



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103145331 B

(45) 授权公告日 2016.02.17

(21) 申请号 201310116020.0

第 25 行至 23 页第 16 行。

(22) 申请日 2013.04.03

审查员 刘鹏

(73) 专利权人 成都尤利特光电科技有限公司

地址 610225 四川省成都市双流县西南航空
港经济开发区西航港大道二段 1499 号

(72) 发明人 王自力 黄俊

(74) 专利代理机构 成都高远知识产权代理事务
所(普通合伙) 51222

代理人 李高峡 张娟

(51) Int. Cl.

C03C 3/068(2006.01)

C03C 4/00(2006.01)

C03B 19/02(2006.01)

C03B 23/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1970480 A, 2007.05.30, 实施例 1 — 10.

CN 1807305 A, 2006.07.26, 第 2 页和 22 页

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

高折射光学玻璃及其制造方法

(57) 摘要

高折射光学玻璃及其制造方法。本发明公开了一种高折射、高色散的光学玻璃,具有高的透过和低的玻璃密度,且还具有良好的抗失透性的特点和可适于二次热压过程中的反复压制。上述光学玻璃的特征在于:它含有 SiO₂、B₂O₃、Gd₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、BaO、CaO、Ta₂O₅、ZnO、Li₂O、ZrO₂ 作为必选组分,不含比重大的 Bi₂O₃ 的成分和价格昂贵的原料成分。这种玻璃具有折射率(nd)在 1.88 以上,阿贝数(Vd)为 23 ~ 26 的光学常数,玻璃密度 4.2 以下,转变温度(Tg)低于 610℃。

1. 一种光学玻璃,含有:SiO₂、B₂O₃、Gd₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、BaO、CaO、Ta₂O₅、ZnO、Li₂O、ZrO₂作为必选组分,该光学玻璃具有折射率nd大于1.88、阿贝数vd为23~26的光学常数;以(wt%)表示时,所述光学玻璃含有如下成分:

- 10~25%的SiO₂
- 1~11%的B₂O₃条件是:(SiO₂/B₂O₃)重量比大于2
- 5~15%的Gd₂O₃
- 15~30%的Nb₂O₅
- 5~22%的TiO₂条件是:(Nb₂O₅/TiO₂)重量比大于1
- 10~30%的BaO
- 3~15%的CaO
- 大于0但小于5%的Ta₂O₅
- 大于0但小于5%的ZnO
- 大于0但小于6%的Li₂O条件是:(ZnO+Li₂O)重量比小于1
- 小于5%的ZrO₂
- 0~5%的WO₃
- 0~5%的K₂O
- 0~5%的SrO
- 0~2%的SnO₂
- 0或更多但小于1%的Sb₂O₃。

2. 根据权利要求1所述的光学玻璃,其特征在于:以(wt%)表示时,所述光学玻璃含有如下成分:

- 12~22%的SiO₂
- 2~8%的B₂O₃条件是:(SiO₂/B₂O₃)重量比大于2
- 6~12%的Gd₂O₃
- 16~28%的Nb₂O₅
- 7~20%的TiO₂条件是:(Nb₂O₅/TiO₂)重量比大于1
- 12~28%的BaO
- 4~11%的CaO
- 大于0但小于4%的Ta₂O₅
- 大于0但小于4%的ZnO
- 大于0但小于5%的Li₂O条件是:(ZnO/Li₂O)重量比小于1
- 小于4%的ZrO₂
- 0~4%的WO₃
- 0~3%的K₂O
- 0~3%的SrO
- 0~1%的SnO₂
- 0或更多但小于0.5%的Sb₂O₃。

3. 根据权利要求1所述的光学玻璃,其特征在于:所述光学玻璃含有如下成分:

SiO ₂	14.5~21.5%;
B ₂ O ₃	2.7~6.9%;
Gd ₂ O ₃	6.1~10.9%;
Nb ₂ O ₅	19.2~26.7%;
TiO ₂	11.3~18.3;
BaO	12.5~26.0%;
CaO	3.0~9.2%;
Ta ₂ O ₅	0.6~3.8 %;
ZnO	0.6~2.8%;
Li ₂ O	1.6~3.5%;
ZrO ₂	0.7~3.2%;
WO ₃	0~3.1%;
K ₂ O	0~1.0%;
SrO	0~1.0%;
SnO ₂	0~0.4%;
Sb ₂ O ₃	0.1%。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的光学玻璃,其特征在於:所述玻璃的内部透过小于 412。

5. 根据权利要求 4 所述的光学玻璃,其特征在於:所述玻璃的密度不高于 4.2g/cm³。

6. 根据权利要求 4 所述的光学玻璃,其特征在於:所述玻璃转变温度 T_g 不高于 610°C、液相线温度 L_T 不高于 1080°C。

7. 根据权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的光学玻璃,其特征在於:所述玻璃的密度不高于 4.2g/cm³。

8. 根据权利要求 7 所述的光学玻璃,其特征在於:所述玻璃转变温度 T_g 不高于 610°C、液相线温度 L_T 不高于 1080°C。

9. 根据权利要求 1 ~ 3 任意一项所述的光学玻璃,其特征在於:所述玻璃转变温度 T_g 不高于 610°C、液相线温度 L_T 不高于 1080°C。

高折射光学玻璃及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高折射、高色散的光学玻璃,以及制造该光学玻璃的方法。更具体的讲,本发明特别涉及一种具有特定范围的,其折射率(nd)1.88 以上、阿贝数(vd)为 23 ~ 26 范围的光学常数,并具有高的透过和低的密度、良好稳定性的光学玻璃。

背景技术

[0002] 近年来,随着单反相机的快速普及以及在人们生活中的广泛使用,作为单反相机中的光学系统所使用的光学材料被大量使用,尤其是作为高折射率、高色散的玻璃,它不仅满足高性能数码相机的光学系统的设计要求,更需满足单反相机光学系统对大尺寸透镜的需求和高清晰度的要求。

[0003] 开发具有低阿贝数的光学玻璃对于单反相机的光学系统的设计是非常有用的。通过将两组阿贝数不同或差值更大的两种光学透镜结合起来,可减小或消除双色光的色差,进而提高透镜的成像质量。

[0004] 作为这类高折射、高色散领域的光学玻璃,无论从折射率或是阿贝数来讲,目前有多种类型的,如磷酸盐系列玻璃、或是这类系列 Bi_2O_3 成分含量高的玻璃。但这类玻璃都将带来玻璃着色深、透过率低,且随着紫外光的照射后,玻璃着色还会加深,这不仅给透镜制造与后续加工增加难以克服的缺陷,也难以满足相机光学系统的高透过要求。

[0005] 在光学玻璃的制造过程中,随着折射率的增加,其玻璃的着色倾向加剧,尤其是对于高折射、高色散的光学玻璃,随着色散值的增大,其着色将更加严重。特别是,在所使用着色倾向加重的玻璃时,相机的光学成像系统中的基色短波长侧蓝色光敏感度下降,这将严重影响成像质量的清晰度。

[0006] 不仅如此,对于这类高折射、高色散的光学玻璃,在二次热压过程中,其玻璃的稳定性和良好的抗失透性是实现反复、多次的热压而在压型坯件表面不出现雾斑和失透现象的关键。

[0007] 而作为折射率(nd)在 1.88 以上、阿贝数(vd)为 23 ~ 26 的这类高折射、高色散的光学玻璃,目前已知的、属于本范围内光学特性的还未见。早期的专利文献 CN1204073C 所介绍的玻璃折射率在该范围内,但玻璃阿贝数(vd)大于 27,且玻璃密度大和抗失透性差; CN101012103A, 其折射率(nd)属于本发明的范围,但色散值低、阿贝数大于 26 或更大,再如 CN1835895A、CN101318769A,虽然阿贝数(vd)为 26 或更低,但折射率(nd)不足 1.88,与本发明的光学常数相差较大,不能满足目前新型单反相机光学系统的设计要求;在满足反复、多次的热压中毛坯件表面不出现缺陷方面,CN1204073C、CN101012103A、CN1835895A 由于其高的失透温度,难以克服二次热压中不出现型件表面形成的雾斑和乳浊。再者从提高玻璃透过和制造的稳定性、以及低成本运作也是必须考虑的,所以以上存在的缺陷是显而易见的。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于,不仅是提供具有上述范围的并能满足相机的光学系统设计的

要求的光学常数,在不引入价格昂贵成分的基础上,实现良好的抗失透性,达到稳定的、低成本的量化生产和实现良好的二次热压。同时还以低的密度实现透镜的轻量化,减轻整机的重量。以低的转变温度(T_g),满足于精密压型的预成型料的控制。并克服上述的不足与缺陷。

[0009] 不仅如此,本发明的另一目的,是实现光学透镜具有高的透过,最大满足单反相机光学系统的设计要求。

[0010] 本发明光学玻璃,含有: SiO_2 、 B_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Ta_2O_5 、 ZnO 、 Li_2O 、 ZrO_2 作为必选组分,该光学玻璃具有折射率 n_d 大于 1.88、阿贝数 v_d 为 23 ~ 26 的光学常数。

[0011] 其中,以 (wt%) 表示时,所述光学玻璃含有如下成分:

[0012] 10 ~ 25% 的 SiO_2

[0013] 1 ~ 11% 的 B_2O_3 条件是: ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$) 重量比大于 2

[0014] 5 ~ 15% 的 Gd_2O_3

[0015] 15 ~ 30% 的 Nb_2O_5

[0016] 5 ~ 22% 的 TiO_2 条件是: ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) 重量比大于 1

[0017] 10 ~ 30% 的 BaO

[0018] 3 ~ 15% 的 CaO

[0019] 大于 0 但小于 5% 的 Ta_2O_5

[0020] 大于 0 ~ 但小于 5% 的 ZnO

[0021] 大于 0 但小于 6% 的 Li_2O 条件是: ($\text{ZnO}+\text{Li}_2\text{O}$) 重量比小于 1

[0022] 小于 5% 的 ZrO_2

[0023] 0 ~ 5% 的 WO_3

[0024] 0 ~ 5% 的 K_2O

[0025] 0 ~ 5% 的 SrO

[0026] 0 ~ 2% 的 SnO_2

[0027] 0 或更多但小于 1% 的 Sb_2O_3 。

[0028] 优选地,以 (wt%) 表示时,所述光学玻璃含有如下成分:

[0029] 12 ~ 22% 的 SiO_2

[0030] 2 ~ 8% 的 B_2O_3 条件是: ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$) 重量比大于 2

[0031] 6 ~ 12% 的 Gd_2O_3

[0032] 16 ~ 28% 的 Nb_2O_5

[0033] 7 ~ 20% 的 TiO_2 条件是: ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$) 重量比大于 1

[0034] 12 ~ 28% 的 BaO

[0035] 4 ~ 11% 的 CaO

[0036] 大于 0 但小于 4% 的 Ta_2O_5

[0037] 大于 0 ~ 但小于 4% 的 ZnO

[0038] 大于 0 但小于 5% 的 Li_2O 条件是: ($\text{ZnO}/\text{Li}_2\text{O}$) 重量比小于 1

[0039] 小于 4% 的 ZrO_2

[0040] 0 ~ 4% 的 WO_3

- [0041] 0 ~ 3% 的 K_2O
- [0042] 0 ~ 3% 的 SrO
- [0043] 0 ~ 1% 的 SnO_2
- [0044] 0 或更多但小于 0.5% 的 Sb_2O_3 。
- [0045] 优选地,所述光学玻璃含有如下成分:
- [0046] SiO_2 14.5 ~ 21.5% ;
- [0047] B_2O_3 2.7 ~ 6.9% ;
- [0048] Gd_2O_3 6.1 ~ 10.9% ;
- [0049] Nb_2O_5 19.2 ~ 26.7% ;
- [0050] TiO_2 11.3 ~ 18.3 ;
- [0051] BaO 12.5 ~ 26.0% ;
- [0052] CaO 3.0 ~ 9.2% ;
- [0053] Ta_2O_5 0.6 ~ 3.8% ;
- [0054] ZnO 0.6 ~ 2.8% ;
- [0055] Li_2O 1.6 ~ 3.5% ;
- [0056] ZrO_2 0.7 ~ 3.2% ;
- [0057] WO_3 0 ~ 3.1% ;
- [0058] K_2O 0 ~ 1.0% ;
- [0059] SrO 0 ~ 1.0% ;
- [0060] SnO_2 0 ~ 0.4% ;
- [0061] Sb_2O_3 0.1%。

[0062] 其中,所述玻璃的内部透过小于 412。

[0063] 其中,所述玻璃的密度不高于 $4.2g/cm^3$ 。

[0064] 其中,所述玻璃转变温度 T_g 不高于 $610^\circ C$ 、液相线温度 L_T 不高于 $1080^\circ C$ 。

[0065] 本发明光学玻璃的制造方法,它包括以下工序:包括从均匀的玻璃液态经由漏料装置流入特定的成型模具中冷却、固化为恒定的厚度和宽度,制造由前述的光学玻璃形成的毛坯料。

[0066] 本发明制造二次热压件的方法,是将前述毛坯料切割、加工成所需规格与重量,再经过加热软化,并在软化状态下对其进行压制成型,得到不同形体的压型毛坯件。

[0067] 本发明制造精密压型的预成型件方法,包括以下工序:对由前述的光学玻璃经过加热软化,并在软化状态下拉制成预制棒料。

[0068] 本发明为达到上述要求,经过不断的反复研究中发现,通过对 SiO_2 、 B_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 BaO 、 CaO 、 Ta_2O_5 、 ZnO 、 Li_2O 、等必选组分的优化配比和对 WO_3 、 SrO 、 K_2O 等任选组分的引入调整、以及在不引入 Bi_2O_3 成分和价格昂贵的稀土成分时,不仅达到了具有上述特定范围的光学常数,且还具有高的透过、低的玻璃密度和低的转变温度,不仅满足于二次热压,还适用于精密压型预制棒的拉制。

[0069] 本发明的结果还发现,将 SiO_2/B_2O_3 含量之比调整到大于 2 或更大、 ZnO/Li_2O 重量比小于 1,优化调整与配比,制成除具有特定的光学常数、低的玻璃密度和低的转变温度外,还使透过得到进一步提高,抗失透性进一步优化,并具有良好稳定性的光学玻璃,从而完成

本发明。

[0070] 以下将详细说明构成本发明光学玻璃所包括的玻璃 1 ~ 10 的玻璃组分及每一组分含量和每一组总含量的百分比(%) 分别以 Wt% 表示：

[0071] 为实现上述的各项性能,本发明的光学玻璃包含作为形成玻璃网络的必选组分的 SiO₂ 和 B₂O₃,包含作为提高折射率的必选组分的 Gd₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂ 和包括作为降低转变温度的必选组分的 ZnO 和 Li₂O,其中碱土金属氧化物 BaO、CaO、SrO 的引入量至少两种或两种以上,同时限制 SnO₂、K₂O 的引入量。

[0072] 在本发明的高折射、高色散的玻璃中,SiO₂ 是作为玻璃网络形成组分的必选组分,还是最有效提高玻璃液粘度、增强抗失透性的组分。当 SiO₂ 的引入量过低时,玻璃粘度减小,失透变差,且还使玻璃着色加重,且难以形成稳定的、高质量的玻璃。若引入量过大时,熔化的可溶性变差、光学常数降低,难以获得理想的折射率和色散值。因此优选 10 ~ 25%,更优选 11 ~ 24%,进一步优选 12 ~ 22%。

[0073] B₂O₃ 是最有效用于形成玻璃网络成分,且能有效用于降低可溶性、并降低熔化温度的组分。但是在本发明的玻璃中,如引入量过多,玻璃着色将会加重,因此,引入量控制在 11% 以下,优选 10 以下,进一步优选 8% 或更少。

[0074] 在本发明的一个目的是达到高的透过率,而当含量 SiO₂/B₂O₃ 含量之比,即 SiO₂ 含量 /B₂O₃ 含量小于 2.0 时,玻璃着色倾向加重,同时抗失透性下降、稳定性变差。当 SiO₂/B₂O₃ 重量比大于 2.0 或更大时,玻璃着色逐渐减弱,透过率提高,且玻璃稳定性也随之提高。因此,适量提高 SiO₂ 的引入比重是必要的,将 SiO₂/B₂O₃/ 重量比优选大于 2.0,来减轻玻璃着色和提高透过率。上述 SiO₂/B₂O₃/ 之比优选至少 2.0,更优选至少 2.5 或更大。

[0075] Gd₂O₃ 与 La₂O₃ 相同,都是具有实现高折射率的组分。但是,当引入量过多时,难以达到所要求的光学常数,玻璃稳定性也将降低,但引入量过低时,玻璃的抗失透性也将变差。因此在本发明中,Gd₂O₃ 的引入量控制在 5 ~ 15%,优选 5 ~ 13%,更优选 6 ~ 12%。

[0076] 在本发明中,Nb₂O₅ 是实现高折射率、高色散重要的必选组分,并能显著改善玻璃的抗失透性能和提高玻璃稳定性,但是,当其引入量低于 15% 时,则难以得到上述效果,如大于 30% 时,则出现相反,玻璃的抗失透性和稳定性都将下降,阿贝数也将超出设定范围。因此,其优选范围为 15 ~ 30%,更优选范围为 19 ~ 32%。此处改为 17 ~ 28%

[0077] 在本发明中,TiO₂ 是用于提高折射率和色散值的必选组分。但是,如其引入量低于 5% 时,难以达到所设定的高折射、高色散的光学常数,同时玻璃密度也将加大。但引入量超过 22%,又将加剧对短波长侧段和长波段的吸收,使玻璃着色加重,同时玻璃抗失透性和可溶性变差。因而,将其引入量控制在 5 ~ 22%,优选 6 ~ 21%,进一步优选 8 ~ 19%,最优选 10 ~ 19%。

[0078] 为满足上述所设定的光学特性和实现高的透过,优选 Nb₂O₅ 的引入量大于 TiO₂ 引入量,更优选 Nb₂O₅/TiO₂ 的重量比大于 1.0,还更优选 Nb₂O₅/TiO₂ 重量比大于 1.2。

[0079] BaO 在本发明中,不仅具有提高玻璃对可见光区短波长末端透过的作用,还具有提高玻璃稳定性和抗失透的作用,尤其是在 TiO₂ 的引入量过多时,BaO 的作用将更加明显。但是,当 BaO 的引入量超过 30% 时,不仅玻璃折射率会降低,同时玻璃稳定性也将随之下落。因此,BaO 的引入量 - 控制在 10 ~ 30%,优选 12 ~ 28%,进一步优选 14 ~ 26%。

[0080] 当 CaO 的引入量在 3% 以上时,可明显提高短波长侧段的透过率和减轻玻璃密度,并可保持良好的抗失透性状态和加速使玻璃液澄清。但是,当引入量超过 15% 时,其过量的引入将降低玻璃折射率、尤其是色散值的明显降低,并使玻璃粘度变小、抗失透性和稳定性下降。因此,其引入量为 3 ~ 15%,优选 4 ~ 13%,更优选 4 ~ 11%,进一步优选 5 ~ 9%。

[0081] Ta₂O₅ 是增大折射率、同时提高色散值并使光学常数达到设定范围、并可显著提高玻璃稳定性的重要成分,当 Ta₂O₅ 小于 0.5% 时,其效果不明显,当超过 5%,不仅达不到所设定的色散值,还将增大玻璃密度,同时玻璃成本也将大幅度提高,不利于低成本运行。因此,控制其引入量为 1 ~ 5%,优选 1 ~ 4%,更优选 1 ~ 3%。

[0082] 在本发明中,ZnO 是降低转变温度、提高玻璃稳定性效果明显的组分,特别是在 Nb₂O₅ 引入量过多时,更能起到稳定性的作用。但是,其含量太多则难以达到预期的折射率和色散值,玻璃着色也将会加重。因此,为使玻璃达到所设定的光学常数和减轻玻璃着色,其引入量控制 1 ~ 5%,优选 1 ~ 4%,更优选 1 ~ 3%。

[0083] 与其他碱金属氧化物相比,Li₂O 最具有提高折射率、最大幅度降低玻璃转变温度的作用,同时也具有改善玻璃可溶性、增大玻璃成型粘度、减轻玻璃着色的效果,是本发明的必选组分。但是,当引入过量时,将会使玻璃抗失透性降低,同时也将使光学常数大幅降低。当优选考虑改善玻璃可溶性和转变温度时,其引入量控制在 1 ~ 6%,优选 1 ~ 5%,进一步优选 1 ~ 4%。

[0084] 通过对 ZnO/Li₂O 含量之比的调整,以便通过能达到所要求的特定光学常数,且同时能够实现显著降低转变温度(T_g)与提高玻璃稳定性之间保持平衡点,来得到低的转变温度(T_g)和实现玻璃的良好可溶性。优选 ZnO 引入量小于 Li₂O 的引入量,更优选 ZnO/Li₂O 重量比小于 1,进一步优选 ZnO/Li₂O 重量比小于 0.5。

[0085] ZrO₂ 在不加重玻璃着色的情况下,具有提高折射率和玻璃抗失透性的作用。但是,当引入量大于 5% 时,不仅可溶性将变差,同时折射率和色散值也将降低。因此,其引入量优选 0.5 ~ 5%,更优选 1 ~ 4%,进一步优选 1 ~ 3%。

[0086] W₂O₃ 对提高折射率和色散值、改善失透性具有显著的效果。但是,当引入量超过 5% 时,可见光区短波长侧的光吸收将加大,玻璃着色倾向加剧。因而,作为任选组分,其引入量为 0 ~ 5%,优选 0 ~ 4%,更优选 0 ~ 3% 或更低。

[0087] 与 Li₂O 一样,作为同族的 K₂O 有助于改善熔化性能、降低熔化温度,减轻因过量 TiO₂ 的引入而加重的玻璃着色。但是如引入量超过 5%,将会使玻璃抗失透性急剧变坏,同时折射率和色散值也将显著下降。因此,其引入量为 0 ~ 5%,优选 0 ~ 4%,更优选 0 ~ 3% 或更低。

[0088] SrO 作为其任选组分,具有改善玻璃可熔性的作用和提高短波长侧段透过率,。但是,当引入量过高时,玻璃折射率和稳定性将降低,因而调整其引入量为 0 ~ 5%,优选 0 ~ 4%,更优选 0 ~ 3%。

[0089] SnO₂ 具有与 ZrO₂ 相同的效果,但是,当引入量过多时,玻璃可熔性将变差,折射率和色散值也将降低,玻璃转变温度(T_g)将会快速上升,。因而,其引入量优选 0 ~ 2%,更优选 0 ~ 1.5% 或更低。

[0090] Sb₂O₃ 是作为澄清剂使用的任意添加剂,如过量添加和引入,将使玻璃着色加深,透过率下降,同时还将使熔化的稳定性和玻璃内在质量变坏。因而,其引入量为 0 ~ 1%,优

选 0 ~ 0.6%, 更优选 0 ~ 0.5% 或更低。

[0091] 如上所述, 为了不仅是提高生产制造的稳定性, 而且同时提高可见光区的透过率和减轻玻璃密度, 同时实现本发明的特定光学常数和低的转变温度, 优选 SiO₂、B₂O₃、Gd₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、Ta₂O₅、BaO、CaO、ZnO、Li₂O、ZrO₂、的组分引入量为 95% 或更多, W₂O₃、K₂O、SrO、SnO₂ 等组分的引入量为 5% 或更少, 其总引入量为 100%。

[0092] 以下将其物化性能说明本发明的光学玻璃

[0093] 本发明的光学玻璃折射率 (nd) 大于 1.88, 阿贝数 (vd) 小于 26。当逐步提高折射率时, 玻璃抗失透性下降, 然而, 本发明本发明的光学玻璃可实现优异的抗失透性和达到高的透过率, 因而可进一步提高折射率 (nd)。因此, 本发明的折射率 (nd) 优选至少 1.88, 更优选 1.90 或 1.91。为实现制造的稳定性, 理想的是将折射率 (nd) 限制在 1.92 或更小, 更理想的是限制在 1.91 或更小。

[0094] 再且, 为实现制造的稳定性和减轻玻璃着色, 本发明光学玻璃的阿贝数 (vd) 优选为 24 ~ 26。

[0095] 本发明的光学玻璃主要是用于通过二次加热软化压制或反复压制制得二次型件, 并经加工成光学透镜。或是经二次加热软化、拉制成适于精密压型的预制棒料。因此其低的转变温度、良好的抗失透性是制造二者的关键。

[0096] 根据本发明的光学玻璃, 通过组分优化和工艺修正, 将内透过 (波长 λ_{70}) 控制到 412nm 以下, 优选 410nm 或更小。将内透过 (波长 λ_5) 控制在 371nm 以下, 优选 370nm 或更小。由于本发明光学玻璃在 λ_{70} 波长范围内具有 70% 或更高的透过和 λ_5 更偏移短波方向, 因而适于作为各种高像素、高分辨率的光学透镜。

[0097] 当过度降低玻璃密度时, 其制造的稳定性降低、玻璃的着色倾向也将加重。因此, 本发明的光学玻璃的玻璃密度控制在大于 4.0、但小于 4.2 的范围内。

[0098] 实现制造的稳定性的前提是具有低的液相线温度, 当玻璃的抗失透性下降时, 其液相线温度急剧升高, 玻璃稳定性变差。因而, 本发明的光学玻璃的液相线温度控制在低于 1080°C 以下, 更优选 1070°C 或更低。

[0099] 本发明的光学玻璃具有高折射率 (nd) 为 1.88 或更大, 阿贝数 (vd) 为 26 或更小, 是具有适合于精密压型的低转变温度的高折射率光学玻璃, 而且当从玻璃液态直接成型为毛坯料时具有良好的稳定性, 在二次热压过程中, 反复的二次热压不出现失透, 可用于制成精密压型之用的预制棒料。

[0100] 本发明光学玻璃, 玻璃内透过不高于 412, 密度 4.17 或更小, 转变温度 (T_g) 为 610°C 或更低, 除此之外, 与现有高折射、高色散光学玻璃相比, 还具有好的抗失透性和低成本, 可在稳定的状态下实现低成本运作和量产。

[0101] 显然, 根据本发明的上述内容, 按照本领域的普通技术知识和惯用手段, 在不脱离本发明上述基本技术思想前提下, 还可以做出其它多种形式的修改、替换或变更。

[0102] 以下通过实施例形式的具体实施方式, 对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例。凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

具体实施方式

[0103] 实施例 1 本发明光学玻璃的性质

[0104] 表 1、2 显示了本发明光学玻璃的实施例 № 1 ~ № 10 的玻璃组成和与本发明玻璃相同类型玻璃的比较例 № a ~ № d 的组成。以下测定每个实施例和比较例中是通过 -4.0/h 退火速率并冷却而获得的光学玻璃, 折射率 (nd)、阿贝数 (vd)、内透过 ($\lambda 70$) 和 ($\lambda 5$)、密度 (ρ)、转变温度 (T_g)、液相线温度 (L_T) 的测定结果, 所测定的结果在表 1、2 中给出。

[0105] 将各组分的原料, 按各实施例与比较例的组成比例称量混合, 制成配合料, 将其加入特定铂金容器中, 在 1150°C ~ 1300°C 的温度下熔化、搅拌、澄清, 再次搅拌均匀后, 浇入或漏入模具中成型, 经退火即可。

[0106] 按以下方法测定上述玻璃的各项性能:

[0107] (1) 折射率 (nd) 与阿贝数 (vd) 测量以 -4.0/h 的退火降温速率得到玻璃试样。

[0108] (2) 分别测量具有两块平行抛光面的 5mm、10mm 样品的内透过, 即 70% 处的波长 (nm) 确定为 $\lambda 70$, 5% 处的波长 (nm) 为 $\lambda 5$ 。(内透过不包含试样表面反射损失时的透射比)

[0109] (3) 确定密度 (ρ) 采用阿基米德法进行测量。

[0110] (4) 玻璃转变温度 (T_g) 在以 4.0°C / 分升温速率下, 用热分析仪装置测量。

[0111] (5) 液相线温度 (L_T): 在小铂金容器中加入 500g 玻璃样品, 设定为 10°C 间隔的熔炉内、在不同温度下分别保温 2h, 并冷却试样, 通过显微镜观测每块玻璃试样内部析晶情况, 确定液相线温度。

[0112] 表 1 熔化实施例 (重量 %)

[0113]

组分	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7

[0114]

SiO ₂	19.5	14.5	16.9	16.2	16.3	17.9	18.2
B ₂ O ₃	2.7	6.2	6.9	2.5	4.2	5.8	3.6
Nb ₂ O ₅	19.2	26.7	23.6	22.9	19.6	16.9	21.5
Gd ₂ O ₃	9.6	7.5	6.7	8.7	7.9	10.9	7.7
La ₂ O ₃							
TiO ₂	14.2	18.3	12.7	17.0	18.7	13.6	15.4
BaO	21.9	16.6	12.5	16.0	17.3	15.1	17.9
CaO	4.2	3.0	9.2	5.8	6.3	7.5	6.7
Ta ₂ O ₅	2.1	0.6	3.8	1.7	1.3	2.1	1.3
ZnO	1.0	0.8	2.1	2.6	2.5	2.1	1.3
Li ₂ O	3.1	1.6	2.3	3.0	2.7	2.8	2.6
ZrO ₂	0.7	1.4	3.2	1.2	1.0	1.7	1.4
WO ₃	1.2	1.7		0.9	1.6	3.1	1.6
K ₂ O		1.0		0.2	0.2		
Na ₂ O							
SrO	0.5			1.0			0.8
MgO							
SnO ₂				0.2	0.3	0.4	
GeO ₂							
Bi ₂ O ₃							
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合计	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.89321	1.92508	1.88122	1.91337	1.90975	1.88735	1.90244
vd	24.64	24.66	25.92	25.10	25.26	25.87	25.25
内透λ 70	397	412	393	409	410	403	408
内透λ 5	361	371	355	370	369	367	369
ρ (g/cm ³)	4.05	4.16	3.99	4.15	4.11	4.02	4.09
Tg (°C)	596	606	608	601	599	601	603
Lf (°C)	1060	1080	1050	1075	1075	1065	1070

[0115] 表 2 熔化实施例(重量%)

[0116]

组分	实施例			比较例			
	8	9	10	a	b	c	d
SiO ₂	17.3	21.5	17.9	22.0	27.14	6.3	6.6
B ₂ O ₃	2.8	3.4	3.3			18.5	13.2
Nb ₂ O ₅	22.2	20.7	23.0	48.0	46.63	20.5	5.4
Gd ₂ O ₃	9.6	9.9	6.1			0.2	
La ₂ O ₃						14.1	33.2
TiO ₂	15.5	11.3	10.5	5.0	11.56	11.2	13.4
BaO	17.8	13.9	26.0	1.0		17.8	16.8
CaO	6.3	8.9	4.0	6.0		2.2	

[0117]

Ta ₂ O ₅	2.0	0.7	1.4				
ZnO	2.0	1.8	1.0				2.7
Li ₂ O	2.7	3.1	3.5	9.0	4.52		
ZrO ₂	1.0	2.0	1.2	6.0		3.6	5.2
WO ₃	1.5	2.6	2.0				
K ₂ O		0.1			10.05		
Na ₂ O						5.0	
SrO							
MgO						0.5	
SnO ₂	0.5						
GeO ₂				3.0			
Bi ₂ O ₃							3.5
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	
合计	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.91932	1.88737	1.89725	1.90712	1.84602	1.87231	1.90047
Vd	24.48	25.37	24.13	27.23	23.81	26.3	30.72
内透λ 70	411	402	407	410	407	417	415
内透λ 5	370	366	369	367	370	372	370
ρ (g/cm ³)	4.15	4.06	4.08	4.61	4.47	4.22	4.43
T _g (°C)	603	591	587	545	541	657	635
LT(°C)	1075	1070	1065	1125	1135	1120	1095

[0118] 如表 1、2 所示,本发明实施例的光学玻璃№ 1~№ 10 具有特定范围的光学常数,即折射率(nd)为 1.8812~1.9261、阿贝数(vd)24.13~25.92,玻璃内透过上限小于 412,下限小于 371,比重低于 4.2,其转变温度(T_g)低于 610°C,由于低的液相线温度,不仅可实现二次热压的良好再现,还可适于精密压型用的预成型料。并能实现稳定的量产。

[0119] 反之,如表 2 中的比较例所示,a 例虽然折射率(nd)达到 1.90,但阿贝数(vd)已超出 26,已不属于本发明的光学常数。同时玻璃密度也大于本范围的密度,其液相线温度高,且还含有价格昂贵的 GeO₂成分,不适于进行稳定的、低成本量产。

[0120] b 例虽然阿贝数(vd)小于 26,但折射率(nd)不足 1.88,不属于本范畴的光学常数。因此,不能满足单反相机的光学系统的设计要求。不仅如此,玻璃液相线温度高,难以达到

稳定量产。

[0121] c 例的光学常数无论是折射率(nd)或是阿贝数(vd)都低于本发明特定的光学常数,且玻璃转变温度高和抗失透性差,不适于用于精密压型预制棒料的制作和二次热压的实现。

[0122] d 例虽然折射率(nd)也达到 1.90,但阿贝数(vd)大于 30,也不具备本发明的特定光学常数。同时由于含有 Bi_2O_3 成分,玻璃透过差、玻璃密度大。

[0123] 综上,本发明的光学玻璃具有高折射率(nd)为 1.88 或更大,阿贝数(vd)为 26 或更小,且具有适合于精密压型的低转变温度的高折射率光学玻璃,而且当从玻璃液态直接成型为毛坯料时具有良好的稳定性,在二次热压过程中,反复的二次热压不出现失透,可制成精密压型之用的预制棒料。