
BaO	37.7	26.7	26.7	26.7	39.0	26.9	30.1	26.0
ZnO	15.0	21.3	21.3	23.3	13.7	19.4	17.3	15.3
ZrO <sub>2</sub>							0.4	
TiO <sub>2</sub>								0.3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					1.6	2.5	0.5	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					1.5		3.0	3.2
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.6	2.2	2.2	2.2	1.3			
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			1.0					
WO <sub>3</sub>						1.3		
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					0.1			0.2
SnO <sub>2</sub>						0.1		
SnO							0.1	
Σ RO	52.7	51.2	51.2	53.2	52.7	50.4	47.4	53.9
Σ La, Y, Gd	4.6	2.2	2.2	2.2	4.4	2.5	3.5	3.2
nd	1.63099	1.61925	1.62660	1.62647	1.63233	1.62526	1.61575	1.63500
ν d	60.56	61.07	59.51	60.12	60.11	59.49	60.78	58.1
At	494	499	469	482	494	489	474	498
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

【表3】

表3

No	1	2	3	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	1.5	2.5	2.0
SiO <sub>2</sub>				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	37.8	42.0	51.5	54.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	1.5	2.5	
Li <sub>2</sub> O	3.4	2.0	2.5	3.0
Na <sub>2</sub> O				
K <sub>2</sub> O				
MgO				
CaO		3.0	5.0	2.0
SrO				
BaO	33.6	40.5	1.7	10.0
ZnO	15.0	5.5	29.8	26.0
ZrO <sub>2</sub>				
TiO <sub>2</sub>				
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.9	2.5	3.0	3.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		1.5		
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			1.5	
WO <sub>3</sub>				
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
nd	溶融中失透	1.62010	1.59657	1.58841
νd		60.97	60.08	61.68
At		514	452	417
耐候性		○	×	×

10

20

30

40

上記表1、表2より、本発明の実施例（No. 1～No. 12）の光学ガラスは、屈折率（nd）が1.60～1.64、アッペ数（νd）が58～64の範囲の光学定数を有し、光学ガラスとして十分に利用できるものであることが分かる。特に、屈伏点温度（At）が500℃未満であり、精密モールドプレス成形用として好適であり、成形型との離型性も良好なものとなる。また、各実施例の光学ガラスは、いずれも、耐候性が良好で、各比較例の光学ガラスより一段と優れていることが分かる。

【0026】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、屈折率（nd）が1.60～1.64、アッペ数（νd）が58～64の範囲の光学定数を有し、屈伏点温度（At）が500℃未満であり、かつ耐候性が良好で、精密モールドプレス成形用として好適な光学ガラスを提供することができる。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA04 BB09 DA01 DB03 DC02 DC03 DD05 DE03 DE04 DF01  
EA03 EB01 EB02 EB03 EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03  
EE01 EE02 EE03 EF01 EF02 EF03 EF04 EG04 EG05 FA01  
FA10 FB01 FB02 FB03 FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FE02  
FF01 FG01 FG02 FG03 FH01 FH02 FH03 FJ01 FJ02 FJ03  
FK01 FK02 FK03 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01  
HH01 HH03 HH05 HH07 HH08 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17  
HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK04  
KK05 KK07 KK10 MM02 NN01 NN02