



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1792918 B

(45) 授权公告日 2012.02.08

(21) 申请号 200510128356.4

3, 6, 7, 9, 11.

(22) 申请日 2005.10.12

JP 特开 2004-43294 A, 2004.02.12, 权利要求 4, 11.

(30) 优先权数据

2004-297137 2004.10.12 JP

CN 1445183 A, 2003.10.01, 说明书第 15 页第 3 段.

(73) 专利权人 HOYA 株式会社

CN 1590329 A, 2005.03.09, 权利要求

地址 日本东京都

1, 8, 13.

(72) 发明人 林和孝

审查员 杨慧

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 范赤 李连涛

(51) Int. Cl.

C03C 3/068 (2006.01)

C03C 17/22 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1374265 A, 2002.10.16, 权利要求

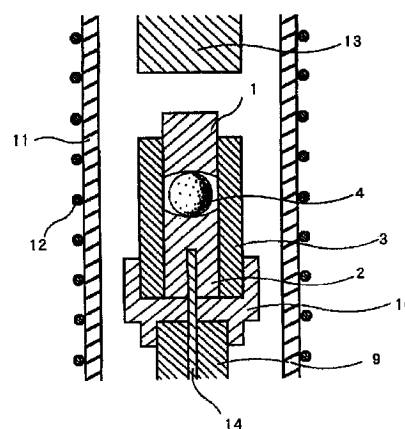
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

光学玻璃, 精密压模预制坯, 所述预制坯的生产方法, 光学元件和所述光学元件的生产方法

(57) 摘要

光学玻璃, 精密压模预制坯, 所述预制坯的生产方法, 光学元件和所述光学元件的生产方法; 提供一种没有由例如雾化、变暗等的表面改变层所引起产品质量降低的、用于精密压模的光学玻璃以及上述玻璃形成的精密压模预制坯和光学元件。该光学玻璃是一种含有 B_2O_3 、 La_2O_3 和 ZnO , 并用作精密压模的玻璃材料的玻璃, 其以摩尔%计含, 20-60% 的 B_2O_3 , 0-20% 的 SiO_2 , 22-42% 的 ZnO , 5-24% 的 La_2O_3 , 0-20% 的 Gd_2O_3 , 其中 La_2O_3 和 Gd_2O_3 的总含量是 10-24%, 0-10% 的 ZrO_2 , 0-10% 的 Ta_2O_5 , 0-10% 的 WO_3 , 0-10% 的 Nb_2O_5 , 0-10% 的 TiO_2 , 0-10% 的 Bi_2O_3 , 0-10% 的 GeO_2 , 0-10% 的 Ga_2O_3 , 0-10% 的 Al_2O_3 , 0-10% 的 BaO , 0-10% 的 Y_2O_3 和 0-10% 的 Yb_2O_3 , 具有 40 或以上的阿贝数 (γ_d) 且基本上不含锂。



1. 一种光学玻璃, 其含 B_2O_3 、 La_2O_3 和 ZnO , 并用作精密压模的玻璃材料, 该光学玻璃以摩尔%计含, 20-60%的 B_2O_3 , 0-20%的 SiO_2 , 22-42%的 ZnO , 5-24%的 La_2O_3 , 0-20%的 Gd_2O_3 , 其中 La_2O_3 和 Gd_2O_3 的总含量是 10-24%, 0-10%的 ZrO_2 , 0-10%的 Ta_2O_5 , 0-10%的 WO_3 , 0-10%的 Nb_2O_5 , 0-10%的 TiO_2 , 0-10%的 Bi_2O_3 , 0-10%的 GeO_2 , 0-10%的 Ga_2O_3 , 0-10%的 Al_2O_3 , 0-10%的 BaO , 0-10%的 Y_2O_3 和 0-10%的 Yb_2O_3 , 基本上不含锂, 并且满足下列表达式 (1) 表示的性能,

$$\gamma d \geq -125 \times nd + 268.75 \quad \dots (1),$$

其中, $40 \leq \gamma d < 45$ 。

2. 权利要求 1 的光学玻璃, 其中以 Li_2O 计锂的含量低于 0.5 摩尔%。

3. 权利要求 1 的光学玻璃, 其玻璃化转变温度为 630°C 或以下。

4. 由权利要求 1 所述的光学玻璃形成的精密压模预制坯。

5. 权利要求 4 的精密压模预制坯, 其具有涂覆含碳膜的表面。

6. 权利要求 5 的精密压模预制坯, 其中用于形成所述精密压模预制坯的玻璃具有 530°C 或以上的玻璃化转变温度。

7. 一种精密压模预制坯的生产方法, 包括从流动的熔融玻璃中分离玻璃料滴, 在冷却玻璃的过程中成形由玻璃形成的预制坯, 其中所述玻璃是权利要求 1 中所述的光学玻璃。

8. 由权利要求 1 所述的光学玻璃形成的光学元件。

9. 一种光学元件的生产方法, 包括加热由玻璃形成的精密压模预制坯, 并用压模精密压模预制坯, 其中使用权利要求 4 或 6 中任何一项所述的预制坯。

10. 如权利要求 9 所述的光学元件的生产方法, 其中在精密压模之后氧化留在精密压模产品表面上的含碳膜以除去该膜。

11. 一种光学元件的生产方法, 包括加热权利要求 4-6 中任何一项所述的精密压模预制坯, 并用压模精密压模该预制坯的步骤, 其中所述预制坯、精密压模产品或两者都在包含碳化合物的气氛中进行热处理, 并且所述热处理的温度高于比用于形成所述精密压模预制坯的所述玻璃的玻璃化转变温度低 50°C 的温度。

光学玻璃,精密压模预制坯,所述预制坯的生产方法,光学元件和所述光学元件的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光学玻璃,精密压模预制坯,所述预制坯的生产方法,光学元件和所述光学元件的生产方法。更具体地说,本发明涉及用于精密压模且没有由于表面改变的层例如雾化、变暗等所引起产品质量降低的光学玻璃,上述玻璃形成的精密压模预制坯,用于生产所述预制坯的方法,上述玻璃形成的光学元件和用于生产所述光学元件的方法。

背景技术

[0002] 近年来,精密压模法 (precision press-molding process) (也叫作铸模光学法 (mold optics method)) 作为一种可以以很低的成本稳定地、大批量地提供由具有高折射率和低色散性能或高折射率和高色散性能的高级功能玻璃形成的光学元件如非球面透镜等的方法而受到注意。

[0003] 在精密压模法中,使用具有低温软化性能并适于在相对低的压制温度下模压的光学玻璃以降低压模和在压模模压表面 (molding surface) 上提供的脱模膜的损耗,并延长昂贵压模的使用寿命。如 JP-A-2002-362938 所公开的,这种玻璃含有 Li_2O , 引入其作为降低玻璃化转变温度和流挂温度 (sagtemperature) 的玻璃组分。

[0004] 同时,当精密压模上述玻璃时,容易在精密压模产品的表面上生成一层雾化或变暗的改变层。当在透镜等表面存在这种雾化或变暗时,产品是有缺陷的,因此需要通过抛光等除去雾化或变暗的表面。但是,如果需要向所述精密压模产品的透镜表面等施加抛光以除去雾化或变暗,则没有利用到精密压模法的特点。

发明内容

[0005] 在这种情况下,本发明的第一个目的是提供一种没有由其表面上的改变层例如雾化层或变暗层引起质量降低的精密压模光学玻璃,上述玻璃形成的精密压模预制坯,用于生产所述预制坯的方法,上述玻璃形成的光学元件及用于生产所述光学元件的方法。

[0006] 此外,本发明的第二个目的是提供一种具有从用于精密压模的压模中优良脱模性能的精密压模预制坯,和用上述预制坯生产光学元件的方法。

[0007] 为实现上述目的,本发明人经过勤奋研究,结果得到下列内容。

[0008] 通常,如 JP-A-2002-362938 所描述的,用于精密压模的光学玻璃含有相对大量的 Li_2O 以降低其玻璃化转变温度。当所述玻璃暴露于压模温度或在压模前后的高温环境的时间较长时,由于 Li 离子具有大的扩散系数而容易发生由 Li 所引起的表面雾化或变暗。当 Li 离子在高温玻璃表面同气氛中含有的碳化合物或同涂布在玻璃表面作为脱模膜的含碳薄膜反应时,生成锂的碳酸盐。所述碳酸盐的形成导致在玻璃表面附近 Li 离子浓度暂时减少。但是,由于 Li 离子在玻璃中容易移动,玻璃中的 Li 离子向玻璃表面迁移以便补偿在玻璃表面附近 Li 离子浓度的减少,并在玻璃表面继续形成碳酸盐。

[0009] 已有推断由此生成的碳酸盐导致玻璃的雾化或变暗,本发明人从组成预制坯的玻

璃中基本上除去作为玻璃组分的 Li, 并由此完成本发明。

[0010] 即, 本发明提供

[0011] (1) 一种含 B_2O_3 、 La_2O_3 和 ZnO , 并用作精密压模的玻璃材料的光学玻璃,

[0012] 所述光学玻璃以摩尔 % 计含, 20-60 % 的 B_2O_3 , 0-20 % 的 SiO_2 , 22-42 % 的 ZnO , 5-24 % 的 La_2O_3 , 0-20 % 的 Gd_2O_3 , 条件是 La_2O_3 和 Gd_2O_3 的总含量为 10-24 %, 0-10 % 的 ZrO_2 , 0-10 % 的 Ta_2O_5 , 0-10 % 的 WO_3 , 0-10 % 的 Nb_2O_5 , 0-10 % 的 TiO_2 , 0-10 % 的 Bi_2O_3 , 0-10 % 的 GeO_2 , 0-10 % 的 Ga_2O_3 , 0-10 % 的 Al_2O_3 , 0-10 % 的 BaO , 0-10 % 的 Y_2O_3 和 0-10 % 的 Yb_2O_3 , 具有 40 或以上的阿贝数 (v_d) 且基本上不含 Li,

[0013] (2) 如上述 (1) 所述的光学玻璃, 其中锂含量以 Li_2O 计小于 0.5 摩尔 %,

[0014] (3) 如上述 (1) 所述的光学玻璃, 具有 1.79 或以上的折射率 (n_d),

[0015] (4) 上述 (1) 或 (2) 所述的光学玻璃形成的精密压模预制坯,

[0016] (5) 如上述 (4) 所述的精密压模预制坯, 具有涂覆含碳膜的表面,

[0017] (6) 一种玻璃形成的精密压模预制坯, 具有涂覆含碳膜的表面, 所述玻璃具有 530°C 或以上的玻璃化转变温度 (T_g) 且基本上不含 Li,

[0018] (7) 一种通过以下步骤生产精密压模预制坯的方法, 从流动的熔融玻璃中分离玻璃料滴 (glass gob) 并在冷却玻璃期间成形由玻璃形成的预制坯, 其中所述玻璃是上述 (1) 所述的光学玻璃,

[0019] (8) 由上述 (1) 所述的光学玻璃形成的光学元件,

[0020] (9) 一种生产光学元件的方法, 是通过加热玻璃形成的精密压模预制坯并用压模精密压模预制坯进行的, 其中使用上述 (4) 或 (6) 中任何一种的预制坯。

[0021] (10) 如上述 (9) 所述的光学元件的生产方法, 其中在所述精密压模后氧化留在精密压模产品表面上的含碳膜以除去所述膜, 以及

[0022] (11) 一种光学元件的生产方法, 其包括加热玻璃形成的精密压模预制坯的步骤以及用压模精密压模所述预制坯的步骤,

[0023] 其中所述玻璃基本上不含锂; 所述预制坯、精密压模产品或两者都在含碳化合物的气氛中进行热处理; 以及所述热处理的温度高于比所述玻璃的玻璃化转变温度 (T_g) 低 50°C 的温度。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明, 可提供一种没有由例如雾化、变暗等的表面改变层所引起的在产品质量上降低的精密压模光学玻璃; 上述玻璃形成的精密压模预制坯; 生产所述预制坯的方法, 上述玻璃形成的光学元件以及所述光学元件的生产方法。

[0026] 而且, 也可提供一种具有从用于精密压模的压模中优良脱模性能的精密压模预制坯, 和用所述预制坯生产光学元件的方法。

附图说明

[0027] 图 1 是实施例和对比例中使用的精密压模装置的一个实例的横截面示意图。

具体实施方式

[0028] 本发明的优选实施方案将以光学玻璃、精密压模预制坯及其生产方法、光学元件

及其生产方法的顺序进行解释。

[0029] [光学玻璃]

[0030] (1) 本发明的光学玻璃是一种含 B_2O_3 、 La_2O_3 和 ZnO ，并用作精密压模的玻璃材料的光学玻璃，

[0031] 所述光学玻璃以摩尔%计含，20-60%的 B_2O_3 ，0-20%的 SiO_2 ，22-42%的 ZnO ，5-24%的 La_2O_3 ，0-20%的 Gd_2O_3 ，条件是 La_2O_3 和 Gd_2O_3 的总含量为 10-24%，0-10%的 ZrO_2 ，0-10%的 Ta_2O_5 ，0-10%的 WO_3 ，0-10%的 Nb_2O_5 ，0-10%的 TiO_2 ，0-10%的 Bi_2O_3 ，0-10%的 GeO_2 ，0-10%的 Ga_2O_3 ，0-10%的 Al_2O_3 ，0-10%的 BaO ，0-10%的 Y_2O_3 和 0-10%的 Yb_2O_3 ，具有 40 或以上的阿贝数 (ν_d) 且基本上不含 Li。

[0032] 上述“基本上不含 Li”的限制是指控制 Li_2O 的引入以使 Li_2O 的含量水平在玻璃表面上不能形成损害其用作光学元件应用的雾化和变暗。特别地，所述 Li 的含量以 Li_2O 计限制在小于 0.5 摩尔%。可以通过降低 Li 含量减少形成雾化和变暗的危险，因此 Li 的含量以 Li_2O 计优选限制在 0.4 摩尔%或以下，更优选 0.1 摩尔%或以下。还更优选不引入 Li。

[0033] 上述组分的作用将在下面解释。除非另作说明，在下文中上述组分的含量(%)和一些组分的总含量(%)以摩尔%表示，组分含量的比率表示摩尔比率。

[0034] B_2O_3 是一种作为形成玻璃网络的氧化物的必须组分。当高折射率组分例如 La_2O_3 等被大量引入时，需要引入至少 20%的 B_2O_3 作为形成玻璃的主要网络构成组分，由此充分地赋予抗失透稳定性并保持玻璃的可熔性。但是，当引入超过 60%的 B_2O_3 时，玻璃的折射率降低，不符合得到高折射率玻璃的目的。因此 B_2O_3 的含量被限制在 20-60%。为改善通过引入 B_2O_3 产生的上述效果， B_2O_3 的含量优选 22-58%，更优选 24-56%。

[0035] SiO_2 是一种可选组分，它用于降低含大量 La_2O_3 或 Gd_2O_3 的玻璃的液相线温度，用于改善玻璃的高温粘度，并且在很大程度上改善玻璃的稳定性。但是当 SiO_2 引入过量时，不仅玻璃的折射率降低，而且玻璃化转变温度提高，从而难于进行精密压模。因此 SiO_2 的含量限制在 0-20%，优选 0-18%。

[0036] ZnO 是一种必须组分，用于降低玻璃的熔化温度、液相线温度和玻璃化转变温度，并对调整玻璃的折射率是不可缺少的。由于本发明的玻璃基本上不含 Li_2O ，因此与含 Li_2O 的玻璃相比需要引入大量的 ZnO 。另一方面，当引入 ZnO 超过 42%时，色散增加，抗失透稳定性降低，玻璃的化学耐久性也相应降低，因此 ZnO 的含量限制在 22-42%，优选 23-41%。

[0037] La_2O_3 也是一种必须组分。它提高折射率并改善化学耐久性，而不降低玻璃的抗失透稳定性或增加色散。当 La_2O_3 的含量低于 5%时，不能得到充分的效果。当它超过 24%时，抗失透稳定性极度地降低。因此 La_2O_3 的含量限制在 5-24%。为进一步改善上述效果， La_2O_3 的含量优选限制在 6-23%，更优选 7-22%。

[0038] 像 La_2O_3 一样， Gd_2O_3 是改善玻璃折射率和化学耐久性而不降低玻璃的抗失透稳定性以及低色散性能的组分。当 Gd_2O_3 的含量超过 20%时，抗失透稳定性降低，玻璃化转变温度容易提高而降低精确模压加工性。因此 Gd_2O_3 的含量限制在 0-20%。为改善化学稳定性而同时赋予玻璃高折射率，优选引入 1-19%的 Gd_2O_3 。更优选 Gd_2O_3 的含量在 2-18%的范围之内。为改善玻璃稳定性，玻璃优选具有 La_2O_3 和 Gd_2O_3 共同存在的组成。特别地，如随后描述的那样，当通过在玻璃的冷却期间成形玻璃而从熔融玻璃中生产精密压模预制坯时，如上所述更大程度地改善玻璃稳定性以防止玻璃在成形步骤中失透是重要的。

[0039] 此外,为得到具有 40 或以上阿贝数 (γd) 和具有较高折射率的玻璃,有利地调整 La_2O_3 和 Gd_2O_3 的总含量为 10-24%,优选 12-23%。

[0040] ZrO_2 作为高折射率、低色散组分是一种可选组分。当引入 ZrO_2 时,可产生使玻璃在高温粘度和抗失透稳定性方面得到改进,而不降低玻璃折射率的效果。但是,当 ZrO_2 的含量超过 10% 时,液相线温度急剧上升,抗失透稳定性降低。因此 ZrO_2 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。

[0041] Ta_2O_5 作为高折射率、低色散组分是一种可选组分。当引入少量的 Ta_2O_5 时,产生使玻璃在高温粘度和抗失透稳定性方面得到改进,而不降低玻璃折射率的效果。但是,当 Ta_2O_5 的含量超过 10% 时,液相线温度急剧上升,色散增加。因此 Ta_2O_5 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。

[0042] WO_3 是一种根据改善玻璃稳定性和可熔性以及提高玻璃折射率的需要而引入的组分。当 WO_3 的含量超过 10% 时,色散增加,不再能得到必要的低色散性能。因此 WO_3 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。

[0043] Nb_2O_5 是一种当保持玻璃的稳定性同时提高折射率的可选组分。当其过量引入时,色散增加。因此 Nb_2O_5 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。

[0044] TiO_2 是一种可引入以调整光学常数的可选组分。但是,当其过量引入时,色散增加,且不能得到预期的光学常数。因此 TiO_2 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。更优选不引入 TiO_2 。

[0045] Bi_2O_3 用于提高折射率并改善玻璃稳定性。当其过量引入时,玻璃稳定性降低,且液相线温度提高。因此 Bi_2O_3 的含量限制在 0-10%,优选 0-6%。

[0046] GeO_2 是一种可选组分,不仅能提高折射率,而且能改善玻璃稳定性。 GeO_2 的含量调节到 0-10%,优选 0-8%。但是由于 GeO_2 与任何其它的组分相比较都特别贵,更优选不引入 GeO_2 。

[0047] Ga_2O_3 也是一种可选组分,不仅能提高折射率,而且能改善玻璃稳定性。 GeO_2 的含量调节到 0-10%,优选 0-8%。但是由于 Ga_2O_3 与任何其它的组分相比较都特别贵,因此更优选不引入 Ga_2O_3 。

[0048] Al_2O_3 不仅能提高玻璃的高温粘度,而且能降低液相线温度,同时还能改善玻璃的模压加工性。它还用于改善玻璃的化学耐久性。但是,当 Al_2O_3 过量引入时,折射率降低,且抗失透稳定性降低。因此 Al_2O_3 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。

[0049] BaO 作为高折射率、低色散组分是一种可选组分。当 BaO 少量引入时,玻璃在稳定性和化学耐久性方面有改进。当 BaO 的含量超过 10% 时,玻璃的抗失透稳定性在很大程度上受到削弱,且玻璃化转变温度和流挂温度提高。因此 BaO 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。

[0050] Y_2O_3 和 Yb_2O_3 是用作高折射率、低色散组分的可选组分。当 Y_2O_3 或 Yb_2O_3 少量引入时,玻璃在稳定性和化学耐久性方面有改进。当它们过量引入时,玻璃的抗失透稳定性受到很大程度的削弱,且玻璃化转变温度和流挂温度提高。因此 Y_2O_3 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%,且 Yb_2O_3 的含量限制在 0-10%,优选 0-8%。

[0051] 此外,优选调整 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 的总含量至 10-24%。

[0052] 除这些之外,根据需要可以加入 Sb_2O_3 作为澄清剂。当基于全部玻璃组分总含量的

Sb₂O₃ 含量（不是任何“玻璃组分”）超过 1 重量%时，所述压模的模压表面在精密压模期间可能受到损坏。因此 Sb₂O₃ 的含量基于全部玻璃组分的总含量优选限制在 0-1 重量%，更优选 0-0.5 重量%。

[0053] 同时，PbO 是一种不希望加入的玻璃组分。PbO 是有害的，而且当在非氧化气氛中精密压模由含 PbO 的玻璃形成的预制坯时，会导致一个问题，即铅沉积在铸模产品的表面上而损害作为光学元件的铸模产品的透明性，或沉积的金属铅粘附到压模上。

[0054] Lu₂O₃ 是一种通常不像任何其它的玻璃组分那样经常使用的玻璃组分，它具有高稀有价值，且作为光学玻璃的原料来说是昂贵的，因此考虑到成本优选不引入 Lu₂O₃。具有上述玻璃组成的光学玻璃即使不含 Lu₂O₃，也能使预制坯适合于精密压模。

[0055] 本发明的光学玻璃理想地不含任何一种对环境有害的元素例如 Cd、Te 等，放射性元素例如 Th 等，以及有害元素例如 As 等。而且，考虑到在熔融期间的挥发等，本发明的光学玻璃理想地不含 F。

[0056] 本发明的光学玻璃的光学性质将在下面说明。首先，如上所述阿贝数（ γd ）至少是 40。为赋予玻璃适于压模预制坯的非常优良的稳定性，阿贝数（ γd ）的上限优选 50。而且，本发明的光学玻璃优选具有折射率（nd）为 1.79 或以上的高折射率性能。当玻璃作为光学元件的材料时，提高玻璃的折射率意味着扩大玻璃的自由度。优选从扩大上述自由度的观点出发来提高折射率，如果折射率提高同时保持色散，则产生降低玻璃稳定性的倾向。因此需要考虑色散以提高折射率同时保持玻璃稳定性。当考虑到上述观点时，可认为本发明的光学玻璃作为满足由下列表达式（1）和（2）表示的性能的光学玻璃是优良的。

$$[0057] \quad \gamma d \geq -125 \times nd + 268.75 \quad (40 \leq \gamma d < 45) \dots (1)$$

$$[0058] \quad nd \geq 1.79 \quad (45 \leq \gamma d \leq 50) \dots (2)$$

[0059] 本发明的光学玻璃更优选显示出在由上述表达式（1）和（2）表示的范围内的光学性质。

[0060] 折射率（nd）的上限没有特殊限制，只要能实现本发明的目的，则可提高折射率（nd）。但是，为赋予玻璃优良的稳定性，折射率（nd）为 1.90 或以下。

[0061] 上述玻璃化转变温度（T_g）将在下面说明。提供本发明的光学玻璃用于精密压模。因此，为防止压模的磨损以及上述铸模模压表面上提供的脱模膜的损坏，优选低的玻璃化转变温度（T_g），玻璃化转变温度（T_g）优选 630℃或以下，更优选 620℃或以下。另一方面，玻璃中的 Li 含量如上面说明的那样被限制以防止在玻璃表面上的雾化以及变暗，因此，如果试图过度降低玻璃化转变温度（T_g），有可能导致折射率降低或玻璃稳定性降低的问题。因此玻璃化转变温度（T_g）优选 530℃或以上，更优选 540℃或以上。

[0062] 上述光学玻璃可通过以下方法得到：称量以及制备氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等以便得到要求的玻璃组成，将其充分混合以制备混合批料，在熔融容器中加热、熔融、消泡以及搅拌所述批料以制备均匀的、无气泡的熔融玻璃，并形成熔融玻璃。特别地，可以通过已知的熔融方法得到所述光学玻璃。

[0063] （精密压模预制坯及其生产方法）

[0064] 本发明的精密压模预制坯（在下文中有时简称为“预制坯”）将在下面说明。本发明的预制坯是指用以加热并提供给精密压模的初级玻璃成形材料。众所周知，精密压模法也叫作铸模光学法，是指一种由压模模压表面的形状转印（transfer）形成光学元件的光

学功能表面的方法。所述光学功能表面是指折射、反射、衍射或透射作为目标控制的光线的那些光学元件的表面,以及相应于上述光学功能表面的透镜等的透镜表面。

[0065] 本发明的预制坯包括两种实施方案。

[0066] 第一种实施方案(在下文中称为“预制坯 I”)由本发明的上述光学玻璃形成。

[0067] 预制坯 I 优选具有涂覆含碳膜的表面。理想地,含碳膜含有碳作为主要成分(当膜中元素含量以原子%表示时,碳的含量大于任何其它元素的含量)。含碳膜的具体实例包括碳膜、烃膜等。涂覆在预制坯表面上的含碳膜可以防止在精密压模期间玻璃和模压表面的粘附。而且,在精密压模期间,含碳膜也可以改善在铸模构成的腔中充分扩展玻璃的作用。从上述观点看,类石墨碳膜是作为含碳膜的优选实例。形成含碳膜的方法可以从使用碳质材料的已知方法中选择,例如真空沉积法、溅射法、离子电镀法等,或已知方法例如使用烃原料气的热解。

[0068] 本发明人发现尽管在精密压模期间显示出上述优良作用,含碳膜是导致玻璃表面雾化或变暗的一个因素。即,所述雾化或变暗是由于在高温条件下玻璃中的 Li 离子和膜中的碳进行反应而在玻璃表面上形成的碳酸盐所引起的。在预制坯 I 中,其表面富含碳。但是,玻璃中的 Li,即形成碳酸盐的另一个因素被抑制或预先排除,因此可以防止雾化和变暗。

[0069] 第二种实施方案(在下文中称为“预制坯 II”)是一种由具有含碳膜涂覆表面的玻璃形成的精密压模预制坯,其中上述玻璃具有 530°C 或以上的玻璃化转变温度(Tg),且基本上不含 Li。

[0070] 在预制坯 II 中,涂覆表面的含碳膜同预制坯 I 所述的含碳膜是相同的。而且,术语“基本上不含 Li”同本发明的光学玻璃所作的说明那样具有相同的含义。

[0071] 预制坯 II 是由与供精密压模用的玻璃相比具有更高的即 530°C 或以上的玻璃化转变温度(Tg)的玻璃形成的。当玻璃化转变温度高时,精密压模的温度和玻璃的应变点(strain point)也高。众所周知,应变点可以作为减少玻璃中应变的处理温度指标。因此,对于含碳膜在其表面存在的情况下的压模温度来说,预制坯 II 可以放置在相对高的温度下,在其精密压模之后,同样地在含碳膜在其表面存在的情况下,预制坯 II 可以在相对高的温度下退火。通过提高压模温度或退火温度,更促进了玻璃中的 Li 离子和玻璃表面膜中的碳之间的反应。在预制坯 II 中,玻璃中的 Li 含量如上所述被抑制,因此,即使玻璃表面富含碳,预制坯 II 也可通过精密压模然后热处理提供不会雾化和变暗的光学元件。

[0072] 预制坯 II 的上述解释可以适用于本发明的具有涂覆含碳膜的表面和具有 530°C 或以上玻璃化转变温度(Tg)的光学玻璃形成的预制坯 I。

[0073] 上述碳酸盐不仅通过存在于玻璃表面膜中的碳和玻璃中的 Li 离子之间的反应,而且通过将由含 Li 离子的玻璃形成的预制坯或精密压模产品送入高温状态下的含碳气氛中在玻璃表面上形成。例如,碳酸盐可以当在预制坯表面形成膜期间在含碳气氛中加热预制坯时形成,或当精密压模产品在含碳气氛例如环境气氛中退火时形成。由于构成预制坯 I 和 II 的玻璃基本上不含 Li,因此预制坯 I 和 II 都可克服上述雾化和变暗问题。

[0074] 在预制坯 I 中,涂覆预制坯 I 的脱模膜不局限于主要由碳构成的膜。例如可使用一种方法,其中使预制坯 I 与有机材料制备的液体或气体原料接触以用自组装单层膜涂覆预制坯的表面。

[0075] 构成预制坯 II 的玻璃优选含 B_2O_3 、 La_2O_3 和 ZnO 作为玻璃组分,更优选含 B_2O_3 、 La_2O_3 、 ZnO 和 Gd_2O_3 作为玻璃组分。关于 B_2O_3 、 La_2O_3 、 ZnO 和 Gd_2O_3 的含量,优选 B_2O_3 的含量为 25-60 摩尔%, La_2O_3 的含量为 5-24 摩尔%, Gd_2O_3 的含量为 0-20 摩尔%,以及 ZnO 的含量为 22-42 摩尔%。当特别考虑玻璃的稳定性时,理想地, La_2O_3 的含量为 7-22 摩尔%, Gd_2O_3 的含量为 2-18 摩尔%, ZnO 的含量为 23-41 摩尔%。上述组成优选作为一种可实现高折射率、低色散、具有 1.75 或以上的折射率 (nd) 以及 30 或以上的阿贝数 (ν_d) 的玻璃的组成。上述组成特别优选地具有那些本发明的光学玻璃所说明的光学性质。构成预制坯 II 的玻璃更加优选地具有本发明光学玻璃的实施方案所说明的玻璃组成。

[0076] 生产预制坯 I 和 II 的方法将在下面说明。

[0077] 本发明提供的预制坯的生产方法是一种玻璃形成的精密压模预制坯的生产方法,包括分离流动的熔融玻璃并在冷却玻璃期间成形熔融玻璃为预制坯,其中上述玻璃是本发明的光学玻璃。这种生产方法适合于生产预制坯 I 和 II。

[0078] 本发明提供的玻璃预制坯的生产方法将在下面说明。这种生产方法包括从熔融玻璃中分离具有预定重量的熔融玻璃料滴,冷却玻璃料滴以得到具有如上述熔融玻璃料滴相同重量的精密压模预制坯。

[0079] 特别地,制备充分熔融、澄清和均匀化的熔融玻璃,使熔融玻璃从温度调整的流嘴或管道中流出以生产上述预制坯。

[0080] 温度调节的方法包括控制流嘴或管道的温度的方法。所述流嘴或管道的材料理想地是铂或铂合金。生产方法的具体实例包括 (a) 一种方法,包括使具有预定重量的熔融玻璃料滴从流嘴中落下,用接收部件接收料滴以生产玻璃预制坯,(b) 一种方法,包括使具有预定重量的熔融玻璃料滴从上述流嘴中同样地落下进入液氮,生产预制坯,和 (c) 一种方法,包括使熔融玻璃流从铂或铂合金形成的流动管中流下,用接收部件接收熔融玻璃流的前端,在熔融玻璃流的嘴侧和接收部件侧之间形成一个狭窄的部分,然后在狭窄的部分分离熔融玻璃流,用接收部件接收具有预定重量的熔融玻璃料滴,并成型玻璃料滴为玻璃预制坯。

[0081] 为生产具有无划痕、污垢、表面改性等的光滑表面、例如自由表面的预制坯,使用当向位于成型模上部的熔融玻璃料滴施加气体压力时,将熔融玻璃料滴成形为预制坯的方法,或使用将熔融玻璃料滴落入通过液化在室温及大气压下为气体、例如氮气的物质制备的介质中,通过冷却使料滴成形为预制坯的方法。

[0082] 当使熔融玻璃料滴漂浮而将熔融玻璃料滴成形为预制坯时,向熔融玻璃料滴吹送气体(漂浮气体)来施加对其向上的气体压力。在这种情况下,当熔融玻璃料滴的粘度太低时,吹送进玻璃的漂浮气体以气泡的形式留在预制坯中。但是,当将熔融玻璃料滴的粘度调节到 3-60dPa·s 时,可使玻璃料滴漂浮而不使任何漂浮气体吹入玻璃中。

[0083] 用作漂浮气体而使玻璃料滴(预制坯)漂浮的气体包括空气、氮气、氧气、氩气、氦气、水蒸气等等。气体压力没有特殊限制,只要使玻璃料滴漂浮而不接触任何固体例如成型模的表面等即可。

[0084] 在本发明提供的预制坯的生产方法中,确定预制坯的重量与熔融玻璃料滴的重量精确地一致。通过精密压模本发明的预制坯,获得了各种类型的精密压模产品。如以作为成品的精密压模产品的重量作为标准,当预制坯的重量远低于预期的精密压模产品的重量

时,则在精密压模过程中玻璃未能充分填满压模的模压表面,这导致不能获得预期的表面精度,或精密压模产品的厚度小于预期厚度的问题。而且,当预制坯的重量太大时,导致过剩的玻璃进入压模部件的间隙形成毛边、或压模产品的厚度超过预期厚度的问题。因此相比控制任何普通压模预制坯的重量,要求更精确地控制上述预制坯的重量,并且由于这个缘故,该预制坯的重量和熔融玻璃料滴的重量应确定彼此精确地一致。

[0085] 以上述方法可以获得全部表面由熔融状态的玻璃固化形成的预制坯,全部表面由熔融状态的玻璃固化形成而无需机械加工的预制坯,以及全部表面由自由面形成的预制坯。由于形成这种预制坯,因此可以获得光滑的表面(不含任何研磨痕迹或抛光痕迹)。优选上述预制坯作为本发明的预制坯。上述“自由面”是指在冷却熔化或软化状态的玻璃的步骤中,没有接触任何固体由此没有固体表面转印其上而形成的表面。特别地,通过对熔化或软化状态的玻璃施加气体压力引起漂浮并冷却,由此可生产全部表面由熔融状态的玻璃固化形成的预制坯,或全部表面为自由面的预制坯。

[0086] 由本发明的预制坯生产的许多精密压模产品(光学元件)具有旋转对称轴如透镜,因此本发明的预制坯理想地具有含有旋转对称轴的形状。预制坯的具体实例包括具有球形的预制坯以及具有含有一个旋转对称轴形状的预制坯。具有一个旋转对称轴的形状包括在包含上述旋转对称轴的横截面中具有不含角和凹部的平滑外形,例如外形为椭圆的、其短轴与上述横截面的旋转对称轴成直线的形状。可以是扁平球体的形状(通过确定经过球体的中心的轴,并减小球体在上述轴线方向的尺寸获得的形状)。

[0087] 尽管本发明提供的上述生产预制坯的方法适合于生产预制坯 I 和预制坯 II,但预制坯 I 或预制坯 II 的生产方法不应该限制为上述方法。例如,将澄清并均化的熔融玻璃浇铸到模内,然后将成形的玻璃材料退火以除去它的应变,并通过切割或分割法等分成预定尺寸,通过抛光使每个分离产品的表面光滑,由此可以获得各自具有预定重量的预制坯。此外,预制坯 II 的表面用含碳膜涂覆。

[0088] (生产光学元件的方法)

[0089] 本发明的光学元件具有由本发明的光学玻璃形成的特征。该光学元件的具体实例包括透镜,例如非球面透镜、球面透镜、平凸透镜、平凹透镜、双凸透镜、双凹透镜、凸月形透镜、凹月形透镜等,微透镜,透镜阵列,具有衍射光栅的透镜,棱镜,具有透镜作用的棱镜等等。根据需要,光学元件的表面可以涂有抗反射薄膜,对波长具有选择性的部分反射薄膜,或类似薄膜。

[0090] 根据本发明的光学元件,能提供表面不会雾化和变暗的优质光学元件,并通过精密压模特别可提供具有高折射率、低色散性能并具有极佳表面状态的光学元件。

[0091] 本发明提供的光学元件的生产方法包括两种实施方案。

[0092] 第一种实施方案(在下文中称为“光学元件生产方法 I”)是一种光学元件的生产方法,包括加热玻璃形成的精密压模预制坯并用压模精密压模该预制坯,其中使用上述预制坯 I 或 II。在光学元件生产方法 I 中,构成预制坯的玻璃基本上不含 Li,因此可以防止玻璃外部的碳和玻璃内部的 Li 离子之间通过反应而在玻璃表面形成雾化或变暗,并可通过精密压模生产具有极佳表面状态的光学元件。特别地,即使在预制坯表面存在含碳膜时,也不会形成导致雾化或变暗的碳酸盐,因此在精密压模时从压模中的脱模性能可通过涂覆含碳膜而改善,并在其压模过程中可提高玻璃的延展性。

[0093] 精密压模和提供给精密压模的预制坯的加热优选在非氧化气体的气氛,例如氮气或氮气和氢气的混合气体中进行,以防止压模的模压表面或上述模压表面上的脱模膜被氧化。在非氧化气氛中,涂覆预制坯的含碳膜没有被氧化,仍保留在精密压模产品的表面上。上述膜在最后除去。为了相对容易地并完全地除去含碳膜,精密压模产品可在氧化性气氛,例如环境气氛中被加热。根据本发明,构成精密压模产品的玻璃基本上不含Li,因此没有含碳膜中的碳或环境气氛中的二氧化碳与玻璃中的Li离子起反应而在玻璃表面形成碳酸盐的情况,因此可除去含碳膜而防止产生雾化和变暗。

[0094] 通过氧化除去含碳膜是在不会使精密压模产品受热产生变形的温度或以下进行的。特别地,优选在低于该玻璃的转变温度的温度范围内进行。

[0095] 第二种实施方案(在下文中称为“光学元件生产方法2”)是一种光学元件的生产方法,包括加热玻璃形成的精密压模预制坯、并用压模精密压模该预制坯以生产精密压模产品的步骤,其中上述玻璃基本上不含Li;上述预制坯、精密压模产品或两者都在含碳化合物的气氛中进行热处理;上述热处理的温度高于比上述玻璃的玻璃化转变温度(T_g)低50℃的温度。

[0096] 光学元件生产方法2主要是一种当热处理预制坯和精密压模产品时,防止通过存在于气氛中的碳在玻璃表面上形成雾化和变暗的方法。

[0097] 特别地,当在含碳化合物例如二氧化碳的气氛中退火精密压模产品以除去应变时,或当在含碳化合物的气氛中加热预制坯以在预制坯表面形成含碳膜时,如果退火或成膜的处理温度高于比玻璃化转变温度(T_g)低50℃的温度(如果处理温度高于(T_g-50℃)),则在含Li的玻璃表面上形成碳酸盐从而会导致雾化或变暗。可考虑降低热处理温度以便抑制碳酸盐的形成。然而,热处理需要的时间和热处理温度大致具有由下列表达式(3)(其中A和B表示常数)表示的关系,因此如果热处理温度降低,热处理需要的时间将会显著增加,从而难以进行实际的热处理。

[0098] 热处理需要的时间 = $B \times \exp(-A/\text{热处理温度}) \dots (3)$

[0099] 但根据本发明,玻璃中的Li是另一种形成碳酸盐的原因,Li被控制或除去,由此当热处理进行适合于实际的时间时,可防止玻璃表面上的雾化或变暗。在光学元件生产方法2中,使用的预制坯优选为上述预制坯I或II。

[0100] 在精密压模过程中,使用模压表面经高度精确加工以具有预定形状的压模,可以在该模压表面上形成脱模膜来防止在压制过程中玻璃在其上粘附。脱模膜包括含碳膜、氮化物膜和贵金属膜,含碳膜优选包括氢化碳膜、碳膜等。在精密压模过程中,在一对相对的、模压表面形状经过精确加工的上和下压模部件之间提供预制坯,然后,压模和预制坯一同加热,使温度提高到使光学玻璃具有 10^5 - 10^9 dPa·s的粘度以软化预制坯,压模预制坯,由此压模模压表面的形状可转印到预制坯上。

[0101] 或者,将被预热至使玻璃具有 10^4 - 10^8 dPa·s粘度的温度的玻璃预制坯提供在一对相对的、模压表面形状经过精确加工的上和下压模部件之间,压模预制坯,由此压模模压表面的形状可转印到预制坯上。

[0102] 作为模制过程中的气氛,为保护模压表面上提供的脱模膜和预制坯表面,优选使用非氧化气氛。非氧化气氛可从惰性气体例如氩气、氮气等,还原性气体例如氢气或惰性气体和还原性气体的混合物中选择,优选使用氮气或少量氢气和氮气的混合物。可通过考虑

光学玻璃的粘度等来根据需要确定压制的压力和时间,例如压制可在大约 5-15MPa 的压力下进行 10-300 秒的压制时间。取决于压模产品的形状和尺寸,压制条件例如压制时间、压制压力等可根据需要在已知范围内确定。

[0103] 其后,冷却压模和玻璃压模产品,优选当温度达到应变点或以下时,分离压模部件并取出玻璃压模产品。为使光学性质同预先确定的值精确吻合,在冷却过程中,退火条件例如退火速率等可以根据需要进行调整。

[0104] 实施例

[0105] 下文中参考实施例对本发明进行更具体地说明。本发明不限于这些实施例。

[0106] 通过下列方法测量光学玻璃的性能。

[0107] (1) 折射率 (nd) 和阿贝数 (ν_d)

[0108] 根据日本光学玻璃工业协会标准 (Japan Optical Glass Industrial Society Standard) 的折射率测量方法,测量通过保持在其玻璃化转变温度 (T_g) 和其流挂温度 (T_s) 之间的温度下、并以 30°C / 小时的温降速率降低温度而获得的光学玻璃的折射率 (nd) 和阿贝数 (ν_d) (使用 Shimadzu Device Corporation 提供的“GMR-1”)。

[0109] (2) 玻璃化转变温度 (T_g) 和流挂温度 (T_s)

[0110] 在 98mN 的载荷下以 4°C / 分钟的升温速度用 Rigaku Corporation 提供的热机械分析仪“TMA8510”测量样品。

[0111] 实施例 1-51

[0112] 称量作为原料的氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等为玻璃引入组分,例如 H_3BO_3 、 La_2O_3 、 ZnO 、 $ZnCO_3$ 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 等,以获得如表 1 和 2 所示的、具有 250-300g 的预定重量的组成,并充分混合以获得预备批料,将批料放入铂坩锅中,并在保持 1200-1450°C 的电炉中于空气中搅拌 2-4 小时熔化。在熔化之后,熔融玻璃被浇铸到由碳制成的 40×70×15mm 的压模中并冷却至其玻璃化转变温度。其后立即将玻璃放入退火炉中并在玻璃化转变温度范围内退火大约 1 小时。然后将玻璃在炉中冷却至室温,得到光学玻璃。透过显微镜,在如此获得的光学玻璃中没有可观察到的晶体沉淀。

[0113] 表 3 和 4 显示按上述方法获得的光学玻璃的性能。

[0114] 然后,在碳存在于玻璃外部的情况下,将玻璃温度提高到与压模温度大致对应的温度,由此在精密压模过程中形成了一种环境,并测试玻璃在其表面上的变化。在这项测试中,首先制备具有自由面并具有与上述玻璃相对应的玻璃组成的 51 个样品,并将该样品与在受热的情况下通过分解产生二氧化碳的化合物一起放入不锈钢容器中。在这种状态下,样品被加热至比玻璃化转变温度低 10°C 的温度,保持 3 小时,然后冷却至室温并从不锈钢容器中取出。通过肉眼观察样品的表面,并通过光学显微镜放大和观察。结果,在任何一个样品中都没有发现雾化,当通过光学显微镜放大和观察时,样品显示了光滑的表面。

[0115] 对比例 1

[0116] 按照与实施例 1-51 中相同的方法制备表 2 所示的具有含 Li_2O 的玻璃组成的光学玻璃。表 4 显示该光学玻璃的性能。

[0117] 然后,制备具有与上述玻璃相对应的玻璃组成的样品,按照与实施例 1-51 相同的方法测试样品在玻璃表面上的变化。结果,当肉眼观察样品时发现雾化,当通过光学显微镜放大和观察样品时,发现颗粒产物遍及样品的表面。

[0118]

表1

Ex.	玻璃组成 (摩尔%)													总量
	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO	Li ₂ O	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La+Gd	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃	Nb ₂ O ₅	BaO	GeO ₂	
1	35.94	3.13	34.38	0.00	11.72	5.47	17.19	4.69	3.13	1.56	0.00	0.00	0.00	100.00
2	34.35	6.11	38.17	0.00	11.45	3.82	15.27	3.05	3.05	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
3	31.34	5.97	41.79	0.00	11.19	3.73	14.93	2.99	2.99	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
4	42.62	3.28	26.23	0.00	12.30	5.74	18.03	3.28	3.28	3.28	0.00	0.00	0.00	100.00
5	39.52	3.23	29.03	0.00	12.50	6.05	18.55	3.23	3.23	3.23	0.00	0.00	0.00	100.00
6	40.98	3.28	26.23	0.00	13.11	6.56	19.67	3.28	3.28	3.28	0.00	0.00	0.00	100.00
7	41.15	3.29	26.34	0.00	13.58	7.00	20.58	2.47	2.88	3.29	0.00	0.00	0.00	100.00
8	37.50	0.00	35.94	0.00	11.72	3.91	15.63	3.13	3.13	4.69	0.00	0.00	0.00	100.00
9	36.72	0.00	35.94	0.00	12.50	3.91	16.41	3.59	3.13	4.22	0.00	0.00	0.00	100.00
10	37.94	0.00	33.99	0.00	13.04	3.95	17.00	3.16	3.16	4.74	0.00	0.00	0.00	100.00
11	37.80	0.00	34.65	0.00	11.81	4.72	16.54	3.15	3.15	4.72	0.00	0.00	0.00	100.00
12	37.80	0.00	34.65	0.00	10.24	6.30	16.54	3.15	3.15	4.72	0.00	0.00	0.00	100.00
13	38.40	0.00	35.20	0.00	12.00	4.80	16.80	1.60	4.80	3.20	0.00	0.00	0.00	100.00
14	37.13	0.00	33.90	0.00	11.56	4.62	16.18	5.08	0.77	6.93	0.00	0.00	0.00	100.00
15	37.80	0.00	31.50	0.00	11.81	4.72	16.54	3.15	3.15	4.72	0.00	3.15	0.00	100.00
16	38.10	0.00	34.92	0.00	12.70	4.76	17.46	5.19	3.17	4.76	0.00	0.00	0.00	100.00
17	38.10	0.00	36.51	0.00	11.51	4.37	15.87	3.17	3.17	1.59	1.59	0.00	0.00	100.00
18	40.00	0.00	32.00	0.00	12.00	4.80	16.80	4.00	1.60	4.00	1.60	0.00	0.00	100.00
19	33.69	4.62	33.85	0.00	12.00	5.08	17.08	3.08	3.08	4.62	0.00	0.00	0.00	100.00
20	32.48	4.54	36.49	0.00	11.36	4.54	15.90	3.03	3.03	4.54	0.00	0.00	0.00	100.00
21	29.15	7.38	37.64	0.00	11.07	4.43	15.90	3.69	2.95	3.69	0.00	0.00	0.00	100.00
22	33.85	4.62	33.85	0.00	12.00	4.92	16.92	3.08	3.08	4.62	0.00	0.00	0.00	100.00
23	37.06	3.17	30.16	0.00	12.82	5.67	18.49	3.17	3.17	4.76	0.00	0.00	0.00	100.00
24	33.11	3.03	38.64	0.00	11.10	4.28	15.38	3.03	3.03	3.79	0.00	0.00	0.00	100.00
25	36.95	3.14	30.82	0.00	12.11	5.03	17.14	3.14	3.14	5.66	0.00	0.00	0.00	100.00

(注释) Ex. = 实施例, La + Gd 表示La₂O₃和Gd₂O₃的总量。

[0119]

表 2

Ex.	玻璃组成 (摩尔%)													总量
	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	Li ₂ O	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La + Gd	ZrO ₂	Tb ₂ O ₃	WO ₃	Nb ₂ O ₅	BaO	GeO ₂	
26	32.93	6.10	33.54	0.00	11.74	4.88	16.62	3.05	3.20	4.57	0.00	0.00	0.00	100.00
27	34.83	6.19	30.34	0.00	11.92	4.95	16.87	3.10	3.10	5.57	0.00	0.00	0.00	100.00
28	35.77	4.67	31.10	0.00	11.82	4.82	16.64	3.11	3.11	5.60	0.00	0.00	0.00	100.00
29	36.95	3.14	31.60	0.00	12.11	5.03	17.14	3.14	3.14	4.87	0.00	0.00	0.00	100.00
30	36.41	3.92	31.17	0.00	12.06	5.01	17.07	3.13	3.13	5.17	0.00	0.00	0.00	100.00
31	35.88	4.68	30.89	0.00	12.01	4.99	17.00	3.12	3.12	5.30	0.00	0.00	0.00	100.00
32	35.35	5.44	30.46	0.00	11.97	4.97	16.94	3.89	3.11	4.82	0.00	0.00	0.00	100.00
33	35.49	5.46	30.58	0.00	12.01	4.99	17.00	3.12	3.51	4.84	0.00	0.00	0.00	100.00
34	34.25	5.38	32.41	0.00	11.60	4.69	16.28	3.84	3.07	4.76	0.00	0.00	0.00	100.00
35	35.88	4.68	30.97	0.00	12.01	4.99	17.00	4.29	3.12	4.06	0.00	0.00	0.00	100.00
36	36.19	4.30	31.06	0.00	12.05	5.01	17.06	3.76	3.25	4.38	0.00	0.00	0.00	100.00
37	36.09	4.29	30.98	0.00	12.02	4.99	17.01	3.82	2.97	4.84	0.00	0.00	0.00	100.00
38	32.27	5.52	29.76	0.00	11.69	4.86	16.55	3.80	3.04	4.71	0.00	0.00	4.56	100.00
39	31.52	10.89	24.90	0.00	13.23	7.00	20.23	3.89	3.89	4.67	0.00	0.00	0.00	100.00
40	31.03	10.73	26.05	0.00	18.39	0.00	18.39	5.36	3.83	4.60	0.00	0.00	0.00	100.00
41	31.03	10.73	26.05	0.00	15.33	3.07	18.39	6.13	3.83	3.83	0.00	0.00	0.00	100.00
42	38.46	4.86	22.67	0.00	19.43	0.00	19.43	4.86	4.05	5.67	0.00	0.00	0.00	100.00
43	30.59	9.41	25.10	0.00	11.37	11.37	22.75	3.92	3.53	4.71	0.00	0.00	0.00	100.00
44	28.57	9.27	29.34	0.00	11.20	11.20	22.39	3.86	3.47	3.09	0.00	0.00	0.00	100.00
45	33.43	7.79	27.28	0.00	14.81	3.98	18.79	4.68	4.60	3.43	0.00	0.00	0.00	100.00
46	34.18	6.36	28.14	0.00	14.63	4.05	18.68	4.45	4.69	3.50	0.00	0.00	0.00	100.00
47	36.13	4.03	28.55	0.00	14.35	4.11	18.46	4.52	4.76	3.55	0.00	0.00	0.00	100.00
48	36.54	6.43	24.10	0.00	16.06	3.21	19.27	4.82	4.82	4.02	0.00	0.00	0.00	100.00
49	42.26	1.67	21.76	0.00	16.74	3.35	20.09	5.02	5.02	4.18	0.00	0.00	0.00	100.00
50	31.83	7.80	28.08	0.00	14.82	5.46	20.28	4.68	3.90	3.43	0.00	0.00	0.00	100.00
51	31.61	7.84	27.45	0.00	14.12	6.27	20.39	4.71	4.86	3.14	0.00	0.00	0.00	100.00
CEx.1	34.65	9.45	29.92	3.94	11.80	3.94	15.74	3.15	3.15	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00

(注释) Ex. = 实施例, CEx. = 对比例, La + Gd 表示 La₂O₃ 和 Gd₂O₃ 的总量。

[0120] 表 3
[0121]

实施例	折射率 (nd)	阿贝数 (γ d)	玻璃化转变温度 T _g (℃)	流挂温度 T _s (℃)
1	1.8313	42.1	587	629
2	1.8098	436	579	623
3	1.8172	42.9	570	615
4	1.8177	42.6	604	645
5	1.8281	419	596	640
6	1.8281	42.3	603	646
7	1.8266	42.6	602	646
8	1.8365	40.1	577	618
9	1.8424	40.1	578	617
10	1.8413	40.1	581	622
11	1.8395	40.1	579	620
12	1.8383	402	581	622
13	1.8398	404	582	623
14	1.8373	40.0	576	617
15	1.8360	404	581	622
16	1.8377	40.3	579	620
17	1.8393	40.2	578	620
18	1.8371	40.2	581	623
19	1.8412	40.1	588	631
20	1.8392	40.0	581	623
21	1.8401	40.2	583	627
22	1.8399	40.2	590	630
23	1.8412	40.6	595	636
24	1.8365	403	578	621
25	1.8392	40.0	590	635
26	1.8385	40.1	589	633
27	1.8353	40.1	594	637
28	1.8355	40.1	592	635
29	1.8361	405	589	632
30	1.8363	404	590	633
31	1.8358	40.3	593	637
32	1.8372	40.5	594	637
33	1.8359	40.4	594	638
34	1.8364	40.2	590	635
35	1.8350	40.9	594	637
36	1.8357	40.6	594	637
37	1.8356	40.5	592	635
38	1.8380	40.0	598	642

[0122] 表 4

[0123]

实施例	折射率 (nd)	阿贝数 (γ d)	玻璃化转变温度 T _g (℃)	流挂温度 T _s (℃)
39	1.8500	40.2	619	667
40	1.8526	40.0	607	652
41	1.8511	40.4	609	657
42	1.8503	40.1	610	655
43	1.8631	40.1	625	673
44	1.8638	40.5	622	666
45	1.8515	40.2	608	655

46	1.8517	40.2	604	650
47	1.8517	40.1	602	647
48	1.8511	40.2	609	655
49	1.8516	40.4	614	657
50	1.8581	40.3	608	654
51	1.8624	40.1	612	661
CEx. 1	1.7981	44.7	556	602

[0124] CEx. = 对比例

[0125] 实施例 52

[0126] 以下述方法由实施例 1-51 的玻璃制备预制坯。

[0127] 首先,使在电炉中保持在 1050-1450℃的熔融玻璃(对应于 4-0.5dPa·s 的玻璃粘度)从温度调节到 1050℃(对应于 4dPa·s 的玻璃粘度)的铂合金形成的管中以恒定速率连续地流下,用玻璃预制坯成型模接收熔融玻璃流的前端,在熔融玻璃料滴具有预定的与上述前端隔开的部分从而分离熔融玻璃料滴时,使成型模以远大于熔融玻璃流的流下速度的速度向下移动。当使熔融玻璃落下时,其具有 7dPa·s 的玻璃粘度。

[0128] 当通过在上述成型模上/从成型模上部对其施加气压而使分离的熔融玻璃料滴流动时,该分离的熔融玻璃料滴成形为玻璃预制坯,并退火该玻璃预制坯。玻璃预制坯的重量确定在 0.01-5g 的范围内,在所有情况下熔融玻璃料滴的重量与预制坯的重量一致。而且,以上述方法获得的玻璃预制坯具有在 ±1% 之内的重量精确度。

[0129] 每个如此制备的玻璃预制坯的全部表面由对应的熔融玻璃固化而形成,并且为自由面。此外,在玻璃表面上和玻璃内部没有发现条纹、失透、破裂、气泡等。

[0130] 实施例 53

[0131] 如图 1 所示,在实施例 52 中制备的每个玻璃预制坯被分别放在 SiC 形成的、且每个都提供有含碳膜(类金刚石碳膜)的模压表面的上压模部件 1 和下压模部件 2 之间,然后向石英管 11 中引入氮气氛,加热器 12 以电能加热石英管 11 的内部。压模内部的温度被调节到使要被模制的玻璃预制坯 4 具有大约 10^5 - 10^9 dPa·s 粘度的温度,在保持这个温度时,使挤压杆 13 向下移动来从上面压制上压模部件 1,由此使需要模制的玻璃预制坯 4 在压模内被压制。压制在 5-15MPa 下进行 10-300 秒的压制时间。压制之后,除去压制压力,当通过非球面压模获得的玻璃压模产品与上压模部件 1 和下压模部件 2 保持接触时,将其逐渐冷却至其玻璃化转变温度,然后,迅速冷却玻璃压模产品,并从压模中取出非球面玻璃压模产品。在图 1 中,标记数字 3 表示套管部件,数字 10 表示支撑底座,数字 9 表示撑杆以及数字 14 表示热电偶。

[0132] 将上述方法获得的精密压模产品在 560℃的气氛下退火 3 小时,得到非球面透镜。当肉眼观察获得的透镜表面时,在表面上没有发现雾化,当通过光学显微镜放大并观察时,发现表面是光滑的。每个上述透镜的折射率(nd)和阿贝数(γ d)与构成相应玻璃预制坯的相应光学玻璃的值一致。

[0133] 尽管在本实施例中制备非球面透镜,但例如球面透镜、微透镜、透镜阵列、衍射光栅、具有衍射光栅的透镜、棱镜、具有透镜作用的棱镜等的各种光学元件可根据需要通过选择压模的形状和尺寸来生产。可以在这些各种光学元件的每个表面上形成例如抗反射膜等的光学多层膜。

[0134] 对比例 2

[0135] 在如上述实施例 52 的相同条件下,根据如上述实施例 52 同样的步骤,由如在对比例 1 中使用的相同玻璃制备球面透镜。当肉眼观察获得透镜的表面时发现雾化,当通过光学显微镜放大和观察表面时,发现颗粒产物遍及表面。

[0136] 工业实用性

[0137] 本发明的光学玻璃是一种没有由例如雾化、变暗等的表面改变层所引起的产品质量下降的精密压模用光学玻璃,并适合用于通过精密压模预制坯生产品质优良的光学元件。

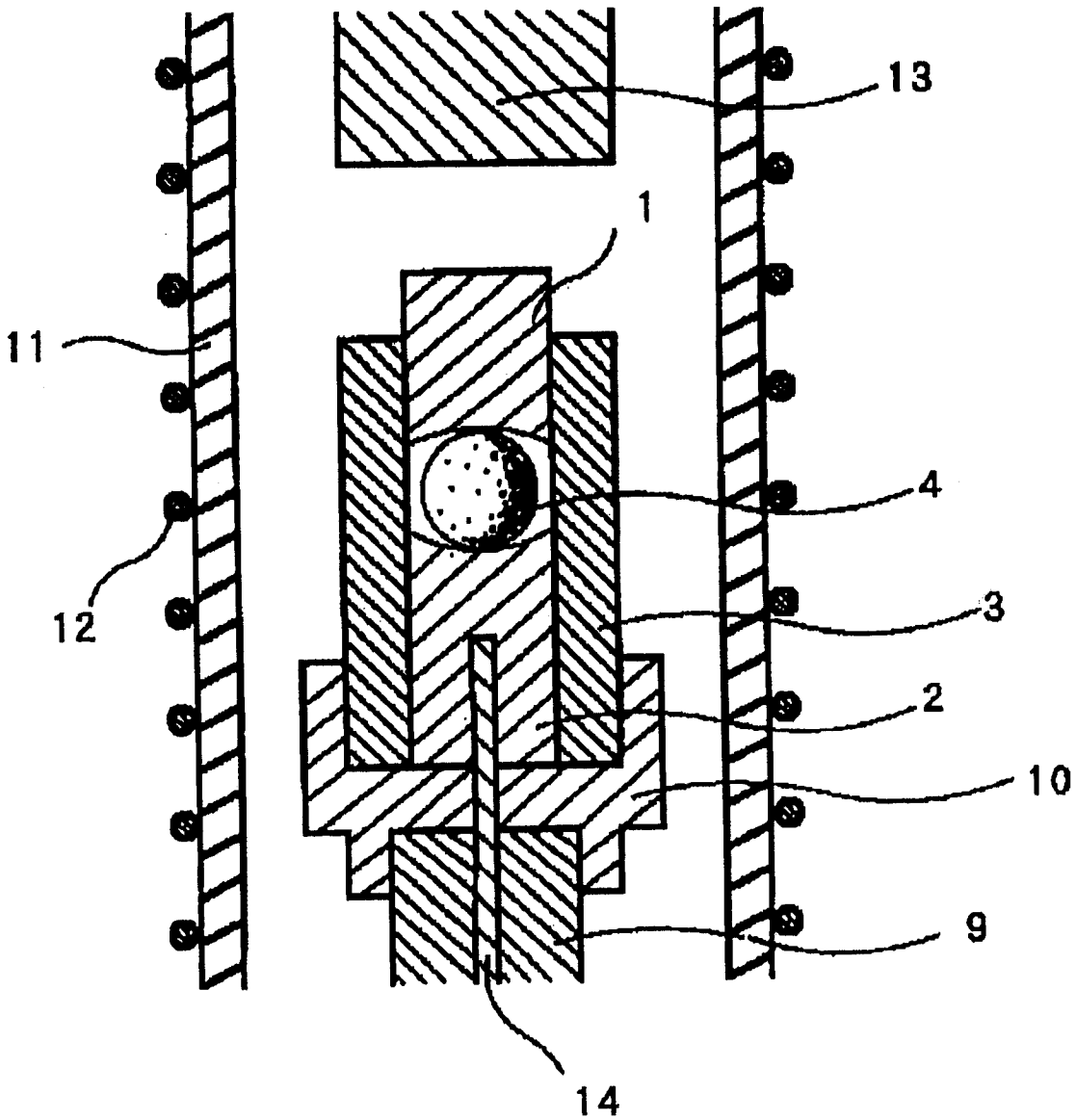


图 1