

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 2 日(02.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/102068 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/062 (2006.01) C03C 3/097 (2006.01)
C03C 3/076 (2006.01) G02B 1/00 (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050242
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 10 日(10.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-013527 2011 年 1 月 26 日(26.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 Shiga (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 史雄 (SATO, Fumio) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府

大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F N ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OPTICAL GLASS

(54) 発明の名称: 光学ガラス

(57) Abstract: Provided is an optical glass having desired optical characteristics, exceptional resistance to devitrification, and exceptional productivity. The optical glass is characterized in comprising a SiO₂-Nb₂O₅-TiO₂-based glass having a refractive index (nd) of 1.75 to 1.95 and an Abbe number (vd) of 15 to 35, the working temperature range (ΔT; the temperature at 100.5 poise less the liquid-phase temperature) being 20°C or higher. The glass composition preferably contains 15 to 45% of SiO₂, 15 to 40% (not including 40%) of Nb₂O₅, and 1 to 30% of TiO₂, expressed in terms of percentage by weight.

(57) 要約: 所望の光学特性を有し、かつ、耐失透性に優れ量産性に優れた光学ガラスを提供する。屈折率 (nd) が 1.75~1.95、アッベ数 (vd) が 15~35 の SiO₂-Nb₂O₅-TiO₂系ガラスからなり、作業温度範囲 (ΔT) = (100.5 ポイズでの温度-液相温度) が 20°C 以上であることを特徴とする光学ガラス。ガラス組成として、質量%で、SiO₂ 15~45%、Nb₂O₅ 15~40% (ただし、40%を含まない)、TiO₂ 1~30%を含有することが好ましい。



WO 2012/102068 A1

明 細 書

発明の名称：光学ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、特にデジタルカメラやビデオカメラの光学レンズや光通信用レンズとして好適な光学ガラスに関する。

背景技術

[0002] 近年、デジタルカメラやビデオカメラの高性能化、具体的には、小型化、高倍率化、高精細化等がますます進んでいる。このような高性能化を達成するため、デジタルカメラやビデオカメラに使用される光学レンズ用ガラスには、高屈折率、高分散および異常分散等の特性が要求されることが多くなっている。

[0003] 当該特性を満たすガラスとして、例えば、屈折率（ n_d ）が1.78以上、アッペ数（ ν_d ）が30以下の $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラスが提案されている（例えば、特許文献1参照）。このガラスは、高屈折率、高耐侯性等の特性を利用して光通信用レンズに使用することもできる。

[0004] デジタルカメラやビデオカメラ等に使用される光学レンズの作製方法として、一旦、熔融ガラスをインゴットに成形し、これから適当な大きさに切り出した硝材を研磨した後、モールドプレスする方法や、熔融ガラスをノズル先端から滴下して液滴状にする、いわゆる液滴成形により成形した硝材を研磨した後、あるいは研磨せずにモールドプレスする方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-179538号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラスは失透性が強いため、その量産性に劣る傾向がある。特に、液滴成形での硝材の作製が困難であるという問題があっ

た。

[0007] 以上の課題に鑑み、本発明は、所望の光学特性を有し、かつ、耐失透性に優れ量産性に優れた光学ガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る第1の光学ガラスは、屈折率 (n_d) が $1.75 \sim 1.95$ 、アッペ数 (ν_d) が $15 \sim 35$ の $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ 系ガラスからなり、作業温度範囲 (ΔT) = ($10^{0.5}$ ポイズでの温度－液相温度) が 20°C 以上であることを特徴とする。

[0009] 本発明者の調査の結果、 $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラスにおいて失透が発生する主な原因は、屈折率および分散を高めるための成分である Nb_2O_5 が多量に含有されていることにあることを突き止めた。そこで、 $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラスの Nb_2O_5 の一部を TiO_2 で置換した $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ 系ガラスであれば、屈折率および分散をあまり低下させずに失透を抑制できることがわかった。また、耐候性を向上させることが可能となり、製造工程や製品使用中に、物性の劣化や表面の変質が生じにくくなる。

[0010] なお、例えば液滴成形により硝材を作製する場合は、熔融ガラスをノズル先端から滴下させることから、ある程度の粘度が必要となる。すなわち、低粘度で熔融ガラスを滴下すると、熔融ガラスが連続流となり液滴を形成できなくなるため、液滴形成を行うためには、例えば $10^{0.5}$ ポイズ程度以上のガラス粘度が必要となる。ところが、従来の $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ 系ガラスは $10^{0.5}$ ポイズ程度以上の高粘度で失透しやすいという問題があった。一方、本発明の光学ガラスは、作業温度範囲が 20°C 以上であることにより、特に液滴成形を好適に行うことができるという効果を奏する。

[0011] なお、本発明において、「 $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ 系ガラス」とは、 SiO_2 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 を必須成分として含有するガラスをいう。

[0012] 第二に、本発明の第1の光学ガラスは、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 $15 \sim 45\%$ 、 Nb_2O_5 $15 \sim 40\%$ (ただし、 40% を含まない)、 TiO_2 $1 \sim 30\%$ を含有することが好ましい。

[0013] 第三に、本発明の第1の光学ガラスは、さらに、ガラス組成として、質量%で、 Li_2O 0～15%および Na_2O 0～20%を含有することが好ましい。

[0014] 第四に、本発明の第1の光学ガラスは、さらに、ガラス組成として、質量%で、 K_2O 0～2%、 R_2O 0～20%（ただし、20%は含まない）（ $\text{R}=\text{Li}$ 、 Na 、 K ）および $\text{R}'\text{O}$ 0～2%（ $\text{R}'=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba ）を含有し、 PbO 、 As_2O_3 、 CsO 、 GeO_2 および Bi_2O_3 を実質的に含有しないことが好ましい。

[0015] 本発明に係る第2の光学ガラスは、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 15～45%、 Nb_2O_5 15～40%（ただし、40%は含まない）、 TiO_2 1～30%、 Li_2O 0～15%、 Na_2O 0～20%、 K_2O 0～2%、 R_2O 0～20%（ただし、20%は含まない）（ $\text{R}=\text{Li}$ 、 Na 、 K ）および $\text{R}'\text{O}$ 0～2%（ $\text{R}'=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba ）を含有し、 PbO 、 As_2O_3 、 CsO 、 GeO_2 および Bi_2O_3 を実質的に含有しないことを特徴とする。

[0016] 第六に、本発明の光学ガラスは、モールドプレス成形用であることが好ましい。

[0017] 第七に、本発明の光学ガラスは、光通信用レンズに使用されることが好ましい。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の光学ガラスは、屈折率（ n_d ）が1.75～1.95、アッペ数（ ν_d ）が15～35の SiO_2 - Nb_2O_5 - TiO_2 系ガラスからなり、作業温度範囲（ ΔT ）＝（10^{0.5}ポイズでの温度－液相温度）が20℃以上であることを特徴とする。本発明において、各種特性を上記の通り限定した理由を以下に示す。

[0019] 例えば、光学ガラスをレンズとして使用する場合、屈折率を高めるほどレンズを薄くすることが可能となり、光学デバイスを小型化するうえで有利となる。したがって、本発明の光学ガラスの屈折率は1.75以上、1.76

5以上、1.775以上、1.785以上、特に1.80以上であることが好ましい。一方、ガラスの屈折率を向上させるためには、 Nb_2O_5 等のガラスを不安定にさせる成分を多く添加する必要があるため、ガラスの安定性を考慮して屈折率の上限を規定する必要がある。具体的には、本発明の光学ガラスの屈折率は1.95以下、特に1.90以下であることが好ましい。

[0020] 本発明の光学ガラスのアッベ数は、高分散特性を達成するため、35以下、30以下、26以下、特に24以下であることが好ましい。なお、アッベ数は低いほど、光学設計上における他のレンズとの組み合わせでの色収差の低減に有利となるため好ましいが、屈折率が低下したり、ガラスが不安定になる傾向がある。そのため、本発明の光学ガラスのアッベ数は20以上、21以上、特に22以上であることが好ましい。

[0021] 作業温度範囲が20℃以上、30℃以上、特に40℃以上であれば、プリフォームガラスを歩留まり良く製造することができる。作業温度範囲は大きい程よく、上限は特に限定されないが、現実的には300℃以下、特に200℃以下である。なお10⁻⁵ポイズに相当する温度は、液滴成形法における成形温度に該当する。なお、液滴成形は最もガラスが失透しやすい成形方法の一つとして知られていることから、10⁻⁵ポイズでの温度と液相温度の差 ΔT が20℃以上であれば、液滴成形法を含むほぼすべての成形方法において、失透を生じることなく成形することが可能となると考えられる。

[0022] 上記特性すべてを満足するガラスであれば、 SiO_2 - Nb_2O_5 - TiO_2 系ガラスの組成は特に限定されない。なお、上記特性を有する SiO_2 - Nb_2O_5 - TiO_2 系ガラスを得るためには、下記の点を考慮して適切な組成を選択すればよい。

[0023] SiO_2 - Nb_2O_5 - TiO_2 系ガラスにおいて屈折率を高め、アッベ数を小さくするためには、 Nb_2O_5 や TiO_2 の含有量を多くすればよい。またこれらの成分以外にも、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 WO_3 等を添加すれば屈折率を高め、アッベ数を小さくすることが可能となる。

[0024] また、作業温度範囲を大きくすることは、ガラスの失透傾向を緩和

することを意味しており、 SiO_2 — Nb_2O_5 — TiO_2 系ガラスにおいては、 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 の各成分の含有量を多くすればよい。またこれらの成分以外にも、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 WO_3 等を添加すれば作業温度範囲を大きくすることが可能である。

[0025] 具体的には、本発明の光学ガラスは、ガラス組成として、質量％で、 SiO_2 15～45％、 Nb_2O_5 15～40％（ただし、40％を含まない）、 TiO_2 1～30％を含有することが好ましい。上記組成範囲であれば、屈折率が1.75～1.95、アッペ数が15～35、作業温度範囲が20℃以上の特性を容易に達成することができる。

[0026] 組成範囲を上記のように限定した理由を以下に述べる。なお、以下のガラス組成に関する説明において、「％」は特に断りのない限り「質量％」を意味する。

[0027] SiO_2 はガラスの骨格を構成する成分であり、耐失透性を向上させ、作業温度範囲を大きくする効果を有する成分である。また、耐候性を向上させる効果もある。 SiO_2 の含有量は15～45％、20～40％、特に25～37％であることが好ましい。 SiO_2 の含有量が45％を超えると屈折率が著しく低下したり、ガラス転移点が高くなりすぎる（例えば、700℃を超える）傾向がある。一方、 SiO_2 の含有量が15％より少ないと、ガラス化が困難になる傾向がある。

[0028] Nb_2O_5 は屈折率を高める成分である。 Nb_2O_5 含有量は15～40％（ただし、40％を含まない）、20～39.5％、特に25～39％であることが好ましい。 Nb_2O_5 の含有量が40％以上であると、液相温度が上昇してガラスの安定性が低下する傾向がある。一方、 Nb_2O_5 の含有量が15％より少ないと、1.75以上の屈折率が得られにくくなる。

[0029] TiO_2 は屈折率を高める成分である。また、中間酸化物としてガラスを形成するため、耐失透性と化学的耐久性を向上させる効果もある。 TiO_2 の含有量は1～30％、5～25％、特に10～20％であることが好ましい。 TiO_2 の含有量が30％を超えると、逆に失透傾向が強くなってガラス化が

困難となる傾向がある。一方、 TiO_2 の含有量が1%より少ないと、化学的耐久性が著しく低下しやすくなる。

[0030] さらに、上記組成に加えて、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O といったアルカリ金属酸化物を添加することで、所望の屈折率、アッペ数、作業温度範囲を有するガラスを作製しやすくなる。なお、これらの成分は耐候性を悪化させやすいため、一般に、 SiO_2 – Nb_2O_5 系ガラスに添加しにくい成分であるが、 Nb_2O_5 の含有量を少なくした場合（例えば、40%未満）は、比較的多量含有させることができ、軟化点の低いガラスを設計しやすくなる。

[0031] Li_2O は分相を抑制し、ガラスの安定性を高めるための成分である。 Li_2O の含有量は0~15%、0.1~10%、特に0.5~5%であることが好ましい。 Li_2O の含有量が15%を超えると、耐候性が著しく低下したり、屈折率が低下する傾向がある。

[0032] Na_2O は、 Li_2O と同様に分相を抑制し、ガラスの安定性を高めるための成分である。 Na_2O の含有量は0~20%、0.1~18%、0.5~15%、特に1~14%である。 Na_2O の含有量が20%を超えると、耐候性が著しく低下したり、屈折率が低下する傾向がある。

[0033] K_2O は、 Li_2O や Na_2O と同様に分相を抑制し、ガラスの安定性を高めるための成分である。 K_2O の含有量は0~2%、0.1~1%、特に0.2~0.5%であることが好ましい。 K_2O の含有量が2%を超えると、耐候性が著しく低下したり、屈折率が低下する傾向がある。

[0034] なお、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の含量は0~20%、0.1~18%、0.5~15%、特に1~14%であることが好ましい。これらの成分の含量が20%を超えると、耐候性が著しく低下したり、屈折率が低下する傾向がある。

[0035] さらに、上記成分に加えて、 ZrO_2 、 WO_3 、 B_2O_3 、 ZnO 、 Ta_2O_5 を添加することができる。

[0036] ZrO_2 は屈折率を高める成分である。また、中間酸化物としてガラスを形成するため、耐失透性と化学的耐久性を向上させる効果もある。 ZrO_2 の含

有量は0～15%、0.5～10%、特に1～8%であることが好ましい。

ZrO₂の含有量が15%を超えると、逆に失透傾向が強くなってガラス化が困難となる傾向がある。

[0037] WO₃は屈折率を高める成分である。また、中間酸化物としてガラスを形成するため、耐失透性を向上させる効果もある。WO₃の含有量は0～15%、0.5～10%、特に1～8%であることが好ましい。WO₃の含有量が15%を超えると、逆に失透傾向が強くなってガラス化が困難となる傾向がある。また、紫外域透過率が低下したり、プレス金型との親和性が増大し、モールドプレス成形した場合に金型と融着しやすくなる傾向がある。

[0038] B₂O₃はガラスの骨格成分であり、耐失透性を向上させる効果がある。また、アッベ数を高めたり、軟化点を低下させる効果も有する。さらに、モールドプレス成形した場合において、金型との融着抑制にも効果がある。B₂O₃の含有量は0～30%、1～20%、特に5～15%であることが好ましい。B₂O₃の含有量が30%を超えると、ガラスの化学的耐久性が低下し、耐候性が著しく悪化する傾向がある。

[0039] ZnOは屈折率および化学的耐久性を高め、軟化点を低下させる成分である。ZnOの含有量は0～20%、0.5～15%、特に1～10%であることが好ましい。ZnOの含有量が20%を超えると、逆に失透傾向が強くなってガラス化が困難となる傾向がある。

[0040] Ta₂O₅は、屈折率、化学的耐久性、耐失透性を高める効果がある。Ta₂O₅の含有量は0～20%、0.5～15%、特に1～10%であることが好ましい。Ta₂O₅の含有量が20%を超えると、逆に失透傾向が強くなってガラス化が困難となる傾向がある。また、コストが高くなる傾向がある。

[0041] また上記以外にも、種々の成分を添加することが可能である。例えば、清澄剤および消色剤としてSb₂O₃を添加することができる。なおガラスに対する過度の着色を避けるために、Sb₂O₃の含有量は1%以下であることが好ましい。

[0042] MgO、CaO、SrO、BaOといったアルカリ土類金属酸化物は、耐

候性の低下や液相温度の上昇が著しいため、その含有量は2%以下、特に1%以下であることが好ましく、含有しないことがさらに好ましい。

[0043] PbO 、 CsO 、 As_2O_3 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 は、環境への負荷が大きく、ガラスへの着色が懸念されるため、実質的に含有されていない（具体的には、各々の含有量が0.1質量%未満）ことが好ましい。

[0044] なお、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 等は、コストが高くなりやすくなるため、含有しないことが好ましい。

[0045] なお、既述の特性以外に、本発明の光学ガラスは低ガラス転移点を満たすことが好ましい。それにより、モールドプレス成形時の金型との融着を抑制でき、量産性を向上させることができる。また、ガラス転移点が低いほど、モールドプレス成形時にガラス成分が揮発しにくくなり、成形精度の低下や金型の劣化または汚染といった問題が生じにくくなる。具体的には、本発明の光学ガラスのガラス転移点は、630℃以下、特に600℃以下であることが好ましい。

[0046] 次に本発明の光学ガラスを用いてデジタルカメラやビデオカメラ等に使用される光学レンズを作製する方法を説明する。

[0047] まず所望の組成を有するように調合したガラス原料を溶融し、溶融ガラスとする。次に溶融ガラスをノズル先端から滴下して液滴状に成形（液滴成形）して硝材を得る。さらに成形した硝材を研磨した後、あるいは研磨することなくモールドプレスし、所定形状のレンズを得る。なお、液滴成形を行う代わりに、溶融ガラスをインゴットに成形し、これから適当な大きさに切り出した硝材を研磨した後、モールドプレスする方法を採用することもできる。

[0048] なお、本発明の光学ガラスから作製された光学レンズは、金属部品とアセンブリされたレンズキャップとして使用することもできる。

実施例

[0049] 以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0050] 表1～3は本発明の実施例（試料N o. 1～22）および比較例（試料N o. 23、24）を示している。

[0051] [表1]

[質量%]	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	24.4	29.6	28.1	27.1	27.8	28.0	28.4	28.2
B ₂ O ₃			1.7					
ZnO						1.9		
Li ₂ O	4.7	5.7	5.7	5.5	5.6	5.7	6.4	5.7
Na ₂ O	9.4	11.3	11.3	10.9	11.2	11.3	11.4	12.8
TiO ₂	6.5	13.9	13.8	13.3	13.6	13.8	14.0	13.9
Nb ₂ O ₅	39.0	39.5	39.4	37.9	38.9	39.3	39.9	39.4
ZrO ₂					2.9			
Ta ₂ O ₅	16.0							
WO ₃				5.3				
Sb ₂ O ₃	0.1							
nd	1.8482	1.8201	1.8206	1.8284	1.8300	1.8258	1.8219	1.8162
νd	25.1	25.4	25.4	25.1	25.3	25.3	25.5	25.7
T _g [°C]		530	519	526	538	521	522	524
成形温度Tw[°C]		1134	1098	1100	1118	1100	1086	1107
液相温度TL[°C]		1015	1002	1015	1036	1031	1031	1056
ΔT [°C]		119	96	85	82	69	55	51

[0052] [表2]

[質量%]	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	28.1	33.2	36.1	38.8	33.8	32.1	31.5	25.9
B ₂ O ₃								
ZnO								
Li ₂ O	5.7	3.5	1.7		1.7	1.7	1.7	5.2
Na ₂ O	11.3	11.1	10.9	10.7	10.8	10.5	10.8	10.4
TiO ₂	15.7	13.6	13.3	13.1	16.0	13.7	18.5	12.7
Nb ₂ O ₅	39.2	38.6	38.0	37.4	37.7	36.7	37.5	36.2
ZrO ₂						2.7		
Ta ₂ O ₅								9.6
WO ₃						2.6		
Sb ₂ O ₃					0.08	0.08	0.08	
nd	1.8337	1.8090	1.7959	1.7766	1.8201	1.8223	1.8438	1.8432
νd	24.7	25.2	24.9	24.4	23.8	24.1	22.8	24.7
T _g [°C]	532				582	576	579	544
成形温度Tw[°C]	1097				1377	1349	1283	1165
液相温度TL[°C]	1019				1071	1034	1114	1112
ΔT [°C]	78				306	315	169	53

[0053]

[表3]

[質量%]	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	34.2	27.2	30.3	26.1	27.4	25.0	25.0	32.5
B ₂ O ₃								
ZnO								
Li ₂ O	2.7	1.5	6.8	6.3	2.4	1.4	5.0	
Na ₂ O	8.8	9.5	9.3	8.5	7.7	8.9		5.0
K ₂ O							8.0	15.0
BaO							2.0	2.0
TiO ₂	16.1	14.0	14.1	12.8	14.2	13.1	8.0	15.0
Nb ₂ O ₅	38.2	39.0	39.5	36.6	39.4	31.0	50.0	30.0
ZrO ₂							2.0	
Ta ₂ O ₅		8.8		9.7	8.9	20.6		
WO ₃								0.5
Sb ₂ O ₃	0.08	0.08			0.08	0.08		
nd	1.8263	1.8720	1.8242	1.8504	1.8789	1.8793	1.8838	1.7401
νd	23.6	22.2	25.5	24.6	22.2	22.4	26.6	27.9
Tg[°C]	569	588					565	840
成形温度Tw[°C]	1325	1295			1277		1310	1256
液相温度TL[°C]	1127	1098			1185		1298	1198
ΔT[°C]	198	197			92		12	58

[0054] 各試料は次のようにして調製した。まず表に示す組成になるようにガラス原料を調合し、白金ルツボを用いて1400℃で2時間熔融した。熔融後、熔融ガラスをカーボン板上に流し出し、更にアニール後、各測定に適した試料を作製した。

[0055] 得られた試料について、屈折率（nd）、アッペ数（νd）、ガラス転移点（Tg）、液滴成形の成形温度（Tw）、液相温度（TL）、作業温度範囲（ΔT）を測定した。結果を表1～3に示す。

[0056] 屈折率は、ヘリウムランプのd線（587.6nm）に対する測定値で示した。

[0057] アッペ数はヘリウムランプのd線の屈折率と水素ランプのF線（486.1nm）、同じく水素ランプのC線（656.3nm）の屈折率の値を用い、アッペ数＝{(nd-1)/(nF-nC)}の式から算出した。

[0058] ガラス転移点は、日本工業規格R-3102およびISO7991に基づいたガラスの線膨張係数の測定法によって測定した。

[0059] 作業温度範囲は次のようにして求めた。まず白金球引上げ法により10⁻⁵ポイズに相当する温度を求め、成形温度とした。また、297～500μmの

粉末状になるようガラス試料を粉碎、分級してから白金製のボートに投入し、温度勾配を有する電気炉に24時間保持した後、空気中で放冷し、光学顕微鏡で失透の析出位置を求めることで液相温度を測定した。このようにして得られた成形温度と液相温度の差を作業温度範囲とした。

[0060] 表1～3から明らかなように、本発明の実施例であるNo. 1～22の各試料は、屈折率が1.7766～1.8793、アッペ数が22.2～25.7と所望の光学特性を有していた。また、ガラス転移点が588℃以下と低く、モールドプレス成形に好適である。さらに、作業温度範囲が51℃以上であり、作業性に優れていることがわかる。

[0061] 一方、比較例であるNo. 23の試料は作業温度範囲が12℃と小さく、作業性に劣っていた。また、No. 24の試料は屈折率が1.7401と低く、所望の範囲を満たしていなかった。また、ガラス転移点が840℃と高く、モールドプレス成形に適していなかった。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の光学ガラスは、モールドプレス成形用硝材や研磨加工用硝材として、CD、MD、DVDその他各種光ディスクシステムの光ピックアップレンズ、ビデオカメラ、デジタルカメラ、その他一般のカメラの撮影用レンズや光通信レンズ等に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 屈折率 (n_d) が $1.75 \sim 1.95$ 、アッペ数 (ν_d) が $15 \sim 35$ の $\text{SiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--TiO}_2$ 系ガラスからなり、作業温度範囲 (ΔT) = ($10^{0.5}$ ポイズでの温度－液相温度) が 20°C 以上であることを特徴とする光学ガラス。
- [請求項2] ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 $15 \sim 45\%$ 、 Nb_2O_5 $15 \sim 40\%$ (ただし、 40% を含まない) および TiO_2 $1 \sim 30\%$ を含有することを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス。
- [請求項3] さらに、ガラス組成として、質量%で、 Li_2O $0 \sim 15\%$ 、 Na_2O $0 \sim 20\%$ を含有することを特徴とする請求項2に記載の光学ガラス。
- [請求項4] さらに、ガラス組成として、質量%で、 K_2O $0 \sim 2\%$ 、 R_2O $0 \sim 20\%$ (ただし、 20% は含まない) ($\text{R} = \text{Li}$ 、 Na 、 K) および $\text{R}'\text{O}$ $0 \sim 2\%$ ($\text{R}' = \text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba) を含有し、 PbO 、 As_2O_3 、 CsO 、 GeO_2 および Bi_2O_3 を実質的に含有しないことを特徴とする請求項2または3に記載の光学ガラス。
- [請求項5] ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 $15 \sim 45\%$ 、 Nb_2O_5 $15 \sim 40\%$ (ただし、 40% は含まない)、 TiO_2 $1 \sim 30\%$ 、 Li_2O $0 \sim 15\%$ 、 Na_2O $0 \sim 20\%$ 、 K_2O $0 \sim 2\%$ 、 R_2O $0 \sim 20\%$ (ただし、 20% は含まない) ($\text{R} = \text{Li}$ 、 Na 、 K) および $\text{R}'\text{O}$ $0 \sim 2\%$ ($\text{R}' = \text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba) を含有し、 PbO 、 As_2O_3 、 CsO 、 GeO_2 および Bi_2O_3 を実質的に含有しないことを特徴とする光学ガラス。
- [請求項6] モールドプレス成形用であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光学ガラス。
- [請求項7] 光通信用レンズに使用されることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光学ガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/062(2006.01)i, C03C3/076(2006.01)i, C03C3/078(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00, G02B1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-342035 A (Minolta Co., Ltd.), 11 December 2001 (11.12.2001), claims; paragraphs [0001], [0033]; examples; table 1 (Family: none)	1-6 7
X Y	JP 2010-083703 A (Hoya Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims 1, 2, 4, 5; paragraphs [0047], [0033]; examples; tables 1, 3 to 11 (Family: none)	1-6 7
Y	JP 2003-252646 A (Minolta Co., Ltd.), 10 September 2003 (10.09.2003), claims; paragraphs [0001], [0021]; examples; table 1 (Family: none)	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2012 (05.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-161598 A (Ohara Inc.), 10 June 2004 (10.06.2004), claims; examples; paragraph [0035] & US 2003/0191008 A1 & US 2004/0220040 A1 & EP 1350770 A1 & CN 1448353 A	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050242

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1, 2, 4 and 6-8

Document 1: JP 2001-342035 A (Minolta Co., Ltd.), 11 December 2001 (11.12.2001), claims, paragraphs [0001], [0033], examples, table 1

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C3/062 (2006.01)i, C03C3/076 (2006.01)i, C03C3/078 (2006.01)i, C03C3/097 (2006.01)i, G02B1/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C1/00-14/00, G02B1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2001-342035 A (ミノルタ株式会社) 2001.12.11, 特許請求の範囲、【0001】、【0033】、実施例、表1 (ファミリーなし)	1-6 7
X Y	JP 2010-083703 A (HOYA株式会社) 2010.04.15, 請求項1、2、4、5、【0047】、【0033】、実施例、表1、表3-11 (ファミリーなし)	1-6 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

9 3 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-252646 A (ミノルタ株式会社) 2003.09.10, 特許請求の範囲、【0001】、【0021】、実施例、表1 (ファミリーなし)	7
Y	JP 2004-161598 A (株式会社オハラ) 2004.06.10, 特許請求の範囲、実施例、【0035】 & US 2003/0191008 A1 & US 2004/0220040 A1 & EP 1350770 A1 & CN 1448353 A	7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記文献1に記載されているから、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1、2、4、6－8

文献1：JP 2001-342035 A（ミノルタ株式会社）2001.12.11

特許請求の範囲、【0001】、【0033】、実施例、表1

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。