



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102040333 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 04

- (21) 申请号 200910207271. 3 *C03C 3/145* (2006. 01)
- (22) 申请日 2009. 10. 23 *C03C 3/12* (2006. 01)
- (71) 申请人 肖特公开股份有限公司 *C03B 19/02* (2006. 01)
地址 德国美因兹 *G02B 1/00* (2006. 01)
- (72) 发明人 张广军 约尔格·欣里希·费希纳
乔斯·西默
- (74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 郭国清 樊卫民
- (51) Int. Cl.
C03C 3/064 (2006. 01)
C03C 3/062 (2006. 01)
C03C 3/066 (2006. 01)
C03C 3/16 (2006. 01)
C03C 3/19 (2006. 01)
C03C 3/14 (2006. 01)
C03C 3/17 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

用于精密模塑的磺基磷酸盐光学玻璃及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及用于精密模塑的磺基磷酸盐光学玻璃及其制备方法。所述光学玻璃在 420nm 至 850nm 的波长范围内, 在 25mm 的样品厚度下具有的折射率为 $1.53 < n_d < 1.60$, 阿贝值 v_d 为 $55 < v_d < 65$, 透射率为 80 至 99%, 并且具有以 wt% 计的如下成分: P_2O_5 : 15-60; SO_3 : 5-40; B_2O_3 : 0-10; Al_2O_3 : 0-10; SiO_2 : 0-10; Na_2O : 0-25; CaO : 0-40; MgO : 0-15; SrO : 0-15; BaO : 0-15; ZnO : 0-45; Sb_2O_3 : 0-1; SnO_2 : 0-1; SO_3+ZnO : 20-80; $P_2O_5+SO_3$: 20-80, 其中 B_2O_3 和 SiO_2 的总和为至少 0.005wt%, 和该玻璃不含 Ag_2O 。

1. 一种光学玻璃,其在 420nm 至 850nm 的波长范围内,在 25mm 的样品厚度下具有的折射率为 $1.53 < n_d < 1.60$,阿贝值 v_d 为 $55 < v_d < 65$,透射率为 80 至 99%,并且具有以 wt% 计的如下成分:

P_2O_5	15-60
SO_3	5-40
B_2O_3	0-10
Al_2O_3	0-10
SiO_2	0-10
Na_2O	0-25
CaO	0-40
MgO	0-15
SrO	0-15
BaO	0-15
ZnO	0-45
Sb_2O_3	0-1
SnO_2	0-1
SO_3+ZnO	20-80
$P_2O_5+SO_3$	20-80

其中 B_2O_3 和 SiO_2 的总和为至少 0.005wt%, 和该玻璃不含 Ag_2O 。

2. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃具有的转变温度 $T_g \leq 400^\circ C$, 和优选 $T_g \leq 360^\circ C$ 。

3. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 SO_3 的量为从 5 至 30wt%。

4. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 SO_3 的量为从 8 至 $< 17wt\%$ 。

5. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 B_2O_3 的量为

为从 0 至 5wt%。

6. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 Al_2O_3 的量为从 0 至 5wt%。

7. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 SiO_2 的量为从 0 至 5wt%。

8. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 SiO_2 的量为从 0 至 2wt%。

9. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 CaO 的量为从 0 至 20wt%。

10. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 CaO 的量为从 0 至 10wt%。

11. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 MgO 的量为从 0 至 5wt%。

12. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 SrO 的量为从 0 至 5wt%。

13. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 BaO 的量为从 0 至 5wt%。

14. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 ZnO 的量为从 20 至 40wt%。

15. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 ZnO 的量为从 30 至 36.5wt%。

16. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 Na_2O 的量为从 8 至 25wt%。

17. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 Na_2O 的量为从 10 至 15wt%。

18. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃包含的 P_2O_5 的量为从 20 至 50wt%。

19. 根据前述权利要求中一项或多项所述的光学玻璃,其中该光学玻璃在 420nm 至 850nm 之间在样品厚度为 25mm 下具有的透射率为 80 至 99%。

20. 制备根据前述权利要求中一项所述的光学玻璃的方法,该方法包括如下步骤:

a. 将以 wt% 计的如下成分的批料熔融:

P_2O_5	15-60
SO_3	5-40
B_2O_3	0-20
Al_2O_3	0-10

SiO ₂	0-10
Na ₂ O	0-25
CaO	0-40
MgO	0-15
SrO	0-15
BaO	0-15
ZnO	0-45
Sb ₂ O ₃	0-1
SnO ₂	0-1
SO ₃ +ZnO	20-80
P ₂ O ₅ +SO ₃	20-80

其中 B₂O₃ 和 SiO₂ 的总和为至少 0.005wt%。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中将所述批料在氧化铝坩埚中熔融。
22. 根据权利要求 20 或 21 所述的方法,其中将所述批料在 800 至 1000℃ 的升高的温度下熔融。
23. 根据权利要求 20 至 22 中一项所述的方法,其中将所述批料在升高的温度下保持 2 至 4 小时。
24. 根据权利要求 20 至 23 中一项所述的方法,其中该方法包括如下步骤:
 - a. 将熔体倾倒入预热的钢模中。
25. 根据权利要求 20 至 24 中一项所述的方法,其中该方法包括如下步骤:
 - a. 将熔体在 250 至 350℃ 的温度下退火。
26. 包含根据权利要求 1 至 19 中一项所述的光学玻璃的光学器件。
27. 包含根据权利要求 1 至 19 中一项所述的光学玻璃的光学元件。
28. 根据权利要求 1 至 19 中一项所述的光学玻璃在如下领域中的用途:成像、投影、电信、光通信技术。

用于精密模塑的磺基磷酸盐光学玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于精密模塑的磺基磷酸盐光学玻璃。所述玻璃具有的折射率为 $1.53 < n_d < 1.60$, 阿贝值 v_d 为 $55 < v_d < 65$ 。本发明的玻璃具有改进的化学稳定性, 例如耐酸性。

背景技术

[0002] 本发明提出的光学玻璃适合于在光学组件的制造中使用。因此, 所述光学玻璃必须具有某些光学性质, 在这些光学性质中, 透射性、折射率和阿贝值是最重要的。除了其成分外, 本发明的玻璃的特征还在于它们有利的性质。

[0003] 近年来, 在光学以及光电技术的领域内出售的物品越来越倾向于小型化。这可以从最终产品变得越来越小看出来, 其通常要求最终产品的单独结构构件和组件持续不断的小型化。对于光学玻璃的制造商来说, 这种发展意味着尽管最终产品的量增加, 但未磨光的原板玻璃(rough glass) 的需要量降低。同时, 对于玻璃制造商存在着来自于再加工者方面的持续增加的成本压力, 因为伴随着由玻璃块(block glass) 或铸块玻璃(ingot glass) 制造的这些较小的组件的生产, 显著更多的废料将在所述产品的基础上成比例的产生, 并且为了加工这些小型化部件, 与较大的结构部件相比, 更高的加工成本是必须的。

[0004] 代替直到今天还是常规方法的将用于光学组件的玻璃部分从玻璃块或铸块玻璃中移除, 最近的生产过程变得重要, 其中在玻璃熔融后立刻产生预成型体, 所述预成型体尽可能接近于最终的几何形状, 例如果形料(gobs) 或球。例如, 再加工者对于用于再压制的接近于最终几何形状的预成型体的要求持续增加, 所述预成型体即所谓的精密果形料。通常, 这些精密果形料优选指被完全火焰磨光的(fire polished), 自由曲面的或半自由曲面的玻璃部分, 这些玻璃部分已经被部分化并且具有接近于所述光学组件的最终形式的几何形状。

[0005] 这种精密预成型体还可以优选通过所谓的精密压制、精密模塑或精密坯件压制(precise blank pressing) 而被转化成光学元件, 例如透镜、非球面物、微透镜等。然后不再需要所述几何形式的或具有例如表面磨光(surface polish) 的表面的进一步加工。该过程可以以灵活的方式通过较短的建立时间(set-up time) 而适用于较小量的熔融玻璃。然而, 由于每时间单位相对较低数量的部件和通常较小的几何形状, 价值的产生不能由单独材料的价值导致。优选产品必须在准备用于安装的阶段中离开所述压具, 即费力的后加工、冷却和/或冷冻再加工是不必须的。由于几何形状所需的高精确度, 必须获得具有高等级的精密仪器以及因此昂贵的模塑材料用于这样的压制过程。

[0006] 精密模塑已经用于制备光学透镜。用于这种压制过程的模具材料是昂贵的。这种模具的寿命显著影响了所制备的产品和/或材料的收益性。对于模具的长寿命而言非常重要的因素是工作温度, 该温度是尽可能低的, 但其只能低到这样的点, 在该点下, 待被压制的材料的粘度对于所述压制过程而言仍是充分的。这意味着, 在加工温度和这种压制工艺的收益性之间, 以及因此在待被加工的玻璃的转化温度 T_g 和这种压制工艺的收益性之间存

在直接的关系。所述玻璃的转化温度越低,所述模具的寿命越长,并且因此收益越高。因此,需要所谓的“低 T_g 玻璃”,即具有低的熔点和转化温度的玻璃,即具有如下粘度的玻璃,所述粘度对于在尽可能低的温度下进行加工是足够的。

[0007] US 4,544,695 描述了具有低的玻璃转变温度的磺基磷酸盐玻璃,其用于作为用于聚合物的膨胀型阻燃剂和 / 或阻烟剂的应用领域。所述玻璃显示出低的耐水解性。没有描述光学性质。因为所描述的玻璃要么具有极低的耐久性,要么具有非常高的转变温度,它们不适合用于光学玻璃。特别地,它们不适合借助于精密模塑进行加工。

[0008] EP 0648713 公开了一种磺基磷酸锌玻璃,其在玻璃 - 塑料聚合物基质中显示出低的玻璃转化温度和相对高的化学耐性。在该文献中描述的玻璃都仅在玻璃塑料组合物中使用。没有提及光学性质。这些玻璃不包括任何导致差的耐酸和耐水性的 B_2O_3 或 SiO_2 。良好的耐酸性对于精密模塑是需要的。

[0009] 玻璃塑料化合物在 DE 19960548 中公开。在该文献中描述的化合物包含低熔点的磺基磷酸盐玻璃以及高性能的热塑性塑料。所述磺基磷酸盐玻璃类似于在 EP 0648713 中公开的那些并包含高含量的 ZnO 。没有提及光学性质。另外,所描述的玻璃包含 Li_2O ,其负面影响了所述玻璃的耐失透性。同样,这使得所述玻璃不适合用于精密模塑。

[0010] US 2006/0166806A1 公开了磺基磷酸锌玻璃。该玻璃具有抗微生物和抗炎性能。该玻璃含有 Ag_2O 。这种化合物并不在光学玻璃中使用,因为它负面影响了玻璃的透射性,尤其在可见光波长范围内。另外, Ag_2O 增加了玻璃曝光过度引起透光能力改变的倾向并且使得玻璃难以制备。

发明内容

[0011] 存在对如下光学磺基磷酸盐玻璃的需要,所述光学磺基磷酸盐玻璃适合在精密模塑工艺中使用,同时表现出有利的光学性能。

[0012] 这种需要通过权利要求的主题满足。

[0013] 本发明的光学玻璃具有以 wt% 计的如下成分:

[0014]

P_2O_5	15-60
SO_3	5-40
B_2O_3	0-10
Al_2O_3	0-10
SiO_2	0-10
Na_2O	0-25
CaO	0-40

MgO	0-15
SrO	0-15
BaO	0-15
ZnO	0-45
Sb ₂ O ₃	0-1
SnO ₂	0-1
SO ₃ +ZnO	20-80
P ₂ O ₅ +SO ₃	20-80

[0015] 其中 B₂O₃ 和 SiO₂ 的总和为至少 0.005wt%，和该玻璃不含 Ag₂O。

[0016] 在优选的实施方案中，本发明的玻璃包括量为至少 95wt% 并优选 98wt% 的在上表中提及的成分。在最优选的实施方案中，本发明的玻璃基本上由这些成分组成。

[0017] 本发明的玻璃包含 SO₃ 和 P₂O₅ 作为网络形成离子。SO₃ 存在的量为最高至 40wt%，优选最高至 30wt% 和最优选的量为 < 17wt%。在本发明的玻璃中 SO₃ 增加的量将负面影响所述玻璃的化学耐性。然而，如果 SO₃ 的量过低，化学稳定性也将受到影响，因此在本发明的玻璃中 SO₃ 的最小量为至少 5wt% 和优选至少 8wt%。

[0018] 本发明的玻璃不含 Ag₂O，并且优选不含任何 Ag 化合物。Ag₂O 劣化了玻璃在可见光波长范围内的透射性，因此其在本发明的光学玻璃中不存在。

[0019] 在本发明的玻璃中 P₂O₅ 的量为至少 15wt% 并优选至少 20wt%。P₂O₅ 是在本发明的玻璃中用于获得所需的稳定性所必需的网络形成剂。然而，P₂O₅ 的量不应超过 60wt%，并优选 50wt%，因为否则的话，玻璃倾向于失透。

[0020] B₂O₃ 可以被添加本发明的玻璃中以改进所述玻璃的稳定性。B₂O₃ 的量被限定为最高至 10wt%，并优选最高至 5wt%。如果 B₂O₃ 的量过高，所述玻璃显示出失透的倾向。

[0021] 本发明的玻璃包含量为最高至 10wt% 的 SiO₂，然而优选 SiO₂ 的量不超过 5wt%，并且最优选 2wt%。SiO₂ 是网络形成剂，其不应以高的量存在，因为它增加了所述玻璃的加工温度。

[0022] 已经令人惊奇地发现，如果 B₂O₃ 和 SiO₂ 的总和为至少 0.005wt%，优选至少 0.5wt%，和最优选至少 2wt% 的话，本发明的玻璃的稳定性可以显著提高。

[0023] 本发明的玻璃还可以包含量为最高至 20wt% 的 Al₂O₃。Al₂O₃ 在结晶稳定性方面具有增加化学耐性的作用。在优选的实施方案中，将 Al₂O₃ 的最大量限制为 5wt%。

[0024] 本发明的玻璃优选包含量为最高至 25wt% 的 Na₂O。Na₂O 在玻璃熔体中用作助熔剂。在优选的实施方案中，Na₂O 存在的量为至少 8wt%，以改进熔融性能。如果 Na₂O 的量超过 25wt% 的值，将观察到严重的化学耐性的劣化。在优选的实施方案中，在本发明中 Na₂O

的含量为 10 至 15wt%。

[0025] 本发明的玻璃不含 Li_2O ，因为该化合物增加了在本发明玻璃中的失透倾向。

[0026] CaO 可以在本发明的玻璃中存在以调节所述玻璃的温度粘度性质。然而， CaO 的量不应超过 40wt%，因为否则的话所述玻璃的粘度过低。在优选的实施方案中，在本发明玻璃中的 CaO 含量的高限为 20wt%。另外优选的是 CaO 的含量为最高至 10wt%。

[0027] 还可以使用 MgO 、 SrO 和 BaO 以调节本发明玻璃的粘度性能。这些组分存在量为各自最高至 15wt%。在优选的实施方案中，这些量被限制为各自最高至 5wt% 的值以使得粘度不过度降低。在优选的实施方案中，本发明的玻璃包含的 MgO 、 SrO 和 BaO 的总计量为 0 至 20wt%，进一步优选为 0.001 至 20wt%

[0028] 本发明的玻璃包含作为重要组分的 ZnO 。 ZnO 改进了本发明玻璃的结晶稳定性并增加了表面张力。因此，在本发明玻璃中 ZnO 含量的上限为 45wt%。优选的实施方案包含 ZnO 的量为最高至 40wt%，并且更优选 36.5wt%。如果超过这些值，所述玻璃将具有不理想的结晶倾向。

[0029] ZnO 的最小量优选为至少 20wt%，并且更优选至少 30wt%，以提供有利的效果。

[0030] 本发明的玻璃的阿贝值优选为从 > 55 至 < 65 。折射率优选为从 > 1.53 至 < 1.60 。为了提供所述玻璃在模塑工艺中最佳的性能，转变温度 T_g 应优选为 $< 400^\circ\text{C}$ ，并且更优选 $< 360^\circ\text{C}$ 。

[0031] 本发明的光学玻璃优选在 25mm 的样品厚度下，在 420nm 至 850nm 的波长范围内，具有 80 至 99% 的透射率。

[0032] 在优选的实施方案中，本发明的玻璃不含有砷和铅。

[0033] 本发明的玻璃优选在精密压制工艺中进行加工。本发明还涉及这些玻璃在成像、投影、电信、光通信技术和 / 或激光技术领域中的用途。

[0034] 本发明的玻璃可以含有少量的澄清剂。优选地，澄清剂的量为最高至 2wt%，更优选最高至 1wt%。作为澄清剂，除了上文列举的玻璃组分外，在本发明的玻璃中可以优选含有以 wt% 计的如下组分中的至少一种，以为单位：量为 0 至 1wt% 的 Sb_2O_3 ，量为 0 至 1wt% 的 SnO_2 ，和量为 0 至 2wt% 的 $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ 。

[0035] 本发明还涉及制备本发明的光学玻璃的方法，该方法包括如下步骤：将上述玻璃成分的批料熔融。在优选的实施方案中，将所述批料在氧化铝坩埚中熔融。熔融优选在 800 至 1000°C 的温度下进行。本发明的玻璃具有低的熔融温度，从而所述批料可以在这种低温范围内熔融。在低温下熔融增加了所需的难熔材料的寿命。优选将 800 至 1000°C 的高温保持 2 至 4 小时。

[0036] 在优选的实施方案中，本发明的方法还包括将所述熔体倾倒入预热的钢模中。

[0037] 根据本发明另外优选的方法步骤为将所述熔体在 250 至 350°C 的温度下退火。

[0038] 本发明还涉及包含本发明的光学玻璃的光学器件。另外，本发明还涉及包含本发明的光学玻璃的光学元件。本发明的玻璃的用途的最优选的领域为成像、投影、电信和光通信技术。