



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1576252 B

(45) 授权公告日 2010.04.28

(21) 申请号 200410055289.3

(22) 申请日 2004.06.29

(30) 优先权数据

188455/03 2003.06.30 JP

306126/03 2003.08.29 JP

(73) 专利权人 HOYA 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 邹学禄 春日善子 藤原康裕

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 郭煜 庞立志

(51) Int. Cl.

C03C 3/066(2006.01)

C03B 11/00(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2003160355 A, 2003.06.03, 说明书第 4 栏【0021】段、表 1 实施例 4.

审查员 赵双全

权利要求书 8 页 说明书 38 页 附图 3 页

(54) 发明名称

精密加压成形用预成形体、光学元件及各自的制备方法

(57) 摘要

本发明提供作为玻璃成分包括  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、 $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过,0 摩尔%除外)、 $Bi_2O_3$  6-30 摩尔% (不过,6 摩尔%除外)、 $B_2O_3$  0-30 摩尔%、 $WO_3$  0-20 摩尔%、 $SiO_2$  0-5 重量% (不过,5 重量%除外)、 $ZnO$  0-10 重量% (不过,10 重量%除外),和折射率 (nd) 为 1.7 或以上,且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成的精密加压成形用预成形体。提供从流出管流出的熔融玻璃分离规定重量的熔融玻璃块,直至前述的熔融玻璃块固化,成形与上述等重量的上述预成形体的方法。提供精密加压成形上述的预成形体得到的光学元件及其制备方法。提供赋予宽的色散特性,可实现对精密加压成形适宜的低加压温度,且具有高的稳定性的光学玻璃构成的精密加压成形用预成形体及其制备方法。提供精密加压成形前述的预成形体得到的光学元件及其制备方法。

1. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成:

$P_2O_5$  15-70 摩尔%;

$Nb_2O_5$  1-30 摩尔%;

$TiO_2$  0-20 摩尔%,但 0 摩尔%除外;

$Bi_2O_3$  6-30 摩尔%,但 6 摩尔%除外,且超过 4 重量%;

$B_2O_3$  0-30 摩尔%;

$WO_3$  1-20 摩尔%;

$BaO$  0-15 摩尔%;

$Li_2O$  3-15 重量%,但 3 重量%除外;

$SiO_2$  0-5 重量%,但 5 重量%除外;

$ZnO$  0-10 重量%,但 10 重量%除外;

其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上。

2. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成:

$P_2O_5$  15-70 摩尔%;

$Nb_2O_5$  1-30 摩尔%;

$TiO_2$  0-20 摩尔%,但 0 摩尔%除外;

$Bi_2O_3$  6-30 摩尔%,但 6 摩尔%除外;

$B_2O_3$  0-30 摩尔%,但 0 摩尔%除外;

$WO_3$  1-20 摩尔%;

$BaO$  0-15 摩尔%;

$Li_2O$  3-15 重量%,但 3 重量%除外;

$SiO_2$  0-5 重量%,但 5 重量%除外;

$ZnO$  0-10 重量%,但 10 重量%除外;

其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上。

3. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成:

$P_2O_5$  15-70 摩尔%;

$Nb_2O_5$  1-30 摩尔%;

$TiO_2$  0-20 摩尔%,但 0 摩尔%除外;

$Bi_2O_3$  6-30 摩尔%,但 6 摩尔%除外;

$B_2O_3$  0-30 摩尔%;

$WO_3$  0-15 摩尔%,但小于 15 重量%;

$BaO$  0-15 摩尔%;

$Li_2O$  3-15 重量%,但 3 重量%除外;

$SiO_2$  0-5 重量%,但 5 重量%除外;

ZnO 0-10 重量%，但 10 重量%除外；

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

4. 精密加压成形用预成形体，其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成：

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%；

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%；

$\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%，但 0 摩尔%除外；

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  6-30 摩尔%，但 6 摩尔%除外，且超过 4 重量%；

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%；

$\text{WO}_3$  1-20 摩尔%；

$\text{BaO}$  0-15 摩尔%；

$\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量%，但 3 重量%除外；

$\text{SiO}_2$  0-5 重量%，但 5 重量%除外；

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 0-15 重量%，但 15 重量%除外；

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

5. 精密加压成形用预成形体，其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成：

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%；

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%；

$\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%，但 0 摩尔%除外；

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  6-30 摩尔%，但 6 摩尔%除外；

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%，但 0 摩尔%除外；

$\text{WO}_3$  1-20 摩尔%；

$\text{BaO}$  0-15 摩尔%；

$\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量%，但 3 重量%除外；

$\text{SiO}_2$  0-5 重量%，但 5 重量%除外；

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 0-15 重量%，但 15 重量%除外；

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

6. 精密加压成形用预成形体，其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成：

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%；

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%；

$\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%，但 0 摩尔%除外；

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  6-30 摩尔%，但 6 摩尔%除外；

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%；

$\text{WO}_3$  0-15 摩尔%，但小于 15 重量%；

BaO 0-15 摩尔% ;

Li<sub>2</sub>O 3-15 重量%,但 3 重量%除外 ;

SiO<sub>2</sub> 0-5 重量%,但 5 重量%除外 ;

Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 合计为 0-15 重量%,但 15 重量%除外 ;

其中 Li<sub>2</sub>O 含量与 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的合计含量摩尔比 Li<sub>2</sub>O/(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 为 0.4 以上。

7. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率 nd 为 1.7 以上、阿贝数 vd 为 32 以下的光学玻璃制成 :

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15-70 摩尔% ;

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1-30 摩尔% ;

TiO<sub>2</sub> 0-20 摩尔%,但 0 摩尔%除外 ;

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-30 摩尔%,但 0 摩尔%除外,且超过 4 重量% ;

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-30 摩尔% ;

WO<sub>3</sub> 1-20 摩尔% ;

BaO 0-15 摩尔% ;

Li<sub>2</sub>O 3-15 重量%,但 3 重量%除外 ;

SiO<sub>2</sub> 0-5 重量%,但 5 重量%除外 ;

ZnO 0-10 重量%,但 10 重量%除外 ;和

TiO<sub>2</sub> 含量 /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的重量比小于 0.5 ;

其中 Li<sub>2</sub>O 含量与 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的合计含量摩尔比 Li<sub>2</sub>O/(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 为 0.4 以上。

8. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率 nd 为 1.7 以上、阿贝数 vd 为 32 以下的光学玻璃制成 :

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15-70 摩尔% ;

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1-30 摩尔% ;

TiO<sub>2</sub> 0-20 摩尔%,但 0 摩尔%除外 ;

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-30 摩尔%,但 0 摩尔%除外 ;

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-30 摩尔%,但 0 摩尔%除外 ;

WO<sub>3</sub> 1-20 摩尔% ;

BaO 0-15 摩尔% ;

Li<sub>2</sub>O 3-15 重量%,但 3 重量%除外 ;

SiO<sub>2</sub> 0-5 重量%,但 5 重量%除外 ;

ZnO 0-10 重量%,但 10 重量%除外 ;和

TiO<sub>2</sub> 含量 /Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的重量比小于 0.5 ;

其中 Li<sub>2</sub>O 含量与 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的合计含量摩尔比 Li<sub>2</sub>O/(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 为 0.4 以上。

9. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率 nd 为 1.7 以上、阿贝数 vd 为 32 以下的光学玻璃制成 :

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15-70 摩尔% ;

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔% ;

$\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%, 但 0 摩尔%除外 ;

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%, 但 0 摩尔%除外 ;

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔% ;

$\text{WO}_3$  0-15 摩尔%, 但小于 15 重量% ;

$\text{BaO}$  0-15 摩尔% ;

$\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量%, 但 3 重量%除外 ;

$\text{SiO}_2$  0-5 重量%, 但 5 重量%除外 ;

$\text{ZnO}$  0-10 重量%, 但 10 重量%除外 ; 和

$\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的重量比小于 0.5 ;

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

10. 精密加压成形用预成形体, 其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成 :

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔% ;

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔% ;

$\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%, 但 0 摩尔%除外 ;

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  超过 4 重量% 但小于或等于 30 摩尔% ;

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔% ;

$\text{WO}_3$  1-20 摩尔% ;

$\text{BaO}$  0-15 摩尔% ;

$\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量%, 但 3 重量%除外 ;

$\text{SiO}_2$  0-5 重量%, 但 5 重量%除外 ;

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 0-15 重量%, 但 15 重量%除外 ; 和

$\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的重量比小于 0.5 ;

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

11. 精密加压成形用预成形体, 其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成 :

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔% ;

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔% ;

$\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%, 但 0 摩尔%除外 ;

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%, 但 0 摩尔%除外 ;

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%, 但 0 摩尔%除外 ;

$\text{WO}_3$  1-20 摩尔% ;

$\text{BaO}$  0-15 摩尔% ;

$\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量%, 但 3 重量%除外 ;

$\text{SiO}_2$  0-5 重量%, 但 5 重量%除外 ;

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 0-15 重量%, 15 重量%除外 ; 和

$\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的重量比小于 0.5 ;

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

12. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且折射率  $n_d$  为 1.7 以上、阿贝数  $v_d$  为 32 以下的光学玻璃制成 :

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔% ;

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔% ;

$\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%,但 0 摩尔%除外 ;

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%,但 0 摩尔%除外 ;

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔% ;

$\text{WO}_3$  0-15 摩尔%,但小于 15 重量% ;

$\text{BaO}$  0-15 摩尔% ;

$\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量%,但 3 重量%除外 ;

$\text{SiO}_2$  0-5 重量%,但 5 重量%除外 ;

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 0-15 重量%,但 15 重量%除外 ;和

$\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的重量比小于 0.5 ;

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

13. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且阿贝数  $v_d$  超过 32 的光学玻璃制成 :

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔% ;

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.1-7 摩尔%,但 7 摩尔%除外 ;

$\text{Na}_2\text{O}$  0-30 摩尔% ;

$\text{K}_2\text{O}$  0-30 摩尔% ;

但  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 40 摩尔% ;

$\text{ZnO}$  0-35 摩尔% ;

$\text{CaO}$  0-35 摩尔% ;

$\text{BaO}$  0-50 摩尔% ;

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-35 摩尔% ;

$\text{WO}_3$  0-25 摩尔% ;

但是,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  的合计量超过 0 摩尔% ;

$\text{SiO}_2$  0-5 重量%,但 5 重量%除外 ;和

相对于全部玻璃成分的合计量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ;

其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

14. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且阿贝数  $v_d$  超过 32 的光学玻璃制成 :

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔% ;

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.1-7 摩尔%,但 7 摩尔%除外 ;

$\text{Li}_2\text{O}$  10-40 摩尔%,但 10 摩尔%和 40 摩尔%除外;  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0-30 摩尔%;  
 $\text{K}_2\text{O}$  0-30 摩尔%;  
 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 40 摩尔%;  
 $\text{ZnO}$  0-35 摩尔%;  
 $\text{CaO}$  0-35 摩尔%;  
 $\text{BaO}$  0-50 摩尔%;  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-35 摩尔%;  
 $\text{WO}_3$  0-25 摩尔%;  
 $\text{SiO}_2$  0-5 重量%,但 5 重量%除外;和  
相对于全部玻璃成分的合计量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;  
其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

15. 精密加压成形用预成形体,其特征是由包含下述成分作为玻璃成分且阿贝数  $v_d$  超过 32 的光学玻璃制成:

$\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%;  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.1-7 摩尔%,但 7 摩尔%除外;  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0-30 摩尔%;  
 $\text{K}_2\text{O}$  0-30 摩尔%;  
 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 40 摩尔%;  
 $\text{ZnO}$  0-35 摩尔%;  
 $\text{CaO}$  0-35 摩尔%;  
 $\text{BaO}$  20-50 摩尔%,但 20 摩尔%除外;  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-35 摩尔%;  
 $\text{WO}_3$  0-25 摩尔%;  
 $\text{SiO}_2$  0-5 重量%,但 5 重量%除外;和  
相对于全部玻璃成分的合计量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ;  
其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上。

16. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和超过 4 重量%但小于或等于 30 摩尔%的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为必要成分,同时含有按重量比计不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $\text{SiO}_2$ ,其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上,且阿贝数  $v_d$  为 32 以下,并且所述预成形体的整个表面由熔融状态的玻璃固化形成。

17. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%的  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  作为必要成分,同时含有按重量比计不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $\text{SiO}_2$ ,其中  $\text{Li}_2\text{O}$  含量与  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计含量摩尔比  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  为 0.4 以上,且阿贝数  $v_d$  为 32 以下;并且所述预成形体的整个表面由熔融状态的玻璃固化形成。

18. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%的  $P_2O_5$  和  $Bi_2O_3$  作为必要成分,和 0-15 重量%但不包括 15 重量%的  $WO_3$  作为任意成分,同时含有按重量比计不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $SiO_2$ ,其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上,且阿贝数  $vd$  为 32 以下;并且所述预成形体的整个表面由熔融状态的玻璃固化形成。

19. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%的  $P_2O_5$  和  $Bi_2O_3$  作为必要成分,同时含有按重量比计不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $SiO_2$ ,其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上,且阿贝数  $vd$  超过 32;并且所述预成形体的整个表面由熔融状态的玻璃固化形成。

20. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%的  $P_2O_5$  和超过 4 重量%但小于或等于 30 摩尔%的  $Bi_2O_3$  作为必要成分,同时含有按重量比计不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $SiO_2$ ,其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上;并且所述预成形体的整个表面由自由表面形成。

21. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%的  $P_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$  和  $B_2O_3$  作为必要成分,同时含有按重量比计不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $SiO_2$ ,其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上;并且所述预成形体的整个表面由自由表面形成。

22. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%的  $P_2O_5$  和  $Bi_2O_3$  作为必要成分,和 0-15 重量%但不包括 15 重量%的  $WO_3$  作为任意成分,同时含有按重量比计不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $SiO_2$ ,其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上;并且所述预成形体的整个表面由自由表面形成。

23. 精密加压成形用预成形体,其特征是由含有下述成分的特定光学玻璃制成,该光学玻璃包含 15-70 摩尔%  $P_2O_5$  和  $Bi_2O_3$  作为必要成分,同时含有按重量比计不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ 、0-5 重量%但不包括 5 重量%的  $SiO_2$ ,且阿贝数  $vd$  超过 32,其中  $Li_2O$  含量与  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量摩尔比  $Li_2O/(Li_2O+Na_2O+K_2O)$  为 0.4 以上;并且所述预成形体的整个表面由自由形成。

24. 精密加压成形用预成形体的制造方法,其特征是从流出管流出的熔融玻璃分离规定重量的熔融玻璃块,直到该熔融玻璃块固化,成形与前述重量相等的权利要求 1-23 中任一项记载的预成形体。

25. 光学元件,该光学元件通过将权利要求 1-23 中任一项记载的预成形体或根据权利要求 24 记载的制造方法制成的预成形体进行精密加压成形而得到。

26. 光学元件的制造方法,其特征是在加热玻璃预成形体,通过精密加压成形制作光学元件的光学元件制造方法中,加热权利要求 1-23 中任一项记载的预成形体或根据权利要求 24 记载的制造方法制成的预成形体,并通过加压成形模精密加压成形。

27. 按照权利要求 26 记载的光学元件的制造方法,其特征是将预成形体与加压成形模一起加热,进行精密加压成形。

28. 按照权利要求 26 记载的光学元件的制造方法,其特征是将加热后的预成形体导入与前述预成形体分开预热的加压成形模中,进行精密加压成形。

## 精密加压成形用预成型体、光学元件及各自的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光学玻璃制的精密加压成形用预成型体、光学元件及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 由于具有宽的色散特性（例如阿贝数  $v_d$  为 17-72）的光学玻璃制成的精密加压成形的非球面透镜等在光学设计上非常有用，将其制成所用的精密加压成形用光学玻璃的需要日益提高。但是，以前许多玻璃为了使精密加压成形用成形模的寿命延长，在光学玻璃组成中含有大量的氧化铅，并使加压成形温度低温化。例如，在特开平 1-308843 号公报（专利文献 1）中公开了由下述组成（重量%）构成的精密加压成形用光学玻璃： $\text{SiO}_2$ :15-50%、 $\text{PbO}$ :30-58%、 $\text{Li}_2\text{O}$ :0.1-7%、 $\text{Na}_2\text{O}$ :0-15%、 $\text{K}_2\text{O}$ :0-15%，其中  $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ :3-25%、 $\text{La}_2\text{O}_3$ :0-15%、 $\text{MgO}$ :0-10%、 $\text{TiO}_2$ :0-10%，其中  $\text{La}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$ :0.1-20%、 $\text{ZrO}_2$ :0-5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ :0-10% 其中  $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ :0.1-10%、 $\text{ZnO}$ :0-20%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :0-15%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ :0-5%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :0-5%、 $\text{CaO}$ :0-10%、 $\text{SrO}$ :0-10%、 $\text{BaO}$ :0-9%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :0-15%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ :0-5%、 $\text{WO}_3$ :0-5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ :0-5%、 $\text{As}_2\text{O}_3$ :0-1%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :0-5%。

[0003] [专利文献 1] 特开平 1-308843 号公报

### 发明内容

[0004] 但是，通常的精密加压成形，为防止成形模的氧化，在惰性气氛或弱还原气氛下进行，将在玻璃成分中含有大量氧化铅的前述玻璃等进行精密加压成形的情况下，在玻璃表面的氧化铅被还原，在透镜表面上析出金属铅。然后，金属铅附着在精密加压成形的透镜成形用的型材上等，不仅不能维持精密加压成形的透镜的转印面的面精度，而且必须进行维护以除去附着在模上的金属铅，不适宜大量生产。另一方面，在上述专利文献中公开的含大量氧化铅的玻璃的熔融中，有严重污染环境的问题。因此，前述专利文献 1 中公开的玻璃，作为精密加压成形用玻璃是不适当的。

[0005] 本发明的目的，为了解决上述的问题，提供赋予宽的色散特性、可实现适于精密加压成形的低加压温度，且具有高的稳定性的光学玻璃构成的精密加压成形用预成型体及其制备方法，以及提供将前述的预成型体进行精密加压成形得到的光学元件及其制备方法。

[0006] 本发明提供如下：

[0007] (1) 精密加压成形用预成型体，其特征是由作为玻璃成分包括：

[0008]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、

[0009]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%、

[0010]  $\text{TiO}_2$  0-20 摩尔%（不过，0 摩尔%除外）、

[0011]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  6-30 摩尔%（不过，6 摩尔%除外，同时超过 4 重量%）、

[0012]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%、

[0013]  $\text{WO}_3$  1-20 摩尔%、

[0014]  $\text{BaO}$  0-15 摩尔%、

- [0015]  $\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0016]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0017]  $\text{ZnO}$  0-10 重量% (不过, 10 重量%除外), 和
- [0018] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0019] (2) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0020]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、
- [0021]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%、
- [0022]  $\text{TiO}_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0023]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  6-30 摩尔% (不过, 6 摩尔%除外)、
- [0024]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0025]  $\text{WO}_3$  1-20 摩尔%、
- [0026]  $\text{BaO}$  0-15 摩尔%、
- [0027]  $\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0028]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0029]  $\text{ZnO}$  0-10 重量% (不过, 10 重量%除外), 和
- [0030] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0031] (3) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0032]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、
- [0033]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%、
- [0034]  $\text{TiO}_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0035]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  6-30 摩尔% (不过, 6 摩尔%除外)、
- [0036]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%、
- [0037]  $\text{WO}_3$  0-15 摩尔% (不过, 小于 15 重量%)、
- [0038]  $\text{BaO}$  0-15 摩尔%、
- [0039]  $\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0040]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0041]  $\text{ZnO}$  0-10 重量% (不过, 10 重量%除外), 和
- [0042] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0043] (4) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0044]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、
- [0045]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%、
- [0046]  $\text{TiO}_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0047]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  6-30 摩尔% (不过, 6 摩尔%除外, 同时超过 4 重量%)、
- [0048]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%、
- [0049]  $\text{WO}_3$  1-20 摩尔%、
- [0050]  $\text{BaO}$  0-15 摩尔%、
- [0051]  $\text{Li}_2\text{O}$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0052]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0053]  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 0-15 重量% (不过, 15 重量%除外), 和

- [0054] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上,且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0055] (5) 精密加压成形用预成形体,其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0056]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0057]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0058]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过,0 摩尔%除外)、
- [0059]  $Bi_2O_3$  6-30 摩尔% (不过,6 摩尔%除外)、
- [0060]  $B_2O_3$  0-30 摩尔% (不过,0 摩尔%除外)、
- [0061]  $WO_3$  1-20 摩尔%、
- [0062]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0063]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过,3 重量%除外)、
- [0064]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过,5 重量%除外)、
- [0065]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  合计为 0-15 重量% (不过,15 重量%除外),和折射率 (nd) 为 1.7 或以上,且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0066] (6) 精密加压成形用预成形体,其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0067]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0068]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0069]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过,0 摩尔%除外)、
- [0070]  $Bi_2O_3$  6-30 摩尔% (不过,6 摩尔%除外)、
- [0071]  $B_2O_3$  0-30 摩尔%、
- [0072]  $WO_3$  0-15 摩尔% (不过,小于 15 重量%)、
- [0073]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0074]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过,3 重量%除外)、
- [0075]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过,5 重量%除外)、
- [0076]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  合计为 0-15 重量% (不过,15 重量%除外),和折射率 (nd) 为 1.7 或以上,且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0077] (7) 精密加压成形用预成形体,其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0078]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0079]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0080]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过,0 摩尔%除外)、
- [0081]  $Bi_2O_3$  0-30 摩尔% (不过,0 摩尔%除外,同时超过 4 重量%)、
- [0082]  $B_2O_3$  0-30 摩尔%、
- [0083]  $WO_3$  1-20 摩尔%、
- [0084]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0085]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过,3 重量%除外)、
- [0086]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过,5 重量%除外)、
- [0087]  $ZnO$  0-10 重量% (不过,10 重量%除外),和
- [0088] 重量比 ( $TiO_2$  含量 /  $Bi_2O_3$  含量) 小于 0.5,
- [0089] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上,且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0090] (8) 精密加压成形用预成形体,其特征是由作为玻璃成分包括:

- [0091]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0092]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0093]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0094]  $Bi_2O_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0095]  $B_2O_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0096]  $WO_3$  1-20 摩尔%、
- [0097]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0098]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0099]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0100]  $ZnO$  0-10 重量% (不过, 10 重量%除外), 和
- [0101] 重量比 ( $TiO_2$  含量 /  $Bi_2O_3$  含量) 小于 0.5,
- [0102] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0103] (9) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0104]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0105]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0106]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0107]  $Bi_2O_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0108]  $B_2O_3$  0-30 摩尔%、
- [0109]  $WO_3$  0-15 摩尔% (不过, 小于 15 重量%)、
- [0110]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0111]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0112]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0113]  $ZnO$  0-10 重量% (不过, 10 重量%除外), 和
- [0114] 重量比 ( $TiO_2$  含量 /  $Bi_2O_3$  含量) 小于 0.5,
- [0115] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0116] (10) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0117]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0118]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0119]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0120]  $Bi_2O_3$  超过 4 重量%至 30 摩尔%、
- [0121]  $B_2O_3$  0-30 摩尔%、
- [0122]  $WO_3$  1-20 摩尔%、
- [0123]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0124]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0125]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0126]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  合计为 0-15 重量% (不过, 15 重量%除外), 和重量比 ( $TiO_2$  含量 /  $Bi_2O_3$  含量) 小于 0.5,
- [0127] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0128] (11) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:

- [0129]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0130]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0131]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0132]  $Bi_2O_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0133]  $B_2O_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0134]  $WO_3$  1-20 摩尔%、
- [0135]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0136]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0137]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0138]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  合计为 0-15 重量% (不过, 15 重量%除外), 和重量比 ( $TiO_2$  含量/ $Bi_2O_3$  含量) 小于 0.5,
- [0139] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0140] (12) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0141]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0142]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、
- [0143]  $TiO_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0144]  $Bi_2O_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、
- [0145]  $B_2O_3$  0-30 摩尔%、
- [0146]  $WO_3$  0-15 摩尔% (不过, 小于 15 重量%)、
- [0147]  $BaO$  0-15 摩尔%、
- [0148]  $Li_2O$  3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)、
- [0149]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、
- [0150]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  合计为 0-15 重量% (不过, 15 重量%除外), 和重量比 ( $TiO_2$  含量/ $Bi_2O_3$  含量) 小于 0.5,
- [0151] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0152] (13) 精密加压成形用预成形体, 其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0153]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0154]  $Bi_2O_3$  0.1-7 摩尔% (不过, 7 摩尔%除外)、
- [0155]  $Na_2O$  0-30 摩尔%、
- [0156]  $K_2O$  0-30 摩尔%、
- [0157] 但  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  合计小于 40 摩尔%、
- [0158]  $ZnO$  0-35 摩尔%、
- [0159]  $CaO$  0-35 摩尔%、
- [0160]  $BaO$  0-50 摩尔%、
- [0161]  $Nb_2O_5$  0-35 摩尔%、
- [0162]  $WO_3$  0-25 摩尔%、
- [0163] 不过,  $Nb_2O_5$  和  $WO_3$  合计超过 0 摩尔%、
- [0164]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外), 和
- [0165] 相对于总体玻璃成分的合计含量添加 0-1 重量%的  $Sb_2O_3$ ,

- [0166] 阿贝数 (vd) 超过 32 的光学玻璃构成。
- [0167] (14) 精密加压成形用预成形体,其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0168]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0169]  $Bi_2O_3$  0.1-7 摩尔% (不过,7 摩尔%除外)、
- [0170]  $Li_2O$  10-40 摩尔% (不过,10 摩尔%和 40 摩尔%除外)、
- [0171]  $Na_2O$  0-30 摩尔%、
- [0172]  $K_2O$  0-30 摩尔%、
- [0173] 不过, $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  合计小于 40 摩尔%、
- [0174]  $ZnO$  0-35 摩尔%、
- [0175]  $CaO$  0-35 摩尔%、
- [0176]  $BaO$  0-50 摩尔%、
- [0177]  $Nb_2O_5$  0-35 摩尔%、
- [0178]  $WO_3$  0-25 摩尔%、
- [0179]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过,5 重量%除外)、和
- [0180] 相对于总体玻璃成分的合计含量添加 0-1 重量%的  $Sb_2O_3$ ,
- [0181] 阿贝数 (vd) 超过 32 的光学玻璃构成。
- [0182] (15) 精密加压成形用预成形体,其特征是由作为玻璃成分包括:
- [0183]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、
- [0184]  $Bi_2O_3$  0.1-7 摩尔% (不过,7 摩尔%除外)、
- [0185]  $Na_2O$  0-30 摩尔%、
- [0186]  $K_2O$  0-30 摩尔%、
- [0187]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  合计小于 40 摩尔%、
- [0188]  $ZnO$  0-35 摩尔%、
- [0189]  $CaO$  0-35 摩尔%、
- [0190]  $BaO$  20-50 摩尔% (不过,20 摩尔%除外)、
- [0191]  $Nb_2O_5$  0-35 摩尔%、
- [0192]  $WO_3$  0-25 摩尔%、
- [0193]  $SiO_2$  0-5 重量% (不过,5 重量%除外)、和
- [0194] 相对于总体玻璃成分的合计含量添加 0-1 重量%的  $Sb_2O_3$ ,阿贝数 (vd) 超过 32 的光学玻璃构成。
- [0195] (16) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $P_2O_5$  和超过 4 重量%至 30 摩尔%的  $Bi_2O_3$  作为必要成分,和含按重量比不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  为 0-5 重量% (不过,5 重量%除外),阿贝数 (vd) 32 或以下的光学玻璃构成,且整个表面是由熔融状态的玻璃固化形成。
- [0196] (17) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $P_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$  和  $B_2O_3$  作为必要成分,和含按重量比不到  $Bi_2O_3$  含量 0.5 倍的  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  为 0-5 重量% (不过,5 重量%除外),阿贝数 (vd) 32 或以下的光学玻璃构成,且整个表面是由熔融状态的玻璃固化形成。
- [0197] (18) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $P_2O_5$  和  $Bi_2O_3$  作为必

要成分,和含 0-15 重量%的  $\text{WO}_3$  为任意成分(不过,15 重量%除外),含按重量比不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  为 0-5 重量%(不过,5 重量%除外),阿贝数 (vd) 32 或以下的光学玻璃构成,且整个表面由熔融状态的玻璃固化形成

[0198] (19) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为必要成分,和含按重量比不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  为 0-5 重量%(不过,5 重量%除外),阿贝数 (vd) 超过 32 的光学玻璃构成,且整个表面由熔融状态的玻璃固化形成。

[0199] (20) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $\text{P}_2\text{O}_5$  和超过 4 重量%至 30 摩尔%的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为必要成分,和含按重量比不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  为 0-5 重量%(不过,5 重量%除外)的光学玻璃构成,且整个表面由自由表面形成。

[0200] (21) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  作为必要成分,和含按重量比不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  为 0-5 重量%(不过,5 重量%除外)的光学玻璃构成,且整个表面由自由表面形成。

[0201] (22) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为必要成分,和含 0-15 重量%的  $\text{WO}_3$  为任意成分(不过,15 重量%除外),含按重量比不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  为 0-5 重量%(不过,5 重量%除外)的光学玻璃构成,且整个表面由自由表面形成。

[0202] (23) 精密加压成形用预成形体,其特征是由包括 15-70 摩尔%  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为必要成分,和含按重量比不到  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 0.5 倍的  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  为 0-5 重量%(不过,5 重量%除外),阿贝数 (vd) 超过 32 的光学玻璃构成,且整个表面由自由表面形成。

[0203] (24) 精密加压成形用预成形体的制备方法,其特征是从流出管流出的熔融玻璃分离规定重量熔融玻璃块,作为直到前述的熔融玻璃块固化与前述重量相等的预成形体来成形上述 1-23 项的任一项记载的预成形体。

[0204] (25) 光学元件,将上述 1-23 项的任一项记载的预成形体或上述 24 项记载的制备方法制备的预成形体进行精密加压成形得到。

[0205] (26) 光学元件的制备方法,其特征是在加热玻璃制的预成形体,精密加压成形而制备光学元件的光学元件制备方法中,加热根据上述 1-23 项中的任一项记载的预成形体或上述 24 项记载的制备方法制备的预成形体,通过加压成形模精密加压成形。

[0206] (27) 按上述 26 项记载的光学元件的制备方法,其特征是将预成形体与加压成形模一起加热,进行精密加压成形。

[0207] (28) 按上述 26 项记载的光学元件的制备方法,其特征是将加热的预成形体引入与前述的预成形体单独预热的加压成形模内,进行精密加压成形。

[0208] 本发明可提供排除  $\text{PbO}$ , 同时具有宽范围色散特性、低转变温度、低屈服点,且高耐失透性的适合精密加压成形用的玻璃制的精密加压成形用预成形体及各自的制备方法。

[0209] 另外,本发明还能提供将前述预成形体进行精密加压成形制备的光学元件使用前述的预成形体通过精密加压成形制备优良光学元件的方法。

## 具体实施方式

[0210] 本发明人,为达到上述的目的根据种种实验的研究结果,开发出了不含  $\text{PbO}$ , 通过在具有规定组成的  $\text{P}_2\text{O}_5$  系玻璃中含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 可扩大玻璃的生产范围,在宽广的范围内可设定

折射率 (nd) 和阿贝数 (vd), 且使在稳定性或大量生产性方面优良的光学元件的精密加压成形成为可能的精密加压成形用预成形体, 从而完成了本发明。

[0211] 在本发明中, 所谓 [精密加压成形], 指的是加热玻璃制的预成形体, 成为可以加压成形的状态, 通过使用加压成形模加压成形, 将加压成形模的成形面精密转印在前述状态的预成形体上, 对加压成形后的成形品即使不进行研削和研磨等的机械加工就可制作成目的物品 (最终制品) 的加压成形方法。这种成形方法, 通常在成形光学元件 (例如, 透镜、棱镜等) 的情况下使用。在光学元件的精密加压成形中, 例如, 精密转印加压成形模的成形面形成光学功能面 (实现透过或反射作为光学元件的控制对象的光线的面那样的光学功能的面), 加压成形后, 至少光学功能面不进行机械加工, 就可能发挥作为光学功能面的性能。通常, 通过这样的方法加压成形光学元件的方法称为模光学部件成形, 特别是非球面透镜的精密加压成形, 由于光学功能面不必要研削和研磨成非球面, 所以成为生产率高的方法。

[0212] 精密加压成形是可以在高生产率下高产量生产要求象光学元件这样的高的面精度和内部质量的物品的方法, 但是, 作为适宜对象的预成形体只限于由可在比较低的温度下成为塑性变形的状态的玻璃构成。如果使用玻璃转变温度高的玻璃构成的预成形体, 进行精密加压成形时, 加压成形模的成形面也变成高温, 前述的成形面的消耗显著加剧, 有时发生损坏。在精密加压成形中, 加压成形模的成形面即使产生微小的缺陷, 该缺陷转印到最终制品的光学元件的光学功能面上, 有损于作为光学元件的性能。因此, 使用的预成形体要求由低转变温度的玻璃构成。

[0213] 在本申请中, 所谓 [预成形体], 意指以规定形状成形的预备成形体, 所谓由光学玻璃构成的 [精密加压成形用预成形体], 是在加热和软化状态下供精密加压成形的光学玻璃制的预备成形体。下面, 在本申请的说明书中, 除非有特别明确限制, 所谓 [预成形体], 均意指精密加压成形用预成形体。

[0214] 特别是, 在本发明中, [精密加压成形用预成形体], 是其重量以与精密加压成形品的重量精确一致的方式而设定的预成形体。以目的精密加压成形品的重量为基准, 预成形体的重量如果过小, 精密加压成形时, 玻璃不能充分填充加压成形模的成形面, 那么就不能得到所希望的面精度, 或者, 产生成形品的厚度比所希望的厚度薄等的问题。再者, 预成形体的重量如果大, 多余的玻璃进入加压成形模间的间隙, 生成毛刺, 或者, 产生成形品的厚度比所要求的厚度厚等的问题。但是, 精密加压成形用预成形体的重量, 比加压成形后对光学功能面等通过研削和研磨等进行精加工的通常的加压成形用的玻璃原料, 要求更精确的控制。

[0215] 另外, 预成形体的形状, 根据精密加压成形品的形状确定。由于光学元件具有透镜那样的旋转对称轴的情况很多, 所以希望预成形体的形状也是具有旋转对称轴的形状, 特别是相对于旋转对称轴的周边的任意角度的旋转对称。作为具体的实例, 可列举球形或具有一个旋转对称轴的形状。具有一个旋转对称轴的形状, 是在含前述旋转对称轴的截面中具有没有角或洼的光滑的轮廓线的形状, 例如, 以上述的截面中短轴与旋转对称轴一致的椭圆为轮廓线的。另外, 在前述截面上的预成形体的轮廓线上的任一点和在旋转对称轴上的预成形体的重心连接的线, 与前述轮廓线上的点处连接轮廓线的连接线构成的角的一个角的角度作为  $\theta$  时, 前述点从旋转对称轴上出发在轮廓线上移动时,  $\theta$  从  $90^\circ$  单调增加,

然后单调减少后,再单调增加,轮廓线与旋转对称轴相交的另一个点处形成为  $90^\circ$  的形状是优选的。

[0216] 由于精密加压成形的特性,希望预成形体在其内部和表面,没有条纹、裂纹、混浊、失透等的缺陷。另外,希望预成形体的表面光滑。其理由是预成形体的表面作为精密加压成形品的表面会留在最终制品上。

[0217] 下面,具体说明本发明的预成形体。在本发明中的预成形体可分为如下 9 类顺次进行说明,但是这些预成形体也可进行更详细的分类。

[0218] 第 1 预成形体(以下称为预成形体 1)其特征是由作为玻璃成分包括:

[0219]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、

[0220]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、

[0221]  $TiO_2$  0-20 摩尔%(不过,0 摩尔%除外)、

[0222]  $Bi_2O_3$  6-30 摩尔%(不过,6 摩尔%除外)、

[0223]  $B_2O_3$  0-30 摩尔%、

[0224]  $WO_3$  1-20 摩尔%、

[0225]  $SiO_2$  0-5 重量%(不过,5 重量%除外)、

[0226]  $ZnO$  0-10 重量%(不过,10 重量%除外),和

[0227] 折射率(nd)为 1.7 或以上,且阿贝数(vd)为 32 或以下的光学玻璃构成。

[0228] 预成形体 1 进一步可细分类成预成形体 1-1 ~ 1-3 的 3 类。

[0229] 首先,预成形体 1-1,是预成形体 1,其中前述光学玻璃包括  $Bi_2O_3$  超过 4 重量%,  $Li_2O$  为 3-15 重量%(不过,3 重量%除外)。

[0230] 其次,预成形体 1-2,是预成形体 1,其中前述光学玻璃包括  $B_2O_3$  和  $Li_2O$  作为必要成分, $Li_2O$  为 3-15 重量%(不过,3 重量%除外)。

[0231] 预成形体 1-3,是预成形体 1,其中前述的光学玻璃包括小于 15 重量%的  $WO_3$ (不过,0-15 摩尔%),3-15 重量%(不过,3 重量%除外)  $Li_2O$ 。

[0232] 在预成形体 1-1 ~ 1-3 的任一种中,优选包括 0-15 摩尔%  $BaO$  作为任意成分,前述光学玻璃包括  $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计量小于 10 重量%,且含量小于 5 重量%的  $TiO_2$ ,相对于总体玻璃成分的合计量,还添加 0-1 重量%的  $Sb_2O_3$ 。

[0233] 第 2 预成形体(以下称为预成形体 2)其特征是由作为玻璃成分包括:

[0234]  $P_2O_5$  15-70 摩尔%、

[0235]  $Nb_2O_5$  1-30 摩尔%、

[0236]  $TiO_2$  0-20 摩尔%(不过,0 摩尔%除外)、

[0237]  $Bi_2O_3$  6-30 摩尔%(不过,6 摩尔%除外)、

[0238]  $B_2O_3$  0-30 摩尔%、

[0239]  $WO_3$  1-20 摩尔%、

[0240]  $SiO_2$  0-5 重量%(不过,5 重量%除外)、

[0241]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计量为 0-15 重量%(不过,15 重量%除外),和

[0242] 折射率(nd)为 1.7 或以上,且阿贝数(vd)为 32 或以下的光学玻璃构成。

[0243] 预成形体 2 进一步可细分类成预成形体 2-1 ~ 2-3 的 3 类。

[0244] 首先,预成形体 2-1,是预成形体 2,其中前述光学玻璃包括  $Bi_2O_3$  超过 4 重量%,

$\text{Li}_2\text{O}$  为 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)。

[0245] 其次预成形体 2-2, 是预成形体 2, 其中前述光学玻璃包括  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  作为必要成分,  $\text{Li}_2\text{O}$  为 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)。

[0246] 预成形体 2-3, 是预成形体 2, 其中前述光学玻璃包括小于 15 重量%的  $\text{WO}_3$  (不过, 0-15 摩尔%), 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)  $\text{Li}_2\text{O}$ 。

[0247] 在预成形体 2-1 ~ 2-3 的任一种中, 优选包括 0-15 摩尔%  $\text{BaO}$  作为任意成分, 前述光学玻璃包括  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 10 重量%, 且小于 5 重量%的  $\text{TiO}_2$ , 相对于总体玻璃成分的合计量, 还添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 另外, 优选  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 (重量比) 小于 0.5。

[0248] 第 3 预成形体 (以下称为预成形体 3) 其特征是由作为玻璃成分包括:

[0249]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、

[0250]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%、

[0251]  $\text{TiO}_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、

[0252]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、

[0253]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%、

[0254]  $\text{WO}_3$  1-20 摩尔%、

[0255]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、

[0256]  $\text{ZnO}$  0-10 重量% (不过, 10 重量%除外), 和  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 (重量比) 小于 0.5、

[0257] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。

[0258] 预成形体 3 可进一步细分类成预成形体 3-1 ~ 3-3 的 3 类。

[0259] 首先, 预成形体 3-1, 是预成形体 3, 其中前述光学玻璃包括  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  超过 4 重量%,  $\text{Li}_2\text{O}$  为 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)。

[0260] 其次, 预成形体 3-2, 是预成形体 3, 其中前述光学玻璃包括  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  作为必要成分,  $\text{Li}_2\text{O}$  为 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)。

[0261] 预成形体 3-3, 是预成形体 3, 其中前述光学玻璃包括小于 15 重量%的  $\text{WO}_3$  (不过, 0-15 摩尔%), 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)  $\text{Li}_2\text{O}$ 。

[0262] 在预成形体 3-1 ~ 3-3 的任一种中, 优选包括 0-15 摩尔%  $\text{BaO}$  作为任意成分, 前述光学玻璃还包括  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 10 重量%, 且包括  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  含量小于 5 重量%,  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 小于 0.1, 相对于总体玻璃成分的合计量, 还添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。

[0263] 第 4 预成形体 (以下称为预成形体 4) 其特征是由作为玻璃成分包括:

[0264]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、

[0265]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔%、

[0266]  $\text{TiO}_2$  0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、

[0267]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)、

[0268]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-30 摩尔%、

[0269]  $\text{WO}_3$  1-20 摩尔%、

[0270]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、

- [0271]  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量为 0-15 重量% (不过, 15 重量%除外),
- [0272] 和  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 (重量比) 小于 0.5、
- [0273] 折射率 (nd) 为 1.7 或以上, 且阿贝数 (vd) 为 32 或以下的光学玻璃构成。
- [0274] 预成形体 4 进一步细分类成预成形体 4-1 ~ 4-3 的 3 类。
- [0275] 首先, 预成形体 4-1, 是预成形体 4, 其中前述光学玻璃包括  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  超过 4 重量%,  $\text{Li}_2\text{O}$  为 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)。
- [0276] 其次, 预成形体 4-2, 是预成形体 4, 其中前述光学玻璃包括  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  作为必要成分,  $\text{Li}_2\text{O}$  为 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)。
- [0277] 预成形体 4-3, 是预成形体 4, 其中前述光学玻璃包括小于 15 重量%的  $\text{WO}_3$  (不过, 0-15 摩尔%), 3-15 重量% (不过, 3 重量%除外)  $\text{Li}_2\text{O}$ 。
- [0278] 在预成形体 4-1 ~ 4-3 的任一种中, 优选包括 0-15 摩尔%  $\text{BaO}$  作为任意成分, 前述光学玻璃还包括  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 10 重量%,  $\text{TiO}_2$  含量小于 5 重量%,  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 小于 0.1, 相对于总体玻璃成分的合计量, 还添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 优选  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量超过 6 重量%。
- [0279] 下面, 说明形成预成形体 1-4 的玻璃中组成限定的理由。
- [0280]  $\text{P}_2\text{O}_5$  是玻璃的网络结构的形成物, 是保持玻璃制造中所需稳定性用的必要成分。但是,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量如果超过 70 摩尔%, 玻璃转变温度或屈服点上升, 耐候性差。如果小于 15 摩尔%, 玻璃的失透倾向增加, 因此玻璃变不稳定, 所以  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量在 15-70 摩尔%范围。 $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量优选在 17-67 摩尔%范围。
- [0281] 为了不使用时使玻璃具有高折射率・高色散等的特性,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  是优选含有的成分。但是, 由于过量的引入, 玻璃的转变温度和屈服点会升高, 稳定性也差, 高温的熔融性变坏。另外, 在玻璃精密加压成形时, 由于产生易于发泡与着色的问题, 所以其量在 1-30 摩尔%的范围, 优选 5-25 摩尔%范围, 更优选 5-20 摩尔%范围。而且, 从得到高折射率和高色散特性, 且提高失透稳定性、光透射率特性和高温熔融性、玻璃转变温度降低与低屈服点化, 防止精密加压成形时发泡与着色的观点考虑, 更优选  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 小于 0.1 那样确定  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的含量。
- [0282]  $\text{TiO}_2$  是必要成分, 含量超过 0 摩尔%, 以便提高玻璃的折射率与色散性, 具有提高失透稳定性的效果。但是, 如果其含量超过 20 摩尔%, 玻璃的失透稳定性和透射率变差, 屈服点和液相温度急剧上升, 在精密加压成形时玻璃易于着色, 所以其含量限制在 0-20 摩尔% (不过, 0 摩尔%除外)。 $\text{TiO}_2$  的含量优选在 0.5-20 摩尔%范围, 更优选在 0.5-15 摩尔%范围, 特别优选 0.5-12 摩尔%范围。
- [0283] 特别是在成形熔融玻璃块制作精密加压成形用预成形体的情况下, 如果玻璃稳定性低, 就会失透而成为不良品。另外, 为防止失透, 如果提高玻璃的流出温度, 玻璃的粘性降低, 高质量的精密加压成形用预成形体的制造困难。即使在解决这样的问题上,  $\text{TiO}_2$  也不能欠缺。在上述的范围中, 玻璃的折射率与色散变得更大, 而且, 为了成形熔融玻璃块制作精密加压成形用预成形体,  $\text{TiO}_2$  的引入量更优选 1-10 摩尔%, 特别优选 2-8 摩尔%。
- [0284]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  也是必要成分, 它是一方面赋予玻璃高的折射率与高的色散性, 另一方面无论  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量多还是含量少, 都大幅扩大玻璃生产范围, 具有稳定化能力, 还提高玻璃耐候性的成分。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  由于使熔融状态的玻璃对铂或铂合金的润湿角增大, 可对在从铂制或含金的

铂合金制的管流出熔融玻璃,用后述的滴下法或落切(drop cut)法成形精密加压用的预成形体时的润湿发挥抑制效果,所以在预成形体的重量精度提高与抑制表面条纹方面非常有用。但是,其含量如果超过 30 摩尔%,相反玻璃可能会易于失透,同时也易于着色。

[0285] 确定  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量下限的基准对预成形体 1 和 2 与预成形体 3 和 4 的情况是不相同的。由于赋予预成形体 1 和 2 更稳定且作为预成形体更优良的特性,所以含超过 6 摩尔%,优选 6.5 摩尔%或以上的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。鉴于上述的理由,在预成形体 1 和 2 的情况下, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的含量超过 6 摩尔至 30 摩尔%,优选 6.5-30 摩尔%,更优选 6.5-25 摩尔%,特别优选 6.5-15 摩尔%,进一步更优选 6.5-10 摩尔%。

[0286] 在预成形体 3 和 4 的情况下,为提高玻璃的稳定性,赋予作为预成形体的优良特性, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的含量在 0-30 摩尔%范围(不过,0 摩尔%除外), $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的下限根据与共存的  $\text{TiO}_2$  的量的关系确定。即使  $\text{TiO}_2$  含量/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量(重量比)小于 0.5 这样来确定  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的量。前述的重量比优选超过 0 至 0.4。 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是共同赋予玻璃高的折射率与高色散特性的成分。将  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  进行比较时,从提高玻璃稳定性和改善熔融玻璃的上述润湿性等方面考虑, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  引入量变多,是实现上述光学特性所希望的。通过从这种观点出发对  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的引入量进行详细研究,知道根据上述的重量比来规定 2 成分的引入量是可以的。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的含量优选在 0.5-30 摩尔%范围,更优选在 0.5-25 摩尔%范围,进一步优选在 0.5-15 摩尔%范围,还优选在 1-15 摩尔%范围,进一步更优选在超过 2 摩尔%至 15 摩尔%的范围,特别优选在超过 2 摩尔%至 10 摩尔%的范围。

[0287] 而且,在预成形体 1-1、2-1、3-1 和 4-1 中, $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的引入量超过 4 重量%,优选 4.5 重量%或以上,更优选 5 重量%或以上。因此,玻璃的稳定性、耐候性、润湿抑制效果可进一步提高。另外,以下的效果也可进一步提高。从流出管,例如铂合金制的管如果长期流出熔融玻璃,管的表面粗糙生成微细的凹凸,有时扰乱玻璃的流动。由流出的玻璃成形精密加压成形用预成形体的情况下,如果在玻璃流动中产生扰乱,就产生条纹成为不良品。含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃即使经过长期流出,管的表面总是光滑不失去光泽。另外,即使是有上述状凹凸的管,通过含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃的流出,也具有恢复管表面金属光泽的效果。通过利用这样的效果,可以防止条纹发生,在高的生产率下制备高质量的精密加压成形用预成形体。另外,如前所述,含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃具有不易润湿流出管的外周的性质。润湿后的玻璃变质,这种变质玻璃引入流出的熔融玻璃中,降低预成形体的质量,但是,通过  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的引入可降低玻璃润湿,可防止预成形体的质量降低。另外,从管滴下玻璃成形预成形体时,由于玻璃润湿,有时降低预成形体的重量精度,但是,含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃由于降低润湿,可成形重量精度高的预成形体。

[0288]  $\text{B}_2\text{O}_3$  是任意成分,是对玻璃的熔融性提高与玻璃的均质化非常有效的成分,同时,引入少量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  改变在玻璃内部的 OH 的结合性,是对精密加压成形时防止玻璃发泡的非常有效的成分。因此,在进一步提高上述的效果上,在预成形体 1-2、2-2、3-2 和 4-2 中, $\text{B}_2\text{O}_3$  是作为必要成分引入的。但是,如果含 30 摩尔%以上,玻璃的耐候性变差,玻璃变得不稳定,所以其含量限定在 0-30 摩尔%范围。 $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量优选在 1-30 摩尔%,更优选在 1-25 摩尔%。

[0289]  $\text{WO}_3$  是任意成分,是不使用  $\text{PbO}$  而降低玻璃的转变温度,而且可赋予玻璃高折射率高色散特性的成分。 $\text{WO}_3$  与碱金属氧化物同样,显示降低玻璃转变温度与屈服点的作用,另外,具有提高折射率的效果,具有抑制预成形体和预成形模的润湿性的效果,所以在精密加

压成形时提高玻璃的脱模性。另外,也具有抑制在精密加压成形时玻璃发泡的效果。但是,如果过量引入,由于预成形体变得易于着色,玻璃的高温粘性降低,所以从流出管流出熔融玻璃成形精密加压成形用预成形体变困难。而且,在精密加压成形品的表面易产生放射状的损伤。因此,其含量为 1-20 摩尔%,  $\text{WO}_3$  的含量优选为 2-20 摩尔%,更优选为 2.5-20 摩尔%的范围。

[0290] 而且,从得到充分的  $\text{WO}_3$  引入效果上考虑,相对于在阳离子比中的 Nb、W、Ti 和 Bi 的合计量, W 的比率 ( $\text{W}/(\text{Nb}+\text{W}+\text{Ti}+\text{Bi})$ ) 优选在 0.035 或以上,更优选在 0.04 或以上,特别优选 0.045 或以上,还更优选在 0.05 或以上。 $\text{W}/(\text{Nb}+\text{W}+\text{Ti}+\text{Bi})$  的上限基本上可在 0.2 左右。而且,在预成形体 1-3、2-3、3-3 和 4-3 中, $\text{WO}_3$  的引入量小于 15 重量% (不过,0-15 摩尔%),优选为 14.5 重量%或以下,更优选 14 重量%或以下。在这些情况下,由于优选引入  $\text{WO}_3$ ,所以在预成形体 1-3、2-3、3-3 和 4-3 中, $\text{WO}_3$  的引入量更优选 1-15 摩尔%。

[0291] 另外,在预成形体 1-1、1-2、2-1、2-2、3-1、3-2、4-1 和 4-2 中,优选引入  $\text{WO}_3$  的量小于 15 重量% (不过,0-15 摩尔%),更优选 14.5 重量%或以下,进一步优选 14 重量%或以下。

[0292]  $\text{SiO}_2$  是任意成分,如果过量含有,玻璃的转变温度和屈服点上升,同时,很难得到希望的光学特性,所以其含量为 0-5 重量% (不过,5 重量%除外)。  $\text{SiO}_2$  含量优选的范围为 0-4 重量%,更优选 0-2 重量%,不含更好。而且,用摩尔%表示的  $\text{SiO}_2$  的优选含量为 0-2 摩尔%,更优选 0-1 摩尔%。

[0293]  $\text{ZnO}$  是为提高玻璃的折射率与色散性引入的任意成分,少量引入,还具有降低玻璃的转变温度和屈服点或降低液相温度的效果。但是,如果含量高,显著恶化了玻璃的失透稳定性,有时反而提高了液相温度。因此,在预成形体 1 和 3 中, $\text{ZnO}$  的含量为 0-10 重量% (不过,10 重量%除外)。另外,在预成形体 2 和 4 中,含  $\text{ZnO}$  时,其优选的含量为 0-10 重量% (不过,10 重量%除外)。而且,在预成形体 1-4 中的任一个中, $\text{ZnO}$  的含量更优选 0-9 重量%,进一步优选 0.2-9 重量%,另外,用摩尔%表示的  $\text{ZnO}$  优选含量为 0-12 摩尔%,更优选 1-10 摩尔%,进一步优选为 2-8 摩尔%。

[0294]  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$ ,任一个都为降低玻璃的转变温度、屈服点与液相温度,改进玻璃的高温熔融性而引入的成分。但是,如果含  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  过量,不仅玻璃的稳定性变差,而且玻璃的耐候性与耐久性也有变差的倾向。

[0295] 因此,在预成形体 2 和 4 中, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量为 0-15 重量% (不过,15 重量%除外)。在预成形体 1 和 3 中, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量优选为 0-15 重量% (不过,15 重量%除外)。

[0296] 而且,在预成形体 1-4 中的任一个中, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量更优选为 0-14 重量%,进一步优选为 5-14 重量%。另外,用摩尔%表示的上述合计量的优选范围是小于 42 摩尔%,更优选 38 摩尔%或以下。

[0297] 另外,在预成形体 1-4 的任一个中,从提高玻璃的稳定性、耐候性、耐久性的观点考虑,优选  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 10 重量%。

[0298] 在上述的碱金属氧化物中,无论是降低玻璃转变温度与屈服点温度,还是提高折射率,最有效的是  $\text{Li}_2\text{O}$ ,在本发明中,积极地引入  $\text{Li}_2\text{O}$ 。关于  $\text{Li}_2\text{O}$ ,在预成形体 1-4 的任一个中的引入量为 3-15 重量% (不过,3 重量%除外),优选超过 3 重量%,小于 15 重量%,

更优选 3.1-14.9 重量%。而且,更希望含有 30 摩尔%或以下,还更希望在 25 摩尔%或以下的范围。特别优选满足前述范围的同时含量小于 5 重量%。为了同时赋予高折射率特性和低温软化性,相对于在赋予高折射率的成分中  $\text{WO}_3$  实现了特别的效果,在碱金属氧化物中  $\text{Li}_2\text{O}$  实现了特别的效果。就是说,一方面维持玻璃的稳定性,另一方面同时赋予上述的诸特性,特别优选  $\text{WO}_3$  与  $\text{Li}_2\text{O}$  一起共存。

[0299] 用摩尔%表示的  $\text{Li}_2\text{O}$  优选含量为 2-30 摩尔%,更优选为 2-25 摩尔%,进一步优选 4-25 摩尔%,特别优选 5-20 摩尔%。

[0300] 关于  $\text{Na}_2\text{O}$ ,优选含有 0-30 摩尔%,更优选超过 0 摩尔%至 30 摩尔%,进一步优选在 1-20 摩尔%的范围。特别优选满足上述范围的同时小于 5 重量%的含量。

[0301] 关于  $\text{K}_2\text{O}$ ,优选 0-30 摩尔%,更优选 0-25 摩尔%,进一步优选 0.1-10 摩尔%。而且,引入上述  $\text{Li}_2\text{O}$  的  $\text{Li}_2\text{O}$  含量的比率 ( $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ ) 优选在 0.4 或以上,更优选在 0.44 或以上,进一步优选在 0.5 或以上。

[0302]  $\text{BaO}$  是任意成分,是提高玻璃的折射率和失透稳定性(耐失透性),降低液相温度有效的成分。特别在多量  $\text{WO}_3$  引入的情况下,引入  $\text{BaO}$  可高效地抑制玻璃着色,提高失透稳定性,在  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量少的情况下,也具有提高玻璃耐候性的效果。但是, $\text{BaO}$  的量如果超过 15 摩尔%,玻璃不仅变得不稳定,而且转变温度、屈服点都升高,所以在含有的情况下,其含量优选为 0-15 摩尔%。 $\text{BaO}$  的含量,更优选为 0-12 摩尔%,进一步优选为 0-11 摩尔%,还更优选为 0-10 摩尔%。

[0303]  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  是为调整玻璃的稳定性与耐候性而可以引入的任意成分,但是,如果过量含有,由于玻璃变得非常不稳定,所以其含量分别优选为 0-25 摩尔%,更优选为 0-15 摩尔%, $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{SrO}$  的合计量进一步优选为 0-10 摩尔%。

[0304]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  是具有玻璃稳定性与光学常数调整作用的任意成分。但是,这些成分全都提高玻璃转变温度,使精密加压成形中造成困难,所以优选控制其含量, $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 0-15 摩尔%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  为 0-10 摩尔%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  为 0-10 摩尔%、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  为 0-10 摩尔%、 $\text{ZrO}_2$  为 0-10 摩尔%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为 0-10 摩尔%。更优选的量为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 0-12 摩尔%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  为 0-8 摩尔%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  为 0-8 摩尔%、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  为 0-8 摩尔%、 $\text{ZrO}_2$  为 0-8 摩尔%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为 0-8 摩尔%。而且,优选控制  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的合计量小于 5 摩尔%,更优选小于 2 摩尔%。

[0305]  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  是玻璃的有效澄清剂。但是,如果添加过量,由于在精密加压成形时玻璃易发泡,所以其含量相对于总体玻璃成分的合计量的重量比优选为 0-1 重量%(不过,1 重量%除外),更优选为 0-0.9 重量%。

[0306] 而且,形成预成形体 1-4 的玻璃不含  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Tl}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$  中的任一种。所谓[不含]意思是在玻璃的调整时,不使用这些成分作为原料,在这些成分以外的原料中含这些成分作为不可避免的杂质的情况下,视为相当于[不含]。 $\text{Ag}_2\text{O}$  易还原,在玻璃中以金属银的微粒形式析出,有时发生光散射,由于是达到本发明目的的不必要成分,所以预成形体 1-4 不含  $\text{Ag}_2\text{O}$ 。特别是  $\text{Ag}_2\text{O}$  在氮气等的非氧化性气氛中进行精密加压成形时易产生上述析出。 $\text{Tl}_2\text{O}$  稀少,且由于有毒,所以预成形体 1-4 不含  $\text{Tl}_2\text{O}$ 。 $\text{PbO}$  与  $\text{As}_2\text{O}_3$  同样,在精密加压成形时被还原,在精密加压成形品的表面上析出成为金属铅。因此,它附着在精密加压成形的透镜成形用的型材上等,不仅不能维持精密加压成形的透镜的转印面的面精度,而且必须除去附着

在模上的金属铅进行维护保养,不适于大量生产。另外,还存在环境污染的问题。所以,预成形体 1-4 中不含 PbO。

[0307] 如果考虑对环境的影响,应当避免引入  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$  等。从熔融玻璃直接成形预成形体时,不希望引入挥发性高的成分。因此,优选不引入 F。另外,由于  $\text{TeO}_2$  的毒性, $\text{GeO}_2$  是高价原料,所以优选不引入。

[0308] 在形成预成形体 1-4 的玻璃中,通过各成分上述优选范围的任意组合,可作为更优选的组成范围,但列举其中几个优选的组成范围。

[0309] 预成形体 1 和 2 中的优选组成范围的实例

[0310] 在预成形体 1-1 ~ 1-4 和预成形体 2-1 ~ 2-4 中,作为优选可列举

[0311] (1) 由含  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计量小于 10 重量%,  $\text{TiO}_2$  小于 5 重量%,相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃构成的。

[0312] (2) 由含  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计量小于 10 重量%,  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 (重量比) 小于 0.5,相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃构成的。

[0313] (3) 由作为玻璃成分包括:

[0314]  $\text{P}_2\text{O}_5$  17-67 摩尔%、

[0315]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  1-30 摩尔% (特别优选 5-20 摩尔%)、

[0316]  $\text{TiO}_2$  0.5-12 摩尔%、

[0317]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  6.5-25 摩尔%、

[0318]  $\text{B}_2\text{O}_3$  1-25 摩尔%、

[0319]  $\text{WO}_3$  1-20 摩尔%、

[0320]  $\text{SiO}_2$  0-4 重量%、

[0321]  $\text{ZnO}$  0.2-9 重量%、

[0322]  $\text{Li}_2\text{O}$  1-25 摩尔% (不过,小于 5 重量%)、

[0323]  $\text{Na}_2\text{O}$  1-20 摩尔%、

[0324]  $\text{K}_2\text{O}$  0.1-10 摩尔%、

[0325] 不过, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 5-14 重量%、

[0326]  $\text{BaO}$  0-11 摩尔%、

[0327] 不过, $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 小于 0.1,

[0328] 相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃构成的。

[0329] (4) 上述 (1) 与 (2) 组合的、(2) 与 (3) 组合的、(1) 与 (3) 组合的、(1)、(2) 与 (3) 组合的。

[0330] 预成形体 3 和 4 中优选的组成范围的实例

[0331] 在预成形体 3-1 ~ 3-4 和 4-1 ~ 4-4 中,

[0332] (5) 由包括  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 10 重量%、 $\text{TiO}_2$  小于 5 重量%并含有  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,且  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 小于 0.1,相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃构成的。

[0333] (6) 由包括  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  超过 6 重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  合计量小于 10 重量%、 $\text{TiO}_2$  小于 5 重量%、相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃构成的。

[0334] (7) 由作为玻璃成分包括:

- [0335]  $P_2O_5$  17-67 摩尔%、
- [0336]  $Nb_2O_5$  5-20 摩尔%、
- [0337]  $TiO_2$  0.5-12 摩尔%、
- [0338]  $B_2O_3$  1-25 摩尔%、
- [0339]  $WO_3$  1-20 摩尔%、
- [0340]  $SiO_2$  0-4 重量%、
- [0341]  $ZnO$  0.2-9 重量%、
- [0342]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  为 5-14 重量%、
- [0343]  $Li_2O$  1-25 摩尔%（不过，小于 5 重量%）、
- [0344]  $Na_2O$  1-20 摩尔%、
- [0345]  $K_2O$  0.1-10 摩尔%、
- [0346]  $BaO$  0-11 摩尔%、
- [0347] 其中， $Bi_2O_3$  重量比（ $TiO_2$  含量 /  $Bi_2O_3$  含量）超过 0 至 0.4，重量比（ $TiO_2$  含量 /  $Nb_2O_5$  含量）小于 0.1，相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $Sb_2O_3$  的玻璃构成的。
- [0348] 在预成形体 1-4 中，共同的优选组成范围的实例
- [0349] 在预成形体 1-4 中，作为优选可列举
- [0350] (8)  $Na_2O$  的含量小于 5 重量%的。
- [0351] (9) 由含  $SiO_2$  为 0-2 重量%的玻璃构成的。（特别优选不含  $SiO_2$ ）
- [0352] (10) 由  $P_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  和  $BaO$  的合计量超过 95 摩尔%的玻璃构成的。
- [0353] (11) 由  $P_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  和  $BaO$  的合计量超过 98 摩尔%的玻璃构成的。
- [0354] (12) 由  $P_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  和  $BaO$  的合计量超过 99 摩尔%的玻璃构成的。
- [0355] (13) 由  $P_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  和  $BaO$  的合计量为 100 摩尔%，相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $Sb_2O_3$  的玻璃构成的。
- [0356] 在预成形体 1-4 中，从实现更高的玻璃稳定性、更低转变温度和低着色性上考虑，优选折射率 (nd) 为 1.7-2.0，阿贝数 (vd) 为 20-32 的范围。具有本发明中规定的范围的玻璃组成的玻璃中，基本上折射率 (nd) 为 1.7-2.0，阿贝数 (vd) 为 20-32 的范围。在本发明规定范围中调整玻璃组成，使折射率和阿贝数在上述的范围内，得到满足玻璃稳定性、更低转变温度和低着色性的玻璃预成形体。而且，构成上述各预成形体的玻璃不但折射率高，而且具有在精密加压成形中适宜的低温软化性，具备可从熔融玻璃块直接成形预成形体的优良的稳定性，所以在折射率 (nd) 比 1.80 高的范围内更有效，在折射率 (nd) 比 1.83 高的范围内更有效。
- [0357] 另外，在预成形体 1-4 中，为了进行精密加压成形时控制降低加压成形模的温度，优选玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 为 600℃或以下，更优选在 550℃或以下，进一步优选在 500℃或以下。另外，屈服点 ( $T_s$ ) 优选在 650℃或以下，更优选在 600℃或以下，进一步优选在 550℃或以下。
- [0358] 具有本发明中规定的范围的玻璃组成的玻璃，基本上具有上述范围的玻璃转变温

度和屈服点。以本发明中规定的范围调整玻璃组成,得到具有在上述范围内的玻璃转变温度和屈服点的玻璃预成形体。

[0359] 另外,将上述玻璃对  $10.0 \pm 0.1$  毫米的厚度换算时,在 280–700 纳米中光谱透射率为 80% 的波长 (以下称  $\lambda_{80}$ ) 优选为 570 纳米或以下,更优选为 550 纳米或以下,进一步优选在 520 纳米或以下。而且,上述光谱透射率为 5% 的波长 (以下称  $\lambda_5$ ) 优选为 400 纳米或以下,更优选 390 纳米或以下。

[0360] 具有本发明中规定的范围的玻璃组成的玻璃,基本上具有上述范围的  $\lambda_{80}$  和  $\lambda_5$ 。按本发明中规定的范围调整玻璃组成,得到具有在上述范围内的  $\lambda_{80}$  和  $\lambda_5$  的玻璃预成形体。

[0361] 而且,上述光谱透射率是使用与形成预成形体的光学玻璃相同的玻璃构成的、两面平行且光学研磨的厚度为  $10.0 \pm 0.1$  毫米的板状试样测试的。光谱透射率是垂直入射试样表面的入射光的光量与透过试样的透射光的光量的比 (透射光的光量 / 入射光的光量)。入射光的光量与透过光的光量的差中包括试样表面的反射损失和试样内部的吸收、散射等的损失。而且,试样的厚度不是  $10.0 \pm 0.1$  毫米的情况下,也可使用公知的方法换算成厚度相当于  $10.0 \pm 0.1$  毫米的试样的光谱透射率。

[0362] 而且,上述的玻璃示出在  $\lambda_5$ –700 纳米范围内,厚度换算成  $10.0 \pm 0.1$  毫米的光谱透射率为 5% 或以上的值,在  $\lambda_{80}$ –700 纳米范围内,厚度换算成  $10.0 \pm 0.1$  毫米的光谱透射率为 80% 或以上的值。

[0363] 再者,从熔融玻璃成形高质量的预成形体上考虑,上述玻璃的液相温度 (LT) 优选小于  $1000^\circ\text{C}$ ,更优选小于  $960^\circ\text{C}$ 。

[0364] 具有本发明中规定的范围的玻璃组成的玻璃,基本上具有上述范围的液相温度 (LT)。以本发明中规定的范围调整玻璃组成,得到具有上述范围内的液相温度 (LT) 的玻璃预成形体。

[0365] 另外,优选的比重是 3.4–4.5 范围,在  $100$ – $300^\circ\text{C}$  的平均线膨胀系数 ( $\alpha$ ) 优选的范围为  $90$ – $140 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。具有本发明中规定的范围的玻璃组成的玻璃,基本上具有上述范围的比重和平均线膨胀系数。以本发明中规定范围调整玻璃组成,得到具有在上述范围内的比重和平均线膨胀系数的玻璃预成形体。

[0366] 各物性的测定方法,记载于实施例。

[0367] 下面说明阿贝数 ( $v_d$ ) 超过 32 的光学玻璃构成的预成形体。

[0368] 第 5 预成形体 (以下称预成形体 5) 其特征是由作为玻璃成分包括

[0369]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15–70 摩尔%、

[0370]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.1–7 摩尔% (不过,7 摩尔%除外)、

[0371]  $\text{Na}_2\text{O}$  0–30 摩尔%、

[0372]  $\text{K}_2\text{O}$  0–30 摩尔%、

[0373] 不过,  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量 小于 40 摩尔%、

[0374]  $\text{ZnO}$  0–35 摩尔%、

[0375]  $\text{CaO}$  0–35 摩尔%、

[0376]  $\text{BaO}$  0–50 摩尔%、

[0377]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0–35 摩尔%、

- [0378]  $\text{WO}_3$  0-25 摩尔%、
- [0379] 不过,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  的合计量超过 0 摩尔%、
- [0380]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、和
- [0381] 相对于总体玻璃成分的合计含量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,
- [0382] 阿贝数 (vd) 超过 32 的光学玻璃构成。
- [0383] 第 6 预成形体 (以下称预成形体 6) 其特征是由作为玻璃成分包括
- [0384]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、
- [0385]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.1-7 摩尔% (不过, 7 摩尔%除外)、
- [0386]  $\text{Li}_2\text{O}$  10-40 摩尔% (不过, 10 摩尔%和 40 摩尔%除外)、
- [0387]  $\text{Na}_2\text{O}$  0-30 摩尔%、
- [0388]  $\text{K}_2\text{O}$  0-30 摩尔%、
- [0389] 不过,  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量小于 40 摩尔%、
- [0390]  $\text{ZnO}$  0-35 摩尔%、
- [0391]  $\text{CaO}$  0-35 摩尔%、
- [0392]  $\text{BaO}$  0-50 摩尔%、
- [0393]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-35 摩尔%、
- [0394]  $\text{WO}_3$  0-25 摩尔%、
- [0395]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、和
- [0396] 相对于总体玻璃成分的合计含量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,
- [0397] 阿贝数 (vd) 为 32 以上的光学玻璃构成。
- [0398] 第 7 预成形体 (以下称预成形体 7) 其特征是由作为玻璃成分包括
- [0399]  $\text{P}_2\text{O}_5$  15-70 摩尔%、
- [0400]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.1-7 摩尔% (不过, 7 摩尔%除外)、
- [0401]  $\text{Na}_2\text{O}$  0-30 摩尔%、
- [0402]  $\text{K}_2\text{O}$  0-30 摩尔%、
- [0403]  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的合计量 小于 40 摩尔%、
- [0404]  $\text{ZnO}$  0-35 摩尔%、
- [0405]  $\text{CaO}$  0-35 摩尔%、
- [0406]  $\text{BaO}$  20-50 摩尔% (不过, 20 摩尔%除外)、
- [0407]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-35 摩尔%、
- [0408]  $\text{WO}_3$  0-25 摩尔%、
- [0409]  $\text{SiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、和
- [0410] 相对于总体玻璃成分的合计含量添加 0-1 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,
- [0411] 阿贝数 (vd) 为 32 以上的光学玻璃构成。
- [0412] 在预成形体 5-7 任一个中, 前述光学玻璃含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  超过 0 重量%、 $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 (重量比) 小于 0.5, 优选  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 小于 0.1, 优选包括  $\text{TiO}_2$  0-5 重量% (不过, 5 重量%除外)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-30 重量% (不过, 30 重量%除外)。
- [0413] 以下, 说明形成预成形体 5-7 的玻璃中组成限定的理由。
- [0414]  $\text{P}_2\text{O}_5$  是玻璃的网络结构的形成组分, 是使玻璃有制造中所需稳定性的必要成分。从

降低玻璃转变温度与降低屈服点,提高耐候性、提高失透稳定性的观点考虑,  $P_2O_5$  的含量为 15-70 摩尔%的范围,优选在 17-67 摩尔%范围。

[0415]  $Bi_2O_3$  是必要成分,是无论  $P_2O_5$  含量多还是含量少,都可大幅扩大玻璃生产范围,具有稳定化能力的成分,另外,是提高玻璃耐候性的成分。另外,由于使熔融状态的玻璃对铂的润湿角变大,对从铂制或含金的铂合金制的管流出熔融玻璃,用后述的滴下法或落切法成形精密加压用预成形体时的润湿发挥抑制效果,所以在预成形体的重量精度提高与抑制表面条纹方面非常有用。因此, $Bi_2O_3$  的含量为 0.1 摩尔%或以上,但是,其含量如果为 7 摩尔%或以上,有时反而玻璃易于失透,同时也易于着色。所以,其含量为 0.1-7 摩尔% (不过,7 摩尔%除外)。优选的含量为 0.1-6 摩尔%,更优选的含量为 0.2-6 摩尔%。

[0416]  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$ ,是用于提高玻璃的耐失透性、降低玻璃的转变温度、降低屈服点与液相温度,改进玻璃的高温熔融性而引入的成分。但是,如果含  $Na_2O$  和  $K_2O$  各比 30 摩尔%高,或者如果含  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计量在 40 摩尔%或以上,不仅玻璃的稳定性变差,而且玻璃的耐候性和耐久性也有变差的倾向。因此, $Na_2O$  的含量为 0-30 摩尔%, $K_2O$  的含量为 0-30 摩尔%和  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计量小于 40 摩尔%。

[0417]  $Na_2O$  的含量,优选为 1-30 摩尔%,更优选 1-20 摩尔%,进一步优选满足上述范围的同时小于 5 重量%。

[0418]  $K_2O$  的含量,优选为 0-25 摩尔%,更优选 0.1-10 摩尔%。

[0419] 关于  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  和  $K_2O$  的合计含量优选 12-39 摩尔%,更优选 12-38 摩尔%。

[0420] 而且,在预成形体 6 中, $Li_2O$  的含量为 10-40 摩尔% (不过,10 摩尔%和 40 摩尔%都除外),优选 10.1-35 摩尔%。

[0421]  $ZnO$  少量引入具有降低玻璃的转变温度和屈服点或液相温度的效果。但是,如果含量高,显著恶化了玻璃的失透稳定性,反而有时液相温度提高。因此, $ZnO$  的含量为 0-35 摩尔%。 $ZnO$  的含量优选为 1-20 摩尔%,更优选 2-20 摩尔%。

[0422]  $CaO$  是为调整玻璃的稳定性与耐候性而引入的任意成分,但是,如果过量含有,玻璃变得非常不稳定,所以其含量优选为 0-35 摩尔%,更优选为 0-10 摩尔%,进一步优选 0-5 摩尔%。

[0423]  $BaO$  是提高玻璃失透稳定性 (耐失透性),降低液相温度用的有效成分。在  $P_2O_5$  含量少的情况下,也具有提高玻璃耐候性的效果。但是,如果超过 50 摩尔%,玻璃不仅不稳定,而且转变温度、屈服点都升高,所以  $BaO$  的含量为 50 摩尔%或以下。

[0424] 在预成形体 5 和 6 中, $BaO$  的含量为 0-50 摩尔%;在预成形体 7 中, $BaO$  的含量为 20-50 摩尔% (不过,20 摩尔%除外);在预成形体 5 和 6 中, $BaO$  的含量优选为 20-50 摩尔% (不过,20 摩尔%除外)。在预成形体 5-7 中的任一个中, $BaO$  的含量更优选为 20-40 摩尔% (不过,20 摩尔%除外),进一步优选 20-30 摩尔% (不过,20 摩尔%除外)。

[0425]  $Nb_2O_5$  是任意成分,可为不使用  $PbO$  而赋予所希望的光学特性而含有的之。但是,由于过量的引入,玻璃的转变温度与屈服点会升高,稳定性变差,高温熔融性也变坏。另外,在精密加压成形时,由于产生玻璃易发泡与易着色的问题,所以其量在 0-35 摩尔%的范围,优选 0-15 摩尔%范围,更优选 0-10 摩尔%范围。另外,以重量为基准, $Nb_2O_5$  的量优选为 0-30 重量% (不过,30 重量%除外),更优选 0-20 重量%,进一步优选为 0-10 重量%。

[0426]  $WO_3$  是任意成分,但是,是不使用  $PbO$  时可使玻璃的转变温度降低的成分。 $WO_3$  与

碱金属氧化物同样,显示降低玻璃转变温度与屈服点的作用,同时,具有抑制预成形体与加压成形模的润湿性效果,所以在精密加压成形时有提高玻璃的脱模性的效果。但是,如果过量含有,预成形体易着色,另一方面,玻璃的高温粘性降低,所以精密加压成形用预成形体的成形变困难,所以其含量为 0-25 摩尔%。优选为 0-10 摩尔%,更优选为 0-7 摩尔%的范围。而且,在预成形体 5 中,为了易得到希望的光学常数,和提高精密加压成形时的脱模性,所以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  的合计量超过 0 摩尔%。

[0427]  $\text{SiO}_2$  是任意成分,由于过量引入,玻璃的转变温度与屈服点上升,所以其含量为 0-5 重量% (不过,5 重量%除外)。 $\text{SiO}_2$  含量优选的范围为 0-4 重量%,更优选 0-2 重量%,不含更好。

[0428]  $\text{B}_2\text{O}_3$  是任意成分,是提高玻璃的熔融性与均质化非常有效的成分,同时,少量引入改变在玻璃的内部的 OH 的结合性,是在精密加压成形时防止玻璃发泡的非常有效的成分。但是,如果含  $\text{B}_2\text{O}_3$  高于 10 摩尔%,玻璃的耐候性变差,玻璃变不稳定,所以其含量优选在 0-10 摩尔%,更优选在 0-5 摩尔%。

[0429]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  是具有玻璃稳定性与光学常数调整作用的任意成分。但是,这些成分全都提高玻璃转变温度,所以其含量控制在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  优选为 0-15 摩尔%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  优选为 0-10 摩尔%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  优选为 0-10 摩尔%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  优选为 0-10 摩尔%、 $\text{ZrO}_2$  优选为 0-10 摩尔%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  优选为 0-10 摩尔%。更优选控制为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 0-10 摩尔%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  为 0-8 摩尔%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  为 0-8 摩尔%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  为 0-8 摩尔%、 $\text{ZrO}_2$  为 0-8 摩尔%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  为 0-8 摩尔%。而且, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的合计量优选控制为 0-6 摩尔% (不过,6 摩尔%除外),更优选为 0-5 摩尔% (不过,5 摩尔%除外)。

[0430]  $\text{TiO}_2$  是任意成分,具有提高玻璃的色散性和提高失透稳定性的效果。但是,如果过量引入,玻璃的失透稳定性与透射率急剧恶化,屈服点和液相温度急剧上升,在精密加压成形时,玻璃易于着色,所以其含量优选为 0-5 重量% (不过,5 重量%除外),更优选为 0-4 重量% (不过,4 重量%除外),特别优选 0-1 重量% (不过,1 重量%除外),不引入更好。

[0431] 而且, $\text{TiO}_2$  含量/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量 (重量比) 优选小于 0.5,更优选 0-0.45。另外,在含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的情况下, $\text{TiO}_2$  含量/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 优选小于 0.1,更优选 0-0.09。而且,不含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  时,优选不含  $\text{TiO}_2$ 。

[0432]  $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$  是为调整玻璃的稳定性与耐候性而可引入的任意成分,但是,如果过量含有,玻璃变得非常不稳定,所以其含量分别优选为 0-10 摩尔%,更优选为 0-8 摩尔%。

[0433]  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  是玻璃的有效澄清剂。但是,如果添加过量,在精密加压成形时玻璃易于发泡,所以其添加量相对于总体玻璃成分的合计含量为 0-1 重量%。上述添加量的优选范围为 0-0.9 重量%。

[0434] 而且,在预成形体 5-7 中,与预成形体 1-4 相同的理由,也不含  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Tl}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$  中的任一种,优选避免引入  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$  等。另外,从熔融玻璃直接成形预成形体考虑,不希望挥发性高的成分引入。因此,优选不引入 F。另外,由于  $\text{TeO}_2$  的毒性, $\text{GeO}_2$  是高价原料,所以也都不希望引入。

[0435] 在形成预成形体 5-7 的玻璃中,通过将各成分上述优选范围任意组合,可构成更优选的组成范围。其中几个优选的组成范围列举如下。

[0436] 预成形体 5-7 中的优选组成范围的实例:

[0437] 预成形体 5-7 中,作为优选可例举如下:

[0438] (1) 由含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  超过 0 重量%,  $\text{TiO}_2$  含量/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量(重量比)小于 0.5,  $\text{TiO}_2$  含量/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量(重量比)小于 0.1 的玻璃构成的。

[0439] (2) 由包括  $\text{TiO}_2$  为 0-5 重量%(不过,5 重量%除外),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-30 重量%(不过,30 重量%除外)的玻璃构成的。

[0440] (3) 由作为玻璃成分包括:

[0441]  $\text{P}_2\text{O}_5$  17-67 摩尔%、

[0442]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.2-6 摩尔%、

[0443]  $\text{Na}_2\text{O}$  1-20 摩尔%、

[0444]  $\text{K}_2\text{O}$  0.1-10 摩尔%、

[0445] 不过, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计为 12-38 摩尔%、

[0446]  $\text{ZnO}$  2-20 摩尔%、

[0447]  $\text{CaO}$  0-5 摩尔%、

[0448]  $\text{BaO}$  20-50 摩尔%(不过,20 摩尔%除外)、

[0449]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-10 摩尔%(不过,0-10 重量%)、

[0450]  $\text{WO}_3$  0-7 摩尔%、

[0451]  $\text{SiO}_2$  0-4 重量%、

[0452]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-5 摩尔%、

[0453]  $\text{TiO}_2$  0-5 重量%(不过,5 重量%除外)、

[0454] 不过, $\text{TiO}_2$  含量/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量(重量比)为 0-0.45,

[0455] 相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃构成的。

[0456] (4) 由作为玻璃成分包括:

[0457]  $\text{P}_2\text{O}_5$  17-67 摩尔%、

[0458]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  0.2-6 摩尔%、

[0459]  $\text{Na}_2\text{O}$  1-20 摩尔%、

[0460]  $\text{K}_2\text{O}$  0.1-10 摩尔%、

[0461] 不过, $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  合计量为 12-38 摩尔%、

[0462]  $\text{ZnO}$  2-20 摩尔%、

[0463]  $\text{CaO}$  0-5 摩尔%、

[0464]  $\text{BaO}$  20-40 摩尔%(不过,20 摩尔%除外)、

[0465]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0-10 摩尔%(不过,0-10 重量%)、

[0466]  $\text{WO}_3$  0-7 摩尔%、

[0467]  $\text{SiO}_2$  0-2 重量%、

[0468]  $\text{B}_2\text{O}_3$  0-5 摩尔%、

[0469]  $\text{TiO}_2$  0-4 重量%(不过,4 重量%除外)、

[0470] 不过, $\text{TiO}_2$  含量/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量(重量比)为 0-0.45,

[0471] 相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃构成的。

[0472] (5) 含  $\text{TiO}_2$  0-1 重量%(不过,1 重量%除外)的。

[0473] (6) 不含  $\text{TiO}_2$  的。

[0474] (7) 含  $\text{SiO}_2$  0-2 重量% (不过, 2 重量%除外) 的。

[0475] (8) 不含  $\text{SiO}_2$  的。

[0476] (9) 含  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  含量 (重量比) 为 0-0.09 的。

[0477] (10)  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的合计量超过 95 摩尔%, 相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的。

[0478] (11)  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的合计量超过 98 摩尔%, 相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的。

[0479] (12)  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的合计量超过 99 摩尔%, 相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的。

[0480] (13)  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的合计量为 100 摩尔%, 相对于总体玻璃成分的合计量添加 0-0.9 重量%的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的。

[0481] 在预成形体 5-7 中, 从实现更高的玻璃稳定性、低转变温度和低着色性上考虑, 优选折射率 (nd) 为 1.45-2.0, 阿贝数 (vd) 为超过 32 且小于 95 的范围。具有本发明中规定的范围的玻璃组成的玻璃, 基本上折射率 (nd) 为 1.45-2.0, 阿贝数 (vd) 在超过 32 且小于 95 的范围。在本发明中规定范围中调整玻璃组成, 使折射率和阿贝数在上述的范围内, 得到满足玻璃稳定性、低转变温度和低着色性的玻璃预成形体。

[0482] 另外, 为了进行精密加压成形时控制加压成形模的温度低, 优选玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 为 600°C 或以下, 更优选在 550°C 或以下, 进一步优选在 500°C 或以下, 还更优选 450°C 或以下。另外, 屈服点 ( $T_s$ ) 优选在 650°C 或以下, 更优选在 600°C 或以下, 进一步优选在 550°C 或以下, 还更优选 500°C 或以下。

[0483] 最优选的范围是, 玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 为 360°C 或以下, 而屈服点 ( $T_s$ ) 为 400°C 或以下。

[0484] 而且, 从由熔融玻璃成形高质量的预成形体考虑, 上述玻璃的液相温度优选小于 1000°C, 更优选小于 900°C, 进一步优选小于 850°C, 还更优选小于 800°C。

[0485] 具有本发明中规定范围的玻璃组成的玻璃, 基本上具有上述范围的液相温度 (LT)。在本发明规定范围内调整玻璃组成, 得到具有在上述范围内的液相温度 (LT) 的玻璃预成形体。

[0486] 在预成形体 5-7 中, 优选的比重范围是 2.9-3.8, 优选的浊度值的范围在 10% 或以下, 更优选在 8.5% 或以下, 进一步优选 3% 或以下。纯水 (100°C) 浸渍时的质量减量率 ( $D_w$ ) 优选小于 0.3 重量%, 更优选小于 0.25 重量%。平均线膨胀系数 ( $\alpha$ ) 优选的范围是  $140-200 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

[0487] 具有本发明中规定的范围的玻璃组成的玻璃, 基本上具有上述范围的比重、浊度值、纯水浸渍时的质量减量率 ( $D_w$ ) 和平均线膨胀系数 ( $\alpha$ )。在本发明中规定范围内调整玻璃组成, 得到具有在上述范围内的比重、浊度值、纯水浸渍时的质量减量率 ( $D_w$ ) 和平均线膨胀系数 ( $\alpha$ ) 的玻璃预成形体。

[0488] 各物性的测定方法, 记载在实施例中。

[0489] 第 8 预成形体 (以下称预成形体 8), 其特征是由包括 15-70 摩尔%的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为必要成分, 和按重量比小于 0.5 倍  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的  $\text{TiO}_2$ , 0-5 重量% (不过, 5 重量%除外) 的  $\text{SiO}_2$  的光学玻璃构成, 整个表面是熔融状态的玻璃固化形成的。

[0490] 预成形体 8 大致分成以下预成形体 8-1 ~ 8-4。

[0491] 预成形体 8-1 是在预成形体 8 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 为 32 或以下,包括  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  超过 4 重量%至 30 摩尔%,优选在 4.5 重量%至 30 摩尔%,更优选在 5 重量%至 30 摩尔%的。

[0492] 预成形体 8-2 是在预成形体 8 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 为 32 或以下,  $\text{B}_2\text{O}_3$  作为必要成分的。

[0493] 预成形体 8-3 是在预成形体 8 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 为 32 或以下,含  $\text{WO}_3$  0-15 重量% (不过,15 重量%除外),优选 14.5 重量%或以下,更优选 14 重量%或以下的。

[0494] 预成形体 8-4 是在预成形体 8 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 超过 32,更优选 32.1 或以上的。

[0495] 第 9 预成形体 (以下称预成形体 9) 其特征是由包括 15-70 摩尔%的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为必要成分,和按重量比小于 0.5 倍  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量的  $\text{TiO}_2$ , 0-5 重量% (不过,5 重量%除外) 的  $\text{SiO}_2$  的光学玻璃构成,整个表面由自由表面形成。

[0496] 预成形体 9 大致分成以下预成形体 9-1 ~ 9-4。

[0497] 预成形体 9-1 是在预成形体 9 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 在 32 或以下,包括  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  超过 4 重量%至 30 摩尔%,优选在 4.5 重量%至 30 摩尔%,更优选在 5 重量%至 30 摩尔%的。

[0498] 预成形体 9-2 是在预成形体 9 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 在 32 或以下,  $\text{B}_2\text{O}_3$  为必要成分的。

[0499] 预成形体 9-3 是在预成形体 9 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 在 32 或以下,含  $\text{WO}_3$  0-15 重量% (不过,15 重量%除外),优选 14.5 重量%或以下,更优选 14 重量%或以下的。

[0500] 预成形体 9-4 是在预成形体 9 中,前述光学玻璃的阿贝数 (vd) 超过 32,更优选 32.5 或以上的。

[0501] 而且,预成形体 1-1 ~ 1-4、预成形体 2-1 ~ 2-4、预成形体 3-1 ~ 3-4、预成形体 4-1 ~ 4-4、预成形体 8-1 ~ 8-3、预成形体 9-1 ~ 9-3 的各个方案中的组成范围限定经任意组合的预成形体,也在本发明中可能。

[0502] 另外,预成形体 5-1 ~ 5-4、预成形体 6-1 ~ 6-4、预成形体 7-1 ~ 7-4、预成形体 8-4、预成形体 9-4 各个方案中组成范围限定经任意组合的预成形体,也在本发明中可能。

[0503] 在预成形体 8 和 9 中,  $\text{P}_2\text{O}_5$  是玻璃网络结构的形成组分,是使玻璃有制造所需稳定性的必要成分。从玻璃的低转变温度化与低屈服化、提高耐候性、提高失透稳定性的观点考虑,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量在 15-70 摩尔%的范围。优选在 17-67 摩尔%的范围。

[0504]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  是必要成分,是大幅扩大玻璃的生产范围和具有稳定化能力的成分,是提高耐候性的成分。另外,使熔融状态的玻璃对铂的润湿角变大,发挥抑制从铂或含金铂合金制的管中流出熔融玻璃,用后述的滴下法或落切法成形精密加压成形用预成形体时的润湿的效果,所以在提高预成形体的重量精度与抑制表面条纹方面很有用。 $\text{TiO}_2$  是任意成分,具有提高玻璃的色散性和失透稳定性的效果。相对上述  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量,使  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  含量为重量比 ( $\text{TiO}_2$  含量 /  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量) 小于 0.5,这样来决定玻璃的组成,由此可提供整个表面是熔融

状态的玻璃固化形成的表面或整个表面是自由表面,没有失透、条纹等适合精密加压成形的预成形体。即,为了整个表面用熔融状态的玻璃固化形成的面构成,或由自由表面构成整个表面,必须从熔融玻璃按上述分离相当于1个预成形体份量的熔融玻璃块,在可塑性变形的温度区域中成形预成形体。而且,必须向熔融玻璃块中施加风压,玻璃块(包括熔融玻璃块与熔融玻璃块冷却过程中的玻璃块)一边上浮,一边成形为预成形体。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 与 $\text{TiO}_2$ 具有提高折射率的作用。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 中,玻璃的稳定效果、上述润湿的抑制效果、条纹降低效果高的是 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,所以,在上述预成形体中,通过使重量比( $\text{TiO}_2$ 含量/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量)为规定的关系,可得到所要求的光学特性,同时提高上述的各效果,可提供更高质量的预成形体。而且,优选重量比( $\text{TiO}_2$ 含量/ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量)为0-0.09。另外,在预成形体8-1、9-2中,引入上述量的 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。而且,所谓整个表面是熔融状态的玻璃固化形成的面,是熔融状态的玻璃块冷却固化得到的玻璃块不进行机械加工而形成的玻璃块,即预成形体的面。

[0505]  $\text{SiO}_2$ 是任意成分,但是,由于过量引入,玻璃的转变温度与屈服点上升,所以其含量为0-5重量%(不过,5重量%除外)。优选的范围为0-4重量%,更优选的范围为0-2重量%,不引入最好。

[0506] 而且,在预成形体8-2、9-2中, $\text{B}_2\text{O}_3$ 作为必要成分引入的理由,与预成形体1-2、2-2、3-2、4-2情况下的理由相同。另外,在预成形体8-3、9-3中,按规定量引入 $\text{WO}_3$ 的理由,与预成形体1-3、2-3、3-3、4-3情况下的理由相同。

[0507] 预成形体8的上述各方案8-1~8-3中组成范围的限定进行任意组合,可形成本发明的预成形体,同样将预成形体9的上述各方案9-1~9-3中组成范围的限定进行任意的组合,也可形成本发明的预成形体。

[0508] 另外,在预成形体8和9中,前述的光学玻璃优选含3-15重量%(不过,3重量%除外)的 $\text{Li}_2\text{O}$ ,其理由和优选的引入量与预成形体1-4中的情况相同。而且,在预成形体8和9中,前述光学玻璃优选含 $\text{BaO}$ 作为任意成分。特别是阿贝数(vd)在32或以下的情况下, $\text{BaO}$ 的量为0-15摩尔%,阿贝数(vd)超过32的情况下, $\text{BaO}$ 的量为0-50摩尔%。

[0509] 由于与预成形体1-7相同的理由,从玻璃中排除 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Tl}_2\text{O}$ 和 $\text{PbO}$ 。另外,与预成形体1-7相同的理由,优选不含 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TeO}_2$ 和 $\text{GeO}_2$ 。

[0510] 在预成形体8和9中,优选相对于全玻璃成分的合计量添加0-1重量%(不过,1重量%除外)的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的玻璃形成,而更优选添加0-0.9重量%的 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的玻璃构成。另外,玻璃的转变温度( $T_g$ )优选在600℃或以下,屈服点( $T_s$ )优选在650℃或以下。另外,优选液相温度(LT)在1000℃或以下的玻璃构成的。

[0511] 精密加压成形用预成形体,更优选是整个表面是熔融状态的玻璃固化形成的自由表面。

[0512] 具体地说,在预成形体1-7中的任一个中,希望预成形体的整个表面是熔融状态的玻璃进行固化形成的面,预成形体的整个表面是自由表面构成的面,预成形体的整个表面是熔融状态的玻璃进行固化形成的自由表面。另外,在预成形体8中,优选整个表面是自由表面构成。

[0513] 而且,所谓[整个表面是熔融状态的玻璃固化形成的面],意思是可以有与成形用的模具接触而转印模具表面的部位,相对于此,[整个表面是自由表面]意思是没有与模具接触而转印模具表面的部位。

[0514] 通过使预成形体的表面如上所述,可得到没有微小的研磨痕、光滑而清洁的表面,通过这些预成形体的精密加压成形,可制备更优良的光学元件。

[0515] 下面,说明本发明的精密加压成形用预成形体的制备方法。

[0516] 首先,光学玻璃的原料, $P_2O_5$  使用磷酸、偏磷酸盐和五氧化二磷等; $B_2O_3$  使用硼酸和三氧化二硼等,其它的成分,可适宜地使用碳酸盐、硝酸盐、氧化物等。按规定的比率称取这些原料,混合成混合原料,将其置入加热至 1000-1250℃ 的熔融炉内,熔融、澄清、搅拌,均质化,得到不含泡的均质的熔融状态的光学玻璃。

[0517] 这样制备的熔融玻璃从流出管流出,从流出的熔融玻璃分离规定重量的熔融玻璃块,直到前述的熔融玻璃块固化,成形与前述重量相等的预成型体 1-9 中的任一种。即在熔融玻璃块软化可变形的期间,以与体非接触的状态,将熔融玻璃块成形成希望的形状。

[0518] 而且,从流出管流出熔融玻璃时的条件,是以 3-60dPa·s 的粘度调整温度从流出管流出。在此所谓流出,包括从流出管流出熔融玻璃流的情况和从流出管滴下熔融玻璃的情况。调整流出管温度的方法,可列举控制流出管温度的方法。流出管的材料希望是铂或铂合金。具体的成形方法,有从流出管滴下希望重量的熔融玻璃滴形式的熔融玻璃,通过接收部件将其接收成形成预成形体的方法,类似地,通过前述的流出管将希望重量的熔融玻璃滴滴在液氮等中成形成预成形体的方法(称为滴下法)。通过铂或铂合金制的流出管流下熔融玻璃流,用接收部件接收熔融玻璃流的前端部,熔融玻璃流在流出管与接收部件之间形成颈缩后,颈缩处分离熔融玻璃流,接收部件接收希望重量的熔融玻璃块成形成预成形体的方法(称为落切法)等。滴下熔融玻璃的情况下,玻璃的粘度优选为 3-30dPa·s,熔融玻璃作为熔融玻璃流流下的情况下,玻璃的粘度优选为 2-60dPa·s。

[0519] 熔融玻璃块在成形模等上通过风压一边上浮一边成形成预成型体,向冷却常温常压下为气体的物质成液体的介质如液氮等中引入熔融玻璃滴成形成预成型体,可制备没有划痕、污染、表面变质等的光滑表面,整个表面是熔融状态玻璃固化形成的面的预成型体 1-7 中的任意预成型体或整个表面是自由表面构成的预成型体 1-7 中的任意的预成型体。

[0520] 预成形体的形状为如前述所列举的形状。

[0521] 而且,本发明的预成型体,可在其表面设置含碳膜等的膜。这种膜优选覆盖预成形体的整个表面。这样的膜起精密加压成形品脱模变好的作用,同时,起在精密加压成形时与加压成形模的接触面处改善玻璃延伸性的作用。而且,含碳膜可列举通过蒸镀法等形成的碳膜,化学气相沉积法形成的加氢碳膜等。

[0522] 下面说明本发明的光学元件。

[0523] 本发明的光学元件,是对预成型体 1-9 中的任一种或通过上述的制备方法制作的预成型体进行精密加压成形得到的。得到的光学元件,具有预成型体具备的各种光学特性。上述的光学元件是玻璃制的,根据需要可在表面具有反射防止膜、反射膜、反射一部分波长范围光的部分反射膜、吸收一部分波长范围的光的膜等,具体的实例,可列举球面透镜、非球面透镜、显微透镜、透镜阵列、带衍射光栅的透镜等的各种透镜、衍射光栅、棱镜、带透镜的棱镜、多面镜等。上述的光学元件由于是由上述的预成型体形成的精密加压成形品,所以,光学功能面没有通过研削、研磨等的加工产生的微小损伤等的缺陷。另外,由于构成的玻璃不含 PbO 等,从环境和成本方面考虑,可提供非常优良的光学元件。

[0524] 下面,说明本发明光学元件的制备方法。本发明的光学元件的制备方法,加热预成

形体 1-9 中的任一种,或加热通过上述制备方法制备的预成型体,通过加压成形模进行精密加压成形制备光学元件。

[0525] 在精密加压成形中,预先使用将成形面高精度加工成希望的形状的加压成形模,但是,成形面上为了防止加压时玻璃融着,可形成脱模膜。精密加压成形时,为防止成形模的成形面的氧化等的损伤,可使用包括在氮气等的非氧化气氛中进行等的公知的方法。

[0526] 本发明光学元件的制备方法,可列举将精密加压成形用预成型体引入加压成形模,同时加热加压成形模和预成型体,精密加压成形的方法,将精密加压成形用预成型体预热到比加压成形模的温度高的温度引入加压成形模,进行精密加压成形的方法。

[0527] 精密加压成形的条件可根据精密加压成形品的形状和大小适当设定在公知的范围。

[0528] 如上所述,球面透镜、非球面透镜、显微透镜、透镜阵列、带衍射光栅的透镜等的各种透镜、衍射光栅、棱镜、带透镜的棱镜、多面镜等的光学元件在光学功能面不进行机械加工就可制作。

## 附图说明

[0529] 图 1 是确认引入  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  效果的试验结果。含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的实施例 25 的玻璃(左)是透明的,相对于此,从该组成除去  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃(右)结晶化,完全损坏了透明性。

[0530] 图 2 是实施例 29 的玻璃和从该玻璃组成中除去  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃各自的润湿角测定结果。

[0531] 图 3 是精密加压成形装置的简要说明图。

[0532] 实施例

[0533] 以下,通过实例说明本发明。

[0534] 各实施例与预成型体方案(1-9)的关系如下。

[0535] 实施例 1-9 预成型体 3、4、8、9;

[0536] 实施例 10-12 预成型体 1 ~ 4、8、9;

[0537] 实施例 13-17 预成型体 3、4、8、9;

[0538] 实施例 18-21、26、28 预成型体 5 ~ 9;

[0539] 实施例 22-25、27 预成型体 6 ~ 9;

[0540] 实施例 29 预成型体 6、8、9。

[0541] 实施例 1-29

[0542] 在表 1 中,示出了形成实施例 1-17 预成型体的玻璃组成和折射率(nd)、阿贝数(v d)、转变温度(Td)、屈服点(Ts)和液相温度(LT)。另外,在表 2 中,示出了形成实施例 18-39 预成型体的玻璃组成和折射率(nd)、阿贝数(vd)、转变温度(Tg)、屈服点(Ts)和液相温度(LT)。上述玻璃各成分的原料使用各自相应的氧化物、氢氧化物、碳酸盐和硝酸盐,玻璃化后按在表 1 所示的各组成的比率称量混合,进行充分混合后,投入铂坩埚,在电炉中在 1050-1200℃的温度范围熔融、澄清、搅拌而均质化的熔融玻璃铸入预热的模具后,冷却到玻璃的转变温度,立即退火,慢慢冷却到室温。

[0543] 测定得到的光学玻璃的诸特性。在实施例 1-17 中,按以下测定折射率(nd)、阿贝数(v d)、液相温度(LT)、转变温度(Tg)、屈服点(Ts)、 $\lambda_{80}$ 、 $\lambda_{50}$ 、比重、平均线膨胀系数

( $\alpha$ ), 在实施例 18-29 中, 按以下测定折射率 (nd)、阿贝数 ( $v_d$ )、液相温度 (LT)、转变温度 ( $T_g$ )、屈服点 ( $T_s$ )、比重、浊度值、在纯水中浸渍时的质量减量率 (Dw)、平均线膨胀系数 ( $\alpha$ )。

[0544] (1) 折射率 (nd) 和阿贝数 ( $v_d$ )

[0545] 测定慢冷降温速度为  $-30^{\circ}\text{C} / \text{小时}$  而得到的光学玻璃。

[0546] (2) 液相温度 (LT)

[0547] 在有  $400-1150^{\circ}\text{C}$  的温度梯度的失透试验炉中保持 1 小时, 通过倍率为 80 倍的显微镜观察结晶的有无, 测定液相温度。

[0548] (3) 转变温度 ( $T_g$ ) 和屈服点 ( $T_s$ )

[0549] 用理学电机株式会社的热机械分析装置, 以升温速度  $4^{\circ}\text{C} / \text{分}$  测定。

[0550] (4)  $\lambda_{80}$  和  $\lambda_5$

[0551] 在厚度为  $10.0 \pm 0.1$  毫米的试样上, 测定波长为 280-700 纳米中的光谱透射率来算出。

[0552] (4) 比重

[0553] 通过阿基米德法测定。

[0554] (5) 浊度值

[0555] 根据日本光学硝子工业会规格 [光学玻璃的化学耐久性的测定方法 (表面法) 07] 进行测定。

[0556] (6) 在纯水中浸渍时的质量的减量率 (Dw)

[0557] 根据日本光学硝子工业会规格 [光学玻璃的化学耐久性的测定方法 (粉末法) 06] 进行测定。

[0558] (7) 平均线膨胀系数 ( $\alpha$ )

[0559] 测定  $100-300^{\circ}\text{C}$  中的平均线膨胀系数。

[0560] 表 1

[0561]

| 实施<br>例 |     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> /<br>Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> /<br>Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|---------|-----|-------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1       | 摩尔% | 24.00                         | 5.00             | 2.00                           | 2.50                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.26                                                 |
|         | 重量% | 24.31                         | 2.85             | 6.65                           | 0.43                                                 | 1.99                          | 36.04                          | 0.08                                                 |
| 2       | 摩尔% | 23.00                         | 5.00             | 6.00                           | 0.83                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.26                                                 |
|         | 重量% | 21.28                         | 2.60             | 18.23                          | 0.14                                                 | 1.82                          | 32.93                          | 0.08                                                 |
| 3       | 摩尔% | 23.00                         | 5.00             | 4.00                           | 1.25                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.26                                                 |
|         | 重量% | 22.47                         | 2.75             | 12.83                          | 0.21                                                 | 1.92                          | 34.76                          | 0.08                                                 |
| 4       | 摩尔% | 23.00                         | 5.00             | 5.00                           | 1.00                                                 | 4.00                          | 18.00                          | 0.28                                                 |
|         | 重量% | 22.77                         | 2.79             | 16.25                          | 0.17                                                 | 1.94                          | 33.37                          | 0.08                                                 |
| 5       | 摩尔% | 24.00                         | 5.00             | 6.00                           | 0.83                                                 | 4.00                          | 18.00                          | 0.28                                                 |
|         | 重量% | 22.90                         | 2.69             | 18.80                          | 0.14                                                 | 1.87                          | 32.17                          | 0.08                                                 |
| 6       | 摩尔% | 24.00                         | 6.00             | 4.00                           | 1.50                                                 | 4.00                          | 18.00                          | 0.33                                                 |
|         | 重量% | 24.28                         | 3.42             | 13.28                          | 0.26                                                 | 1.98                          | 34.09                          | 0.10                                                 |
| 7       | 摩尔% | 24.00                         | 5.00             | 4.00                           | 1.25                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.26                                                 |
|         | 重量% | 23.96                         | 2.81             | 13.11                          | 0.21                                                 | 1.96                          | 35.52                          | 0.08                                                 |
| 8       | 摩尔% | 26.00                         | 5.00             | 4.00                           | 1.25                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.26                                                 |
|         | 重量% | 25.86                         | 2.80             | 13.06                          | 0.21                                                 | 1.95                          | 35.40                          | 0.08                                                 |
| 9       | 摩尔% | 27.00                         | 5.00             | 4.00                           | 1.25                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.26                                                 |
|         | 重量% | 26.75                         | 2.79             | 13.01                          | 0.21                                                 | 1.94                          | 35.25                          | 0.08                                                 |
| 10      | 摩尔% | 24.00                         | 6.00             | 8.00                           | 0.75                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.32                                                 |
|         | 重量% | 21.23                         | 2.99             | 23.23                          | 0.13                                                 | 1.74                          | 31.47                          | 0.10                                                 |
| 11      | 摩尔% | 24.00                         | 5.00             | 8.00                           | 0.63                                                 | 4.00                          | 20.00                          | 0.25                                                 |
|         | 重量% | 21.22                         | 2.49             | 23.22                          | 0.11                                                 | 1.73                          | 33.12                          | 0.08                                                 |
| 12      | 摩尔% | 24.00                         | 6.00             | 9.00                           | 0.67                                                 | 4.00                          | 18.00                          | 0.33                                                 |
|         | 重量% | 21.20                         | 2.98             | 26.10                          | 0.11                                                 | 1.73                          | 29.78                          | 0.10                                                 |
| 13      | 摩尔% | 25.00                         | 5.00             | 4.00                           | 1.25                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.26                                                 |
|         | 重量% | 24.77                         | 2.79             | 13.01                          | 0.21                                                 | 1.94                          | 35.25                          | 0.08                                                 |
| 14      | 摩尔% | 24.00                         | 5.00             | 3.00                           | 1.67                                                 | 6.00                          | 18.00                          | 0.28                                                 |
|         | 重量% | 25.00                         | 2.93             | 10.26                          | 0.29                                                 | 3.07                          | 35.11                          | 0.08                                                 |
| 15      | 摩尔% | 25.00                         | 5.00             | 3.00                           | 1.67                                                 | 5.00                          | 18.00                          | 0.28                                                 |
|         | 重量% | 25.90                         | 2.92             | 10.20                          | 0.29                                                 | 2.54                          | 34.93                          | 0.08                                                 |
| 16      | 摩尔% | 24.00                         | 5.50             | 4.00                           | 1.38                                                 | 6.00                          | 19.00                          | 0.29                                                 |
|         | 重量% | 24.13                         | 3.11             | 13.20                          | 0.24                                                 | 2.96                          | 35.78                          | 0.09                                                 |
| 17      | 摩尔% | 25.00                         | 5.50             | 4.00                           | 1.38                                                 | 4.00                          | 19.00                          | 0.29                                                 |
|         | 重量% | 25.03                         | 3.10             | 13.15                          | 0.24                                                 | 1.96                          | 35.63                          | 0.09                                                 |

[0562]

| 实施例 |     | WO <sub>3</sub> | ZnO  | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | R <sub>2</sub> O(*) | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O |
|-----|-----|-----------------|------|-------------------|-------------------|------------------|---------------------|------------------------------------|
| 1   | 摩尔% | 8.00            | 2.00 | 20.00             | 11.00             | 2.00             | 33.00               | 13.00                              |
|     | 重量% | 13.24           | 1.16 | 4.26              | 4.87              | 1.34             | 10.47               | 6.21                               |
| 2   | 摩尔% | 8.00            | 2.00 | 18.00             | 13.00             | 2.00             | 33.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 12.09           | 1.06 | 3.51              | 5.25              | 1.23             | 9.99                | 6.48                               |
| 3   | 摩尔% | 8.00            | 2.00 | 18.00             | 15.00             | 2.00             | 35.00               | 17.00                              |
|     | 重量% | 12.77           | 1.12 | 3.70              | 6.40              | 1.30             | 11.40               | 7.70                               |
| 4   | 摩尔% | 5.00            | 2.00 | 18.00             | 18.00             | 0.00             | 36.00               | 18.00                              |
|     | 重量% | 8.08            | 1.14 | 3.75              | 7.78              | 0.00             | 11.53               | 7.78                               |
| 5   | 摩尔% | 6.00            | 2.00 | 18.00             | 15.00             | 2.00             | 35.00               | 17.00                              |
|     | 重量% | 9.35            | 1.09 | 3.62              | 6.25              | 1.27             | 11.14               | 7.52                               |
| 6   | 摩尔% | 5.00            | 2.00 | 20.00             | 13.00             | 2.00             | 35.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.26            | 1.16 | 4.26              | 5.74              | 1.34             | 11.34               | 7.08                               |
| 7   | 摩尔% | 5.00            | 2.00 | 20.00             | 13.00             | 2.00             | 35.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.15            | 1.14 | 4.20              | 5.67              | 1.32             | 11.19               | 6.99                               |
| 8   | 摩尔% | 5.00            | 1.00 | 20.00             | 13.00             | 2.00             | 35.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.12            | 0.57 | 4.19              | 5.65              | 1.32             | 11.16               | 6.97                               |
| 9   | 摩尔% | 5.00            | 0.00 | 20.00             | 13.00             | 2.00             | 35.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.09            | 0.00 | 4.17              | 5.62              | 1.31             | 11.10               | 6.93                               |
| 10  | 摩尔% | 6.00            | 0.00 | 18.00             | 11.00             | 2.00             | 31.00               | 13.00                              |
|     | 重量% | 8.67            | 0.00 | 3.35              | 4.25              | 1.17             | 8.77                | 5.42                               |
| 11  | 摩尔% | 6.00            | 0.00 | 18.00             | 13.00             | 2.00             | 33.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.67            | 0.00 | 3.35              | 5.02              | 1.17             | 9.54                | 6.19                               |
| 12  | 摩尔% | 6.00            | 0.00 | 18.00             | 13.00             | 2.00             | 33.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.66            | 0.00 | 3.35              | 5.02              | 1.17             | 9.54                | 6.19                               |
| 13  | 摩尔% | 6.00            | 1.00 | 21.00             | 12.00             | 2.00             | 35.00               | 14.00                              |
|     | 重量% | 9.71            | 0.57 | 4.38              | 5.19              | 1.32             | 10.89               | 6.51                               |
| 14  | 摩尔% | 5.00            | 2.00 | 20.00             | 13.00             | 2.00             | 35.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.51            | 1.19 | 4.39              | 5.91              | 1.38             | 11.68               | 7.29                               |
| 15  | 摩尔% | 5.00            | 2.00 | 20.00             | 13.00             | 2.00             | 35.00               | 15.00                              |
|     | 重量% | 8.46            | 1.19 | 4.36              | 5.88              | 1.38             | 11.62               | 7.26                               |
| 16  | 摩尔% | 5.00            | 1.00 | 20.50             | 12.00             | 2.00             | 34.50               | 14.00                              |
|     | 重量% | 8.21            | 0.58 | 4.34              | 5.27              | 1.33             | 10.94               | 6.60                               |
| 17  | 摩尔% | 5.00            | 1.50 | 21.00             | 12.00             | 2.00             | 35.00               | 14.00                              |
|     | 重量% | 8.18            | 0.86 | 4.43              | 5.25              | 1.33             | 11.01               | 6.58                               |

[0563] (\*)R<sub>2</sub>O 表示 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的合计量

[0564]

| 实施例 |     | BaO  | CaO  | SiO <sub>2</sub> | 合计     |
|-----|-----|------|------|------------------|--------|
| 1   | 摩尔% | 3.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 3.28 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 2   | 摩尔% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 3   | 摩尔% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 4   | 摩尔% | 2.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 2.14 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 5   | 摩尔% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 6   | 摩尔% | 2.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 2.19 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 7   | 摩尔% | 2.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 2.16 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 8   | 摩尔% | 1.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 1.07 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 9   | 摩尔% | 1.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 1.07 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 10  | 摩尔% | 2.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 1.91 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 11  | 摩尔% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 12  | 摩尔% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 13  | 摩尔% | 1.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 1.07 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 14  | 摩尔% | 2.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 2.25 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 15  | 摩尔% | 2.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 2.24 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 16  | 摩尔% | 1.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 1.09 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
| 17  | 摩尔% | 1.00 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |
|     | 重量% | 1.08 | 0.00 | 0.00             | 100.00 |

[0565]

| 实施例 | nd      | vd    | LT(°C ) | Tg(°C ) | Ts(°C ) | $\lambda$ 8 (nm) | $\lambda$ 5 (nm) |
|-----|---------|-------|---------|---------|---------|------------------|------------------|
| 1   | 1.84541 | 23.15 | 920 或以下 | 466     | 519     | 506              | 378              |
| 2   | 1.88863 | 21.73 | 920 或以下 | 448     | 497     | 543              | 386              |
| 3   | 1.86137 | 22.37 | 920 或以下 | 453     | 504     | 515              | 381              |
| 4   | 1.85136 | 21.86 | 920 或以下 | 443     | 492     | 517              | 381              |
| 5   | 1.86026 | 22.61 | 920 或以下 | 442     | 493     | 525              | 382              |
| 6   | 1.84594 | 23.2  | 910 或以下 | 445     | 500     | 497              | 378              |
| 7   | 1.84979 | 23.1  | 900 或以下 | 452     | 504     | 500              | 378              |
| 8   | 1.83979 | 23.3  | 900 或以下 | 456     | 508     | 508              | 376              |
| 9   | 1.83435 | 23.46 | 900 或以下 | 466     | 516     | 514              | 376              |
| 10  | 1.90015 | 21.51 | 900 或以下 | 461     | 510     | 563              | 388              |
| 11  | 1.89836 | 21.41 | 900 或以下 | 455     | 507     | 567              | 388              |
| 12  | 1.89648 | 21.48 | 900 或以下 | 454     | 505     | 564              | 390              |
| 13  | 1.84980 | 22.95 | 890 或以下 | 457     | 506     | 511              | 379              |
| 14  | 1.82732 | 23.92 | 880 或以下 | 450     | 503     | 499              | 376              |
| 15  | 1.82485 | 24.02 | 870 或以下 | 453     | 506     | 494              | 375              |
| 16  | 1.84976 | 22.96 | 890 或以下 | 455     | 507     | 512              | 379              |
| 17  | 1.85316 | 22.94 | 890 或以下 | 456     | 508     | 521              | 379              |

[0566]

| 实施例 | 比重    | $\alpha$ ( $\times 10^{-7}^{\circ}\text{C}$ ) |
|-----|-------|-----------------------------------------------|
| 1   | 3.803 | 113.0                                         |
| 2   | 4.086 | 115.0                                         |
| 3   | 3.913 | 119.0                                         |

| 实施例 | 比重    | $\alpha (\times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C})$ |
|-----|-------|----------------------------------------------------|
| 4   | 3.938 | 127.0                                              |
| 5   | 3.981 | 123.0                                              |
| 6   | 3.835 | 125.0                                              |
| 7   | 3.851 | 118.5                                              |
| 8   | 3.783 | 121.0                                              |
| 9   | 3.757 | 119.0                                              |
| 10  | 4.194 | 124.0                                              |
| 11  | 4.152 | 129.0                                              |
| 12  | 4.208 | 127.0                                              |
| 13  | 3.83  | 117.2                                              |
| 14  | 3.727 | 119.0                                              |
| 15  | 3.721 | 119.0                                              |
| 16  | 3.803 | 112.0                                              |
| 17  | 3.808 | 116.0                                              |

[0567] 表 2  
[0568]

| 实施例 |     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | R <sub>2</sub> O(*) | ZnO   |
|-----|-----|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|---------------------|-------|
| 18  | 摩尔% | 36.01                         | 0.70                           | 10.48             | 11.49             | 4.38             | 26.35               | 13.97 |
|     | 重量% | 44.2                          | 2.8                            | 2.7               | 6.2               | 3.6              | 12.5                | 9.8   |
| 19  | 摩尔% | 33.48                         | 0.72                           | 14.36             | 12.57             | 4.50             | 31.43               | 10.77 |
|     | 重量% | 41.2                          | 2.9                            | 3.7               | 6.8               | 3.7              | 14.2                | 7.6   |
| 20  | 摩尔% | 36.03                         | 0.70                           | 11.87             | 13.58             | 4.38             | 29.83               | 10.48 |
|     | 重量% | 43.6                          | 2.8                            | 3.0               | 7.2               | 3.5              | 13.7                | 7.3   |
| 21  | 摩尔% | 33.48                         | 0.72                           | 14.36             | 12.57             | 4.5              | 31.43               | 10.77 |
|     | 重量% | 41.2                          | 2.9                            | 3.7               | 6.8               | 3.7              | 14.2                | 7.6   |
| 22  | 摩尔% | 36.00                         | 0.70                           | 10.40             | 10.40             | 4.00             | 24.80               | 14.00 |
|     | 重量% | 44.3                          | 2.8                            | 2.7               | 5.6               | 3.3              | 11.6                | 9.9   |
| 23  | 摩尔% | 36.00                         | 0.70                           | 15.00             | 5.80              | 4.00             | 24.80               | 14.00 |
|     | 重量% | 44.9                          | 2.9                            | 3.9               | 3.2               | 3.3              | 10.4                | 10.0  |
| 24  | 摩尔% | 36.00                         | 0.70                           | 14.40             | 10.40             | 0.00             | 24.80               | 14.00 |
|     | 重量% | 45.3                          | 2.9                            | 3.8               | 5.7               | 0.0              | 9.5                 | 10.1  |
| 25  | 摩尔% | 36.00                         | 0.70                           | 12.40             | 10.40             | 4.00             | 26.80               | 12.00 |
|     | 重量% | 44.7                          | 2.9                            | 3.2               | 5.7               | 3.3              | 12.2                | 8.5   |
| 26  | 摩尔% | 36.00                         | 0.35                           | 10.40             | 10.40             | 4.00             | 24.80               | 14.00 |
|     | 重量% | 44.5                          | 1.4                            | 2.7               | 5.6               | 3.3              | 11.6                | 9.9   |
| 27  | 摩尔% | 36.00                         | 0.70                           | 10.40             | 10.40             | 4.00             | 24.80               | 12.00 |
|     | 重量% | 44.5                          | 2.9                            | 2.7               | 5.6               | 3.3              | 11.6                | 8.5   |
| 28  | 摩尔% | 34.50                         | 1.20                           | 13.80             | 13.00             | 4.50             | 31.30               | 9.50  |
|     | 重量% | 41.3                          | 4.7                            | 3.5               | 6.8               | 3.6              | 13.9                | 6.5   |
| 29  | 摩尔% | 38.71                         | 1.46                           | 16.64             | 9.53              | 3.63             | 29.8                | 11.58 |
|     | 重量% | 48.3                          | 6.0                            | 4.4               | 5.2               | 3.0              | 12.6                | 8.3   |

[0569] (\*) R<sub>2</sub>O 表示 Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 的合计量

[0570]

| 实施例 |     | CaO  | BaO   | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | WO <sub>3</sub> | Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , WO <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----|-----|------|-------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|
| 18  | 摩尔% | 0.00 | 20.17 | 1.40                           | 0.00            | 1.40                                             | 0.00             | 1.40                          |
|     | 重量% | 0.0  | 26.7  | 3.2                            | 0.0             | 3.2                                              | 0.0              | 0.8                           |
| 19  | 摩尔% | 0.00 | 20.73 | 2.87                           | 0.00            | 2.87                                             | 0.00             | 0.00                          |
|     | 重量% | 0.0  | 27.5  | 6.6                            | 0.0             | 6.6                                              | 0.0              | 0.0                           |
| 20  | 摩尔% | 0.00 | 20.17 | 2.79                           | 0.00            | 2.79                                             | 0.00             | 0.00                          |
|     | 重量% | 0.0  | 26.3  | 6.3                            | 0.0             | 6.3                                              | 0.0              | 0.0                           |
| 21  | 摩尔% | 0.00 | 20.73 | 2.87                           | 0.00            | 2.87                                             | 0.00             | 0.00                          |
|     | 重量% | 0.0  | 27.5  | 6.6                            | 0.0             | 6.6                                              | 0.0              | 0.0                           |
| 22  | 摩尔% | 0.00 | 23.00 | 0.00                           | 0.00            | 0.00                                             | 0.00             | 1.50                          |
|     | 重量% | 0.0  | 30.5  | 0.0                            | 0.0             | 0.0                                              | 0.0              | 0.9                           |
| 23  | 摩尔% | 0.00 | 23.00 | 0.00                           | 0.00            | 0.00                                             | 0.00             | 1.50                          |
|     | 重量% | 0.0  | 30.9  | 0.0                            | 0.0             | 0.0                                              | 0.0              | 0.9                           |
| 24  | 摩尔% | 0.00 | 23.00 | 0.00                           | 0.00            | 0.00                                             | 0.00             | 1.50                          |
|     | 重量% | 0.0  | 31.2  | 0.0                            | 0.0             | 0.0                                              | 0.0              | 1.0                           |
| 25  | 摩尔% | 0.00 | 23.00 | 0.00                           | 0.00            | 0.00                                             | 0.00             | 1.50                          |
|     | 重量% | 0.0  | 30.8  | 0.0                            | 0.0             | 0.0                                              | 0.0              | 0.9                           |
| 26  | 摩尔% | 0.00 | 22.65 | 0.35                           | 0.35            | 0.70                                             | 0.00             | 1.50                          |
|     | 重量% | 0.0  | 30.2  | 0.8                            | 0.7             | 1.5                                              | 0.0              | 0.9                           |
| 27  | 摩尔% | 2.00 | 23.00 | 0.00                           | 0.00            | 0.00                                             | 0.00             | 1.50                          |
|     | 重量% | 1.0  | 30.6  | 0.0                            | 0.0             | 0.0                                              | 0.0              | 0.9                           |
| 28  | 摩尔% | 0.00 | 20.00 | 3.50                           | 0.00            | 3.50                                             | 0.00             | 0.00                          |
|     | 重量% | 0.0  | 25.8  | 7.8                            | 0.0             | 7.8                                              | 0.0              | 0.0                           |
| 29  | 摩尔% | 0.00 | 18.45 | 0.00                           | 0.00            | 0.00                                             | 0.00             | 0.00                          |
|     | 重量% | 0.0  | 24.8  | 0.0                            | 0.0             | 0.0                                              | 0.0              | 0.0                           |

[0571]

| 实施例 |     | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 合计     |
|-----|-----|--------------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------|
| 18  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 19  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 20  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 21  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 22  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 23  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 24  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 25  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 26  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 27  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 28  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |
| 29  | 摩尔% | 0.00                           | 0.00                          | 0.00             | 0.00                                             | 0.00                                             | 100.00 |
|     | 重量% | 0.0                            | 0.0                           | 0.0              | 0.0                                              | 0.0                                              | 100.0  |

[0572]

| 实施例 | nd      | vd    | LT(°C) | Tg(°C) | Ts(°C) | 比重    |
|-----|---------|-------|--------|--------|--------|-------|
| 18  | 1.59059 | 55.5  | 770    | 331    | 359    | 3.395 |
| 19  | 1.60551 | 50.79 | 750    | 332    | 371    | 3.435 |
| 20  | 1.59768 | 51.92 | 700    | 329    | 364    | 3.385 |
| 21  | 1.60551 | 50.79 | 700    | 332    | 371    | 3.435 |
| 22  | 1.58397 | 59.28 | 750    | 330    | 367    | 3.445 |
| 23  | 1.58899 | 59.37 | 750    | 335    | 370    | 3.443 |

| 实施例 | nd      | vd    | LT(°C) | Tg(°C) | Ts(°C) | 比重    |
|-----|---------|-------|--------|--------|--------|-------|
| 24  | 1.59167 | 59.34 | 770    | 334    | 365    | 3.478 |
| 25  | 1.5819  | 59.43 | 750    | 322    | 359    | 3.414 |
| 26  | 1.58373 | 59.44 | 750    | 331    | 367    | 3.418 |
| 27  | 1.58366 | 59.67 | 750    | 328    | 371    | 3.431 |
| 28  | 1.61292 | 48.56 | 700    | 331    | 375    | 3.448 |
| 29  | 1.55796 | 63.54 | 750    | 293    | 331    | 3.14  |

[0573]

| 实施例 | 浊度值(%) | Dw(重量%) | $\alpha (\times 10^{-7} ^\circ\text{C})$ |
|-----|--------|---------|------------------------------------------|
| 18  | 4.6    | 0.023   | 182.1                                    |
| 19  | 0.3    | 0.03    | 184.0                                    |
| 20  | 2.7    | 0.03    | 182.0                                    |
| 21  | 0.3    | 0.03    | 184.0                                    |
| 22  | 5.2    | 0.029   | 179.0                                    |
| 23  | 9.5    | 0.033   | 167.0                                    |
| 24  | 2.9    | 0.03    | 166.7                                    |
| 25  | 8.1    | 0.036   | 169.0                                    |
| 26  | 5.9    | 0.023   | 173.0                                    |
| 27  | 3.3    | 0.035   | 181.0                                    |
| 28  | 03     | 0.027   | 164.0                                    |
| 29  | 1.2    | 0.011   | 175.0                                    |

[0574] 为确认引入  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的效果,分别准备有实施例 25 的玻璃组成和从该组成除  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  得到的熔融玻璃,铸入预热的模具后,冷却到玻璃的转变温度,立即退火,慢慢冷却到室温后的情况如图 1 所示。很明显可知,用实施例 25 的玻璃组成得到透明玻璃,但是,从该组成中

除去  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  后得到的玻璃发生结晶,完全损坏了透明性。

[0575] 接着,上述的熔融玻璃从铂合金制的流出喷嘴以一定的流量连续流出。通过落切法从流出的熔融玻璃流分离规定重量的熔融玻璃块,在成形模上用氮气施加风压,一边上浮一边成形成球状,退火以制作球状预成形体。

[0576] 此后,从铂合金制的流出喷嘴连续滴下上述熔融玻璃,玻璃滴在成形模上用氮气施加风压一边上浮一边成形成球状,退火以制作球状预成形体。

[0577] 如上所述,成形成直径 2-30 毫米范围的球状预成形体。而且,可能成形的预成形体的形状不限于球,可成形成上述具有一旋转对称轴的诸形状的预成形体。另外,得到的预成形体的重量精度在  $\pm 1\%$  以内。另外,在上述各预成形体中,预成形体的整个表面是熔融状态的玻璃固化形成,或整个表面是自由表面形成。

[0578] 任何一个预成形体,确认没有泡、条纹、失透、破损处,表面也光滑,没有伤痕等的缺陷。

[0579] 为评价对铂或铂合金制的流出喷嘴尖端外周的润湿程度,准备 95 原子%的铂和 5 原子%的金构成的铂合金制的平板,使用该板评价润湿角。铂合金制平板的平面尺寸 10 毫米  $\times$  10 毫米,表面加工成镜面,表面的  $R_z$  为 50-1000 纳米。然后,实施例 45 的玻璃组成与从前述玻璃组成除去  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的组成的玻璃分别形成为 4 毫米  $\times$  4 毫米  $\times$  4 毫米的立方体状,设置在水平配置的平板的中央,加热到比液相温度高  $20^\circ\text{C}$  的温度,保持 30 分钟。这样使玻璃试样再熔融后,进行退火,在玻璃转变温度以下的温度保持 1 小时后,以  $-30^\circ\text{C}/\text{小时}$  的降温速率冷却到室温。如图 2 所示,实施例 29 的玻璃与从前述玻璃组成除去  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃分别测定润湿角。

[0580] 在实施例 29 中润湿角  $29^\circ$ ,除去  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃润湿角  $17^\circ$ 。含  $\text{P}_2\text{O}_5$  的玻璃的润湿角小,但通过含有  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,可使对铂合金的润湿角变大。因此,从铂或铂合金制的流出管流出熔融玻璃时,对流出管的尖端外周的熔融玻璃的润湿可降低,可防止预成形体的条纹发生和重量精度的降低。

[0581] 实施例 30

[0582] 使用如图 3 所示的精密加压成形装置,使实施例 1-29 中得到的加压成形用预成形体通过精密加压成形得到非球面透镜。精密加压成形按如下进行。首先,将上述各实施例所示的预成形体设置在下模 2 和上模 1 之间,石英管 11 内为氮气氛,加热器 12 通电加热石英管 11 内。加压成形模内的温度设定在比玻璃的屈服点高  $20-60^\circ\text{C}$  的温度,维持该温度的同时,下降压棒 13,压制上模 1 而加压加压成形模内的预成形体。这里使用的加压成形模是碳化硅制,与玻璃紧靠的成形面上形成碳脱模膜。加压的压力为 8MPa,施加该压力的时间是 30 秒。此后,解除加压的压力,精密加压成形的玻璃在与下模 2 和上模 1 保持接触的状态下慢慢冷却至比玻璃的转变温度低  $30^\circ\text{C}$  的温度,接着,急冷至室温,从加压成形模脱模,取出非球面透镜。得到的非球面透镜是具有非常高精度的透镜。

[0583] 然后,在比形成预成形体的玻璃的屈服点高  $20-60^\circ\text{C}$  的温度预热预成形体,将其引入以比预成形体的预热温度低的温度预热的加压成形模中,进行精密加压成形以制造非球面透镜。而且,通过使用玻璃转变温度低的玻璃构成的实施例 1-29 的预成形体,根据需要,也可使用在不锈钢制的加压成形模的成形面上设置镍膜等的脱模膜的。

[0584] 上述的实施例以非球面透镜举例说明,也可不进行机械加工光学功能面而制作球

面透镜、显微透镜、透镜阵列、带衍射光栅的透镜等的各种透镜、衍射光栅、棱镜、带透镜的棱镜、多面镜等的各种光学元件。

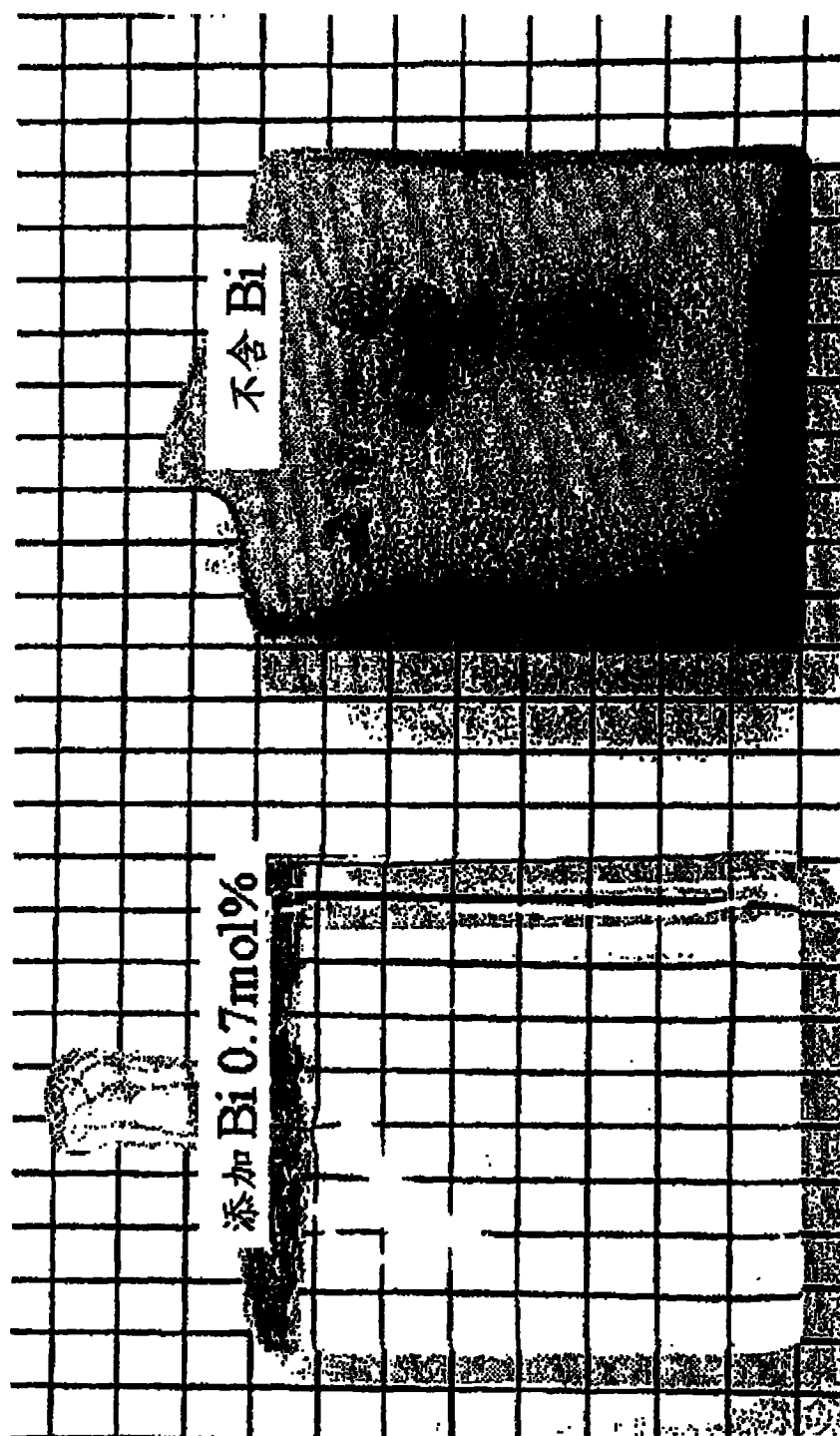


图 1

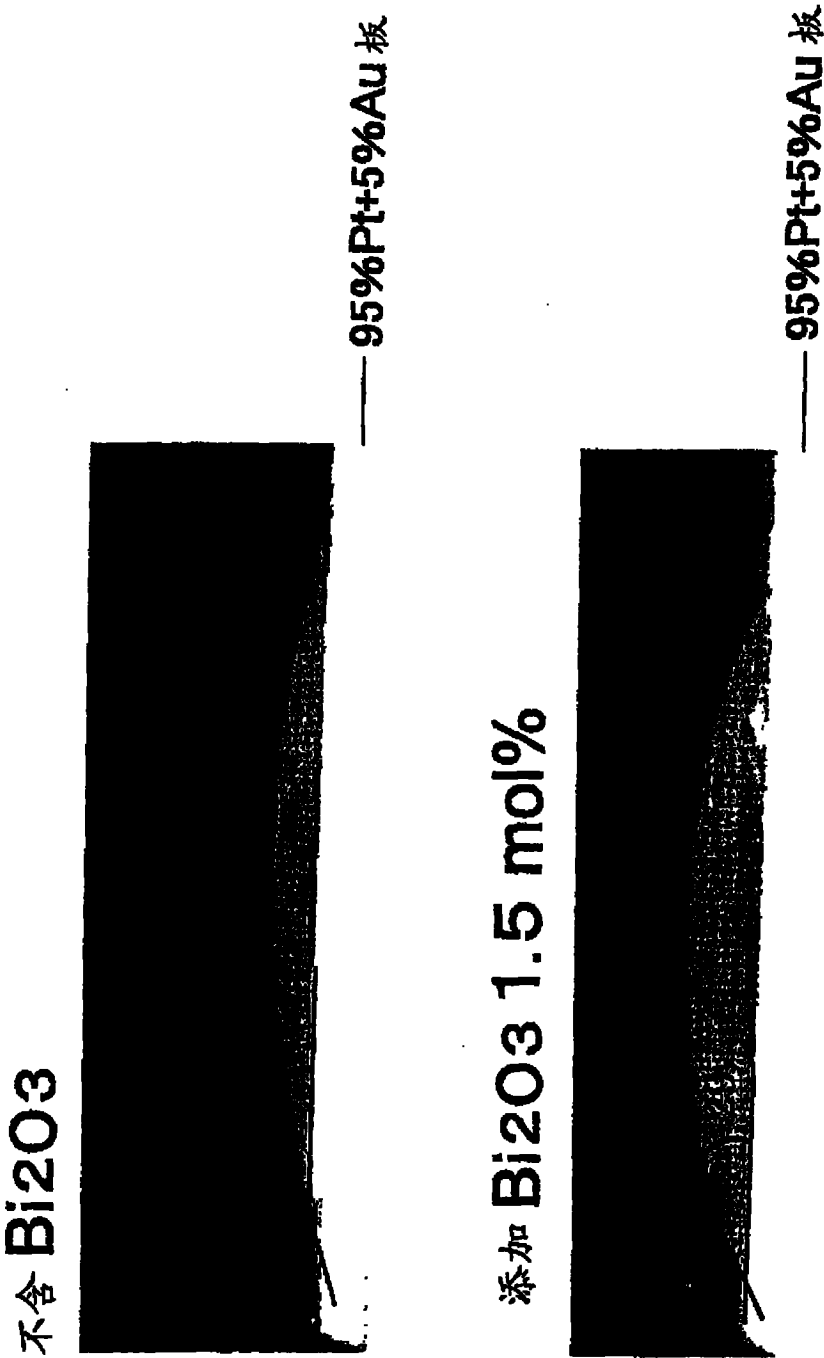


图 2

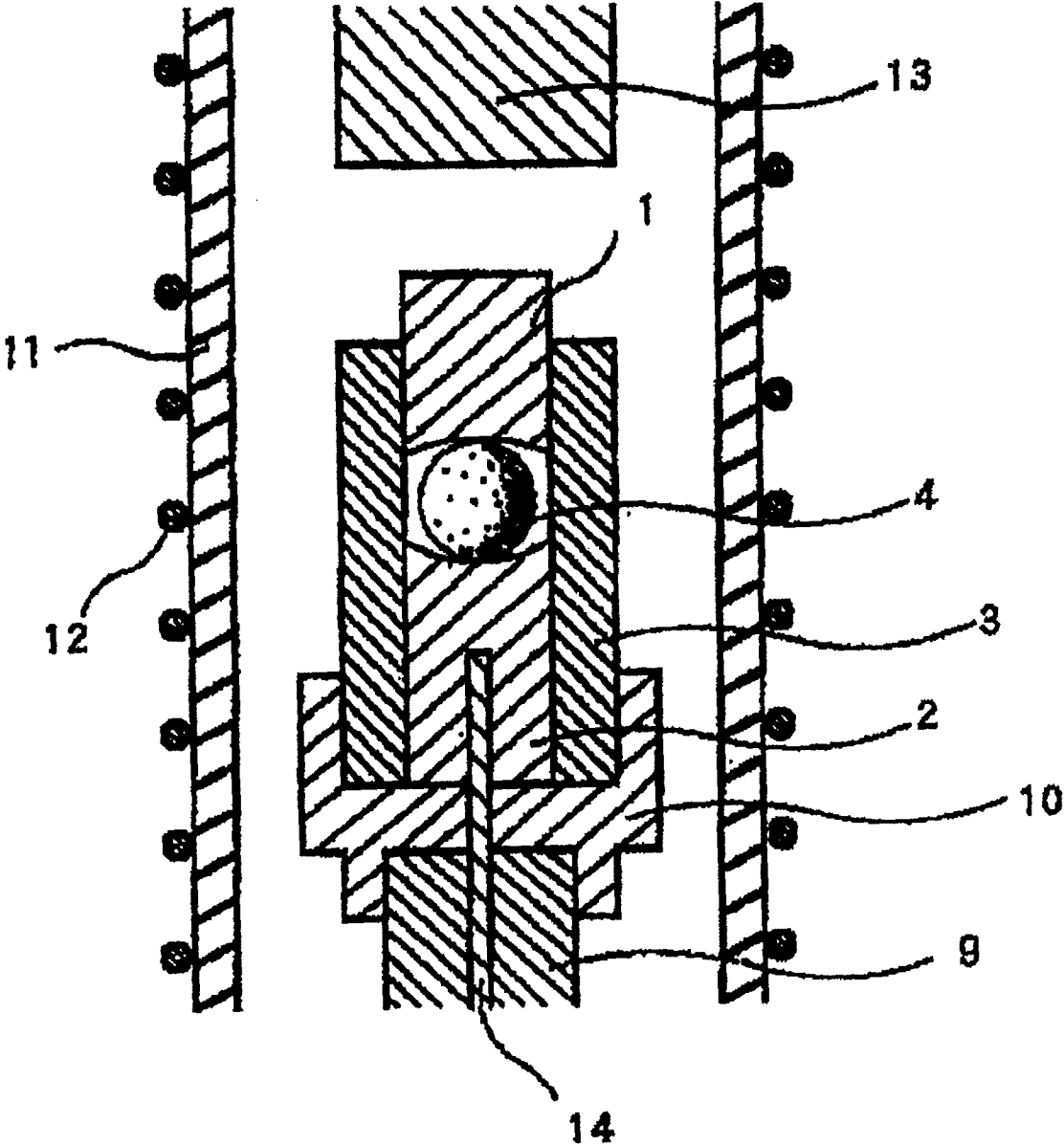


图 3