



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101014546 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200580026286. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 05. 31

G03C 3/068 (2006. 01)

(30) 优先权数据

G02B 1/00 (2006. 01)

164762/2004 2004. 06. 02 JP

审查员 肖凯

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/010300 2005. 05. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02005/118498 JA 2005. 12. 15

(73) 专利权人 株式会社小原

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 上原进 清水晃治

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

光学玻璃

(57) 摘要

本发明提供具有折射率 (n_d) 大于 1.85、色散系数 (v_d) 为 36 以上范围的光学常数, 含有 SiO_2 、 B_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Ta_2O_5 和 Li_2O 作为必须成分, 基本上不含铅成分、砷成分, 玻璃转化温度 (T_g) 为 630°C 以下的适于精密模压的光学玻璃。具体地说以氧化物为标准按质量%计含有 0.1 ~ 8% 的 SiO_2 、5 ~ 小于 20% 的 B_2O_3 、15 ~ 50% 的 La_2O_3 、0.1 ~ 30% 的 Gd_2O_3 、大于 10% 小于等于 25% 的 Ta_2O_5 、大于 0.5% 小于 3% 的 Li_2O 的光学玻璃。

1. 一种光学玻璃,该光学玻璃具有折射率大于 1.85、色散系数为 36 以上范围的光学常数,含有 3 ~ 8% SiO_2 、5 ~ 19.5% B_2O_3 、15 ~ 50% La_2O_3 、0.1 ~ 30% Gd_2O_3 、大于 10% 到 25% Ta_2O_5 作为必须成分,含有小于 3% 的 Li_2O ,基本上不含铅成分、砷成分,玻璃转化温度为 630℃ 以下,其中, La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和 WO_3 的总含量为 73% 以下,液相温度下的粘度 η 的对数 $\log \eta$ 在 0.8 以上,且液相温度为 1100℃ 以下。

2. 权利要求 1 的光学玻璃,该光学玻璃的日本光学硝子工业会标准的粉末法耐水性为 1 级或 2 级,粉末法耐酸性为 1 级 ~ 3 级,ISO 试验法耐酸性为 1 级 ~ 4 级。

3. 权利要求 1 的光学玻璃,其特征在于,波长 400nm 的内部透射率为 90.0% 以上。

4. 权利要求 1 所述的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有率表示的下式, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 为 1.9 以上和 / 或 $\text{Ta}_2\text{O}_5/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)$ 为 0.3 以上。

5. 权利要求 1 所述的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有率表示的下式, $\text{Ta}_2\text{O}_5/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)$ 为 0.3 以上。

6. 权利要求 1 所述的光学玻璃,该光学玻璃以氧化物为标准按质量%计含有下述物质:

SiO_2	3 ~ 8%、
B_2O_3	5 ~ 小于 19.5%、
La_2O_3	15 ~ 50%、
Gd_2O_3	0.1 ~ 30%、
Ta_2O_5	大于 10% 小于等于 25%、
Li_2O	大于 0.5% 小于 3%。

7. 权利要求 6 的光学玻璃,其特征在于,作为任意成分含有 0 ~ 10% GeO_2 、和 / 或 0 ~ 5% Yb_2O_3 、和 / 或 0 ~ 1% TiO_2 、和 / 或 0 ~ 10% ZrO_2 、和 / 或 0 ~ 8% Nb_2O_5 、和 / 或 0 ~ 10% WO_3 、和 / 或 0 ~ 15% ZnO 、和 / 或 0 ~ 10% RO 、和 / 或 0 ~ 1% Sb_2O_3 、和 / 或作为 F 的总量为 0 ~ 6% 范围的上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部取代的氟化物,其中 RO 为选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的 1 种或 2 种以上。

8. 权利要求 1 ~ 7 任一项所述的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有:

SiO_2	3 ~ 8%、
B_2O_3	5 ~ 小于 19.5%、
La_2O_3	15 ~ 50%、
Gd_2O_3	0.1 ~ 30%、
Ta_2O_5	大于 10% 小于等于 25%、
Li_2O	大于 0.5% 小于 3%、

以及 0 ~ 10% GeO_2 、和 / 或 0 ~ 5% Yb_2O_3 、和 / 或 0 ~ 1% TiO_2 、和 / 或 0 ~ 10% ZrO_2 、和 / 或 0 ~ 8% Nb_2O_5 、和 / 或 0 ~ 10% WO_3 、和 / 或 0 ~ 15% ZnO 、和 / 或 0 ~ 10% RO 、和 / 或 0 ~ 1% Sb_2O_3 、和 / 或作为 F 的总量为 0 ~ 6% 范围的上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部取代的氟化物,其中 RO 为选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的 1 种或 2 种以上。

9. 权利要求 1 所述的光学玻璃,该光学玻璃含有 0 ~ 小于 0.5% 的 Lu_2O_3 、0 ~ 小于 0.1%

的 Y_2O_3 、0 ~ 5% 的 Al_2O_3 。

10. 由权利要求 1 ~ 9 任一项所述的光学玻璃构成的精密冲压成形用预成形体。
11. 对权利要求 10 的精密冲压成形用预成形体实施精密冲压成形而得到的光学元件。
12. 将权利要求 1 ~ 9 任一项所述的光学玻璃精密冲压成形而得到的光学元件。

光学玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及具有低的玻璃转化温度 (T_g) 和高折射率低分散性, 化学持久性、特别是 ISO 试验法耐酸性优异, 内部透射率和透镜预成形体的生产性良好, 适于精密模压成形的光学玻璃。

背景技术

[0002] 构成光学系统的透镜一般有球面透镜和非球面透镜。多数的球面透镜如下制造, 即, 对玻璃材料再加热冲压成形等得到玻璃成形品, 对所得玻璃成形品进行切削研磨从而制造。另一方面, 非球面透镜主要通过以下方法制得, 即, 使用带有高精密度成形面的铸模将经过加热软化的透镜预成形材料冲压成形, 将铸模的高精密度成形面的形状转印在透镜预成形材料上, 从而制得非球面透镜的方法, 也就是说通过精密模压成形进行制造。

[0003] 通过精密冲压成形得到非球面透镜之类的玻璃成形品时, 由于如上所述必须在高温环境下进行冲压成形, 因此此时所使用的铸模也被暴露在高温下, 另外, 还会对铸模施加高的冲压压力。因此, 加热软化透镜预成形材料时以及冲压成形透镜预成形材料时, 多发生铸模的成形面被氧化、腐蚀, 或者设置在铸模成形面表面上的脱模膜损伤, 难以维持铸模的高精密度成形面, 而且铸模本身也易损伤。这样的话, 则必须更换铸模, 铸模的更换次数增加, 难以实现低成本、大量生产。为此, 从抑制上述损伤、长时间维持铸模的高精密度成形面、且在低的冲压压力下能够进行精密冲压成形的观点出发, 希望成为在精密冲压成形中使用的透镜预成形材料的玻璃尽量具有低的玻璃转化温度 (T_g)。

[0004] 透镜预成形材料的制作方法大致可分为 2 类。一个是通过滴加法直接由熔融玻璃制作的方法。另一个是将玻璃再加热冲压或者切削加工成球状等得到加工品, 再对所得加工品进行切削研磨从而制作的方法。在任何方法中, 在将熔融玻璃成形为所需形状时, 为了得到没有或少有纹理和失透的光学玻璃, 必需一定的粘度。

[0005] 进行精密冲压成形时, 成为该透镜预成形材料的玻璃的表面必须是镜面或者是接近于镜面的状态。精密冲压成形用的光学玻璃一般来说化学持久性差, 通过对透镜预成形材料进行切削研磨加工成球形等时, 在表面产生灼伤, 不能保持镜面或接近于镜面的状态, 这是个缺点。特别是, 即便在化学持久性中, ISO 试验法耐酸性也成为重要的特性。

[0006] 从在光学设计上的有用性这一观点出发, 要求折射率高的光学玻璃, 但其具有透射率变差的缺点。

[0007] 从以上的理由出发, 强烈需求具有高折射率低分散性、玻璃转化温度 (T_g) 低、ISO 试验法耐酸性优异、液相温度下的粘度高、透射率优异的光学玻璃。

[0008] 特别是, 强烈需求具有折射率 (n_d) 大于 1.85、色散系数 (v_d) 在 36 以上范围的光学常数的高折射率低分散性的光学玻璃。

[0009] 高折射率低分散性的光学玻璃由于在光学设计上非常有用, 因此一直以来已经提出了各种玻璃。

[0010] 在日本特开昭 60-221338 号公报、日本特开昭 62-100449 号公报中提出了玻璃转

化温度 (T_g) 低的光学玻璃,但在这些公报中具体公开的玻璃并不满足上述近年来在光学设计上的要求。

[0011] 在日本特开平 8-217484 号公报、日本特开 2001-348244 号公报、日本特开 2003-267748 号公报中具体地公开了具有上述范围内光学常数的光学玻璃。但是,在这些公报具体公开的光学玻璃由于在质量%的比例上不满足 Ta₂O₅/Gd₂O₃ 为 1.9 以上和 / 或 Ta₂O₅/(Y₂O₃+La₂O₃+Gd₂O₃+Yb₂O₃) 为 0.35 以上,因此在 ISO 试验法耐酸性、内部透射率、液相温度下的粘度的任何一个方面或全部都不充分。

[0012] 在 W02004-54937 号公报中公开了折射率 (n_d) 在 1.85 以上、玻璃转化温度 (T_g) 低的光学玻璃。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供综合消除了在上述背景技术中所记载的光学玻璃中所见的各缺点,具有上述光学常数、玻璃转化温度 (T_g) 低、ISO 试验法耐酸性优异、液相温度下的粘度、透射率优异、适于精密模压成型的光学玻璃。

[0014] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过含有特定量的 SiO₂、B₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Ta₂O₅、Li₂O,可以得到具有上述特定光学常数、玻璃转化温度 (T_g) 低、ISO 试验法耐酸性优异、液相温度下的粘度、透射率优异、适于精密冲压成型的光学玻璃。

[0015] 本发明的第 1 构成为具有折射率 (n_d) 大于 1.85、色散系数 (v_d) 为 36 以上范围的光学常数,含有 SiO₂、B₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Ta₂O₅、Li₂O 作为必须成分,基本上不含铅成分、砷成分,玻璃转化温度 (T_g) 为 630℃ 以下的光学玻璃。

[0016] 本发明的第 2 构成为上述构成 1 的光学玻璃,其中日本光学硝子工业会标准的粉末法耐水性为 1 级或 2 级、粉末法耐酸性为 1 级~3 级、ISO 试验法耐酸性为 1 级~4 级。

[0017] 本发明的第 3 构成为上述构成 1 和 2 的光学玻璃,其特征在于,波长 400nm 的内部透射率为 90.0% 以上、液相温度下的粘度 η (dPa·s) 的对数 log η 为 0.4 以上。

[0018] 本发明的第 4 构成为上述构成 1~3 的光学玻璃,其特征在于,液相温度为 1160℃ 以下。

[0019] 本发明的第 5 构成为上述构成 1~4 的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有率表示的下式, Ta₂O₅/Gd₂O₃ 为 1.9 以上和 / 或 Ta₂O₅/(Y₂O₃+La₂O₃+Gd₂O₃+Yb₂O₃) 为 0.3 以上。

[0020] 本发明的第 6 构成为上述构成 1~5 的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有率表示的下式, Ta₂O₅/(Y₂O₃+La₂O₃+Gd₂O₃+Yb₂O₃) 的值为 0.3 以上且 La₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、ZrO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₃ 和 WO₃ 的总含量为 78% 以下。

[0021] 本发明的第 7 构成为以氧化物为标准按质量%计含有下述物质的光学玻璃,即,

[0022] SiO₂ 0.1 ~ 8%、

[0023] B₂O₃ 5 ~ 小于 20%、

[0024] La₂O₃ 15 ~ 50%、

[0025] Gd₂O₃ 0.1 ~ 30%、

[0026] Ta₂O₅ 大于 10% 小于等于 25%、

[0027] Li₂O 大于 0.5% 小于 3%。

[0028] 本发明的第 8 构成为上述第 7 构成的光学玻璃,其特征在于,作为任意成分含有以下成分,即,0 ~ 10% GeO_2 、和 / 或 0 ~ 5% Yb_2O_3 、和 / 或 0 ~ 1% TiO_2 、和 / 或 0 ~ 10% ZrO_2 、和 / 或 0 ~ 8% Nb_2O_5 、和 / 或 0 ~ 10% WO_3 、和 / 或 0 ~ 15% ZnO 、和 / 或 0 ~ 10% RO 、和 / 或 0 ~ 1% Sb_2O_3 、和 / 或作为 F 的总量为 0 ~ 6% 范围的上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部取代的氟化物,其中 RO 为选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的 1 种或 2 种以上。

[0029] 本发明的第 9 构成为上述构成 1 ~ 8 的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有下述成分,即,

[0030] SiO_2 0.1 ~ 8%、

[0031] B_2O_3 5 ~ 小于 20%、

[0032] La_2O_3 15 ~ 50%、

[0033] Gd_2O_3 0.1 ~ 30%、

[0034] Ta_2O_5 大于 10% 小于等于 25%、

[0035] Li_2O 大于 0.5% 小于 3%、

[0036] 以及 0 ~ 10% GeO_2 、和 / 或 0 ~ 5% Yb_2O_3 、和 / 或 0 ~ 1% TiO_2 、和 / 或 0 ~ 10% ZrO_2 、和 / 或 0 ~ 8% Nb_2O_5 、和 / 或 0 ~ 10% WO_3 、和 / 或 0 ~ 15% ZnO 和 / 或 0 ~ 10% RO 、和 / 或 0 ~ 1% Sb_2O_3 和 / 或作为 F 的总量为 0 ~ 6% 范围的上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部取代的氟化物,其中 RO 为选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的 1 种或 2 种以上。

[0037] 本发明的第 10 构成为上述构成 1 ~ 9 的光学玻璃,该光学玻璃含有 0 ~ 小于 0.5% 的 Lu_2O_3 、0 ~ 小于 0.1% 的 Y_2O_3 、0 ~ 5% 的 Al_2O_3 。

[0038] 本发明的第 11 构成为由上述构成 1 ~ 10 的光学玻璃构成的精密冲压成形用预成形材料。

[0039] 本发明的第 12 构成为对上述构成 11 的精密冲压成形用预成形材料进行精密冲压成形而得到的光学元件。

[0040] 本发明的第 13 构成为对上述构成 1 ~ 10 任一项的光学玻璃进行精密冲压成形而得到的光学元件。

[0041] 1、一种光学玻璃,该光学玻璃具有折射率大于 1.85、色散系数为 36 以上范围的光学常数,含有 3 ~ 8% SiO_2 、5 ~ 19.5% B_2O_3 、15 ~ 50% La_2O_3 、0.1 ~ 30% Gd_2O_3 、大于 10% 到 25% Ta_2O_5 作为必须成分,含有小于 3% 的 Li_2O ,基本上不含铅成分、砷成分,玻璃转化温度为 630℃ 以下,其中, La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_3 和 WO_3 的总含量为 73% 以下,液相温度下的粘度 η 的对数 $\log \eta$ 在 0.8 以上,且液相温度为 1100℃ 以下。

[0042] 2、根据第 1 项的光学玻璃,该光学玻璃的日本光学硝子工业会标准的粉末法耐水性为 1 级或 2 级,粉末法耐酸性为 1 级 ~ 3 级,ISO 试验法耐酸性为 1 级 ~ 4 级。

[0043] 3、根据第 1 项的光学玻璃,其特征在于,波长 400nm 的内部透射率为 90.0% 以上。

[0044] 4、根据第 1 项所述的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有率表示的下式, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 为 1.9 以上和 / 或 $\text{Ta}_2\text{O}_5/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)$ 为 0.3 以上。

[0045] 5、根据第 1 项所述的光学玻璃,其特征在于,以氧化物为标准按质量%计含有率表示的下式, $\text{Ta}_2\text{O}_5/(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)$ 为 0.3 以上。

[0046] 6、根据第 1 项所述的光学玻璃,该光学玻璃以氧化物为标准按质量%计含有下述物质:

- [0047] SiO_2 3 ~ 8%、
[0048] B_2O_3 5 ~ 小于 19.5%、
[0049] La_2O_3 15 ~ 50%、
[0050] Gd_2O_3 0.1 ~ 30%、
[0051] Ta_2O_5 大于 10% 小于等于 25%、
[0052] Li_2O 大于 0.5% 小于 3%。

[0053] 7、根据第 6 项的光学玻璃,其特征不在于,作为任意成分含有 0 ~ 10% GeO_2 、和 / 或 0 ~ 5% Yb_2O_3 、和 / 或 0 ~ 1% TiO_2 、和 / 或 0 ~ 10% ZrO_2 、和 / 或 0 ~ 8% Nb_2O_5 、和 / 或 0 ~ 10% WO_3 、和 / 或 0 ~ 15% ZnO 、和 / 或 0 ~ 10% RO 、和 / 或 0 ~ 1% Sb_2O_3 、和 / 或作为 F 的总量为 0 ~ 6% 范围的上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部取代的氟化物,其中 RO 为选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的 1 种或 2 种以上。

[0054] 8、根据第 1 ~ 7 任一项所述的光学玻璃,其特征不在于,以氧化物为标准按质量%计含有:

- [0055] SiO_2 3 ~ 8%、
[0056] B_2O_3 5 ~ 小于 19.5%、
[0057] La_2O_3 15 ~ 50%、
[0058] Gd_2O_3 0.1 ~ 30%、
[0059] Ta_2O_5 大于 10% 小于等于 25%、
[0060] Li_2O 大于 0.5% 小于 3%、

[0061] 以及 0 ~ 10% GeO_2 、和 / 或 0 ~ 5% Yb_2O_3 、和 / 或 0 ~ 1% TiO_2 、和 / 或 0 ~ 10% ZrO_2 、和 / 或 0 ~ 8% Nb_2O_5 、和 / 或 0 ~ 10% WO_3 、和 / 或 0 ~ 15% ZnO 、和 / 或 0 ~ 10% RO 、和 / 或 0 ~ 1% Sb_2O_3 、和 / 或作为 F 的总量为 0 ~ 6% 范围的上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部取代的氟化物,其中 RO 为选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的 1 种或 2 种以上。

[0062] 9、根据第 1 项所述的光学玻璃,该光学玻璃含有 0 ~ 小于 0.5% 的 Lu_2O_3 、0 ~ 小于 0.1% 的 Y_2O_3 、0 ~ 5% 的 Al_2O_3 。

[0063] 10、由第 1 ~ 9 任一项所述的光学玻璃构成的精密冲压成形用预成形体。

[0064] 11、对第 10 项的精密冲压成形用预成形体实施精密冲压成形而得到的光学元件。

[0065] 12、将第 1 ~ 9 任一项所述的光学玻璃精密冲压成形而得到的光学元件。

具体实施方式

[0066] 对于本发明的光学玻璃的各成分进行说明。以下只要没有特别说明,各成分的含有率均表示质量%。

[0067] SiO_2 成分对于本发明的光学玻璃而言,对提高玻璃的粘度、提高耐失透性和化学持久性非常有效,是不可缺少的成分。但是,如果其量过少,则其效果不充分;而如果其量过多,则玻璃转化温度 (T_g) 会提高、熔融性会变差。因此,可以优选以 0.1%、更优选 1%、最优选 3% 作为下限含有,优选以 8%、更优选 6%、最优选 5.5% 作为上限含有。

[0068] SiO_2 例如可以使用 SiO_2 等作为原料导入至玻璃内。

[0069] B_2O_3 成分对于作为镧系玻璃的本发明光学玻璃而言,是作为玻璃形成氧化物成分所不可缺少的成分。但是,如果其量过少,则耐失透性不充分;如果其量过多,则化学持久性变差。因此,可以优选以 5%、更优选 6%、最优选 8% 作为下限含有;优选以小于 20%、更优选 19.5%、最优选 19% 作为上限含有。

[0070] B_2O_3 可以使用 H_3BO_3 、 B_2O_3 等作为原料导入至玻璃内。

[0071] GeO_2 成分是具有提高折射率、提高耐失透性效果的成分,但由于原料非常昂贵,因此可以优选以 10% 作为上限、更优选以小于 4%、最优选 2% 作为上限含有。

[0072] 另外, GeO_2 可以使用 GeO_2 等作为原料导入至玻璃内。

[0073] La_2O_3 成分对于提高玻璃的折射率、使其低分散化有效,是具有高折射率低分散性的本发明玻璃不可缺少的成分。但是,如果其含量过少,则难以将玻璃的光学常数值维持在上述范围内,如果其含量过多,则耐失透性变差。因此,可以优选以 15%、更优选 18%、最优选 20% 作为下限含有;优选以 50%、更优选小于 47%、最优选 45% 作为上限含有。

[0074] La_2O_3 可以使用 La_2O_3 、硝酸镧或其水合物等作为原料导入至玻璃内。

[0075] Gd_2O_3 成分具有提高玻璃的折射率、使其低分散化的效果。但是,如果其量过少,则上述效果不充分;如果其量过多,则耐失透性变差。因此,优选以 0.1%、更优选 0.5%、最优选 1% 作为下限含有;优选以 30%、更优选小于 28%、最优选 25% 作为上限含有。

[0076] 另外, Gd_2O_3 成分可以使用 Gd_2O_3 等作为原料导入至玻璃内。

[0077] Yb_2O_3 成分对于提高玻璃的折射率、使其低分散化具有效果。但是如果过多地添加,则耐失透性会变差。因此可以优选以 5%、更优选 4%、最优选 3.5% 作为上限含有。

[0078] Yb_2O_3 可以使用 Yb_2O_3 等作为原料导入至玻璃内。

[0079] TiO_2 成分具有调整光学常数、改善耐失透性的效果。但是,如果其量过多,则相反耐失透性会变差,400nm 的内部透射率也会变差。因此,优选以 1%、更优选 0.8%、最优选 0.5% 作为上限含有。

[0080] TiO_2 可以使用 TiO_2 等作为原料导入至玻璃内。

[0081] ZrO_2 成分是具有调整光学常数、改善耐失透性、提高化学持久性效果的任意成分。但是,如果其量过多,则相反耐失透性会变差,难以将玻璃转化温度 (T_g) 维持在所需的低值。因此,优选以 10%、更优选小于 8%、最优选 7.5% 作为上限含有。特别是,为了容易地得到上述效果,更优选使其量为 0.1% 以上。

[0082] ZrO_2 可以使用 ZrO_2 等作为原料导入至玻璃内。

[0083] Nb_2O_5 成分是具有提高折射率、改善化学持久性和耐失透性效果的任意成分。但是,如果其量过多,则相反耐失透性会变差,400nm 的内部透射率也会变差。因此,可以优选以 8%、更优选 7%、最优选 6% 作为上限含有。

[0084] Nb_2O_5 可以使用 Nb_2O_5 等作为原料导入至玻璃内。

[0085] Ta_2O_5 成分的提高折射率、改善化学持久性和耐失透性的效果显著,是不可缺少的成分。但是,如果其量过少,则其效果不充分;如果其量过多,则难以维持上述范围的光学常数。因此,可以优选以大于 10%、更优选 14%、最优选大于 19% 作为下限含有;优选以 25%、更优选 24%、最优选 23% 作为上限含有。

[0086] Ta_2O_5 可以使用 Ta_2O_5 等作为原料导入至玻璃内。

[0087] WO_3 成分具有调整光学常数、改善耐失透性的效果。但是,如果其量过多,则相反耐失透性、可见光区域的短波长区域的光线透射率变差。因此,可以优选以 10%、更优选 8%、最优选 6% 作为上限含有。

[0088] WO_3 可以使用 WO_3 等作为原料导入至玻璃内。

[0089] ZnO 成分降低玻璃转换温度 (T_g) 的效果大,具有改善化学持久性的效果。但是,如果其量过多,则耐失透性变差。因此可以优选以 15%、更优选 13%、最优选 10% 作为上限含有。特别是为了容易地得到上述效果,更优选使其量为 0.1% 以上。

[0090] ZnO 可以使用 ZnO 、 ZnF_2 等作为原料导入至玻璃内。

[0091] R0 成分 (选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 成分的 1 种或 2 种以上的成分) 对于调整光学常数有效。但是,如果其量过多,则耐失透性变差。因此,可以优选以 10%、更优选 5%、最优选 3% 作为上限含有。

[0092] R0 成分可以使用 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 成分或其碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物等作为原料导入至玻璃内。

[0093] Li_2O 成分由于具有大幅度降低玻璃转化温度 (T_g) 且促进混合的玻璃原料熔融的效果,因此是不可缺少的成分。但是,如果其量过少,则其效果不充分;如果其量过多,则耐失透性会急剧恶化,化学持久性也会变差。因此,可以优选以大于 0.5%、更优选 0.6%、最优选 1% 作为下限含有;优选以小于 3%、更优选 2.5%、最优选 2% 作为上限含有。

[0094] Li_2O 可以使用 Li_2O 、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 等作为原料导入至玻璃内。

[0095] Sb_2O_3 成分可以用于玻璃熔融时的脱泡而任意地添加,但如果其量过多,则可见光区域的短波长区域的透射率变差。因此,可以优选以 1%、更优选 0.8%、最优选 0.5% 作为上限含有。

[0096] F 成分对于降低玻璃的分散、降低玻璃转化温度 (T_g)、提高耐失透性有效,特别是通过使 F 成分与 La_2O_3 成分共存,具有得到上述范围内光学常数、降低玻璃转换温度 (T_g) 的效果。

[0097] 如果作为上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部发生取代的氟化物的 F 的总量过多,则 F 成分的挥发量变多,难以得到均质的玻璃。因此,可以优选以 6%、更优选 5.5%、最优选 5% 作为上限含有。特别是为了容易地得到上述效果,更优选使其量在 0.1% 以上。

[0098] 本说明书中的“氧化物标准”是指当假设作为本发明玻璃构成成分原料使用的氧化物、复合盐、金属氟化物等在熔融时均被分解变化成氧化物时,将该生成氧化物的总质量作为 100 质量%,表示玻璃中所含各成分的组成。

[0099] 应说明的是,用于导入上述玻璃中存在的各成分所使用的原料在示例的目的下为所记载的物质,但并不限于上述列举的氧化物等。因此,可以适当对应于玻璃制造条件的各种改变,从公知的材料中选择。

[0100] 本发明人发现,在上述范围内的光学常数中,通过将 Ta_2O_5 成分和 Gd_2O_3 成分的含量比调整至特定的值,提高了化学持久性、波长 400nm 下的内部透射率、液相温度下的粘度。即, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的值优选为 1.9 以上,更优选为 2.2 以上,最优选为 2.5 以上。应说明的是,所谓的化学持久性是指日本光学硝子工业会标准的粉末法耐水性和粉末法耐酸性、ISO 试验法耐酸性,特别是表示 ISO 试验法耐酸性。

[0101] 本发明人还发现,通过在上述范围内的光学常数内,将 Ta_2O_3 成分含量和 Y_2O_3 成分、 La_2O_3 成分、 Gd_2O_3 成分及 Yb_2O_3 成分总含量的比调整到规定值,提高了化学持久性、波长 400nm 的内部透射率、液相温度下的粘度。即, $Ta_2O_5/(Y_2O_3+La_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3)$ 的值优选为 0.3 以上,更优选为 0.35 以上,最优选为 0.4 以上。

[0102] 为了维持所需的光学常数、且维持良好的耐气候性,优选将 Ta_2O_5/Gd_2O_3 的值、 $Ta_2O_5/(Y_2O_3+La_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3)$ 的值同时维持在上述规定的优选范围内。

[0103] 制造利用本发明组成系的高折射率低分散玻璃时,为了提高耐失透性、即成形时的稳定性进行了深入研究,结果为,通过将 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和 WO_3 的总量上限抑制在规定值,且将 Ta_2O_5 含量相对于 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 和 Y_2O_3 总量的比调整到规定值以上,成功地制造了高折射率低分散性且稳定性优异的光学玻璃。

[0104] 具体地说, La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和 WO_3 的总量上限保持在优选 78% 以下、更优选 75% 以下、最优选 73% 以下,使 $Ta_2O_5/(Y_2O_3+La_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3)$ 的下限优选为 0.3、更优选 0.35、最优选 0.4。

[0105] Lu_2O_3 成分可以通过微量添加至本发明的组成体系中而提高耐失透性、 Lu_2O_3 成分由于原料价格很昂贵因此如果过多地添加生产成本会提高,不实用,而且还会有恶化耐失透性的缺点。因此,优选以小于 0.5%、更优选 0.3% 作为上限含有,最优选不含有。

[0106] Al_2O_3 成分对于改善化学持久性具有效果。但是,如果其量过多,则耐失透性变差。因此,可以优选以 5%、更优选小于 4%、最优选 2% 作为上限含有。

[0107] 虽然可以含有 Hf_2O_3 、 SnO_2 、 Ga_2O_3 、 Bi_2O_3 、 BeO 各成分,但由于 Hf_2O_3 、 Ga_2O_3 是高价的原 料,因此原料成本提高,在实际制造中不现实。 SnO_2 具有以下危险性,即,在铂制坩埚或者与 熔融玻璃相接触的部分是由铂形成的熔融槽中将玻璃原料熔融时,锡和铂会发生合金化, 形成合金的部位的耐热性变差,在该位置上出现孔穴,发生熔融玻璃流出的事故。 Bi_2O_3 、 BeO 对环境具有不良影响,是环境负担非常大的成分,具有问题。因此,可以优选以小于 0.1%、 更优选 0.05% 作为上限含有,最优选为不含有。

[0108] Y_2O_3 具有显著恶化耐失透性的问题。因此,可以优选以小于 0.1%、更优选 0.05% 作为上限含有,最优选为不含有。

[0109] 接着,对于本发明光学玻璃中不应该含有的成分进行说明。

[0110] 铅化合物是在精密冲压成形时容易融着于模具的成分、而且不仅在制造玻璃时、 直至研磨等的玻璃冷轧加工和玻璃的度弃都需要在环境对策上的采取措施,是环境负担非 常大的成分,具有问题,因此本发明的光学玻璃中不应该含有。

[0111] As_2O_3 、镉和钍均是对环境具有不良影响,环境负担非常大的成分,因此在本发明的 光学玻璃中不应该含有。

[0112] P_2O_5 如果在本发明的光学玻璃中含有的话,则容易恶化耐失透性,因此优选不含有 P_2O_5 。

[0113] TeO_2 由于具有以下危险性,即,在铂制坩埚或与熔融玻璃相接触部分是由铂形成 的熔融槽中熔融玻璃原料时,碲与铂合金化,成为合金的部位的耐热性会变差,因此在该位 置上会出现孔穴,会发生熔融玻璃流出的事故,因而本发明的光学玻璃中不应该含有。

[0114] 本发明的光学玻璃中优选不含有 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Eu、Nd、Sm、Tb、Dy、 Er 等着色成分。但是,这里所谓的不含有不包括作为杂质混入的情况,是指人为地使其不含

有。

[0115] 本发明的玻璃组合物由于其组成由质量%表示,因此并非直接用摩尔%表示,但满足本发明所要求诸特性的玻璃组合物中存在的各氧化物的以摩尔%表示的组成大致为以下数值。

[0116] SiO_2 0.5 ~ 22%、

[0117] B_2O_3 10 ~ 小于 40%、

[0118] La_2O_3 8 ~ 25%、

[0119] Gd_2O_3 0.1 ~ 15%、

[0120] Ta_2O_5 大于 3% 小于等于 9%、

[0121] Li_2O 大于 2.5% 小于 15%、

[0122] 以及 GeO_2 0 ~ 15%、

[0123] 和 / 或 Yb_2O_3 0 ~ 2.5%、

[0124] 和 / 或 TiO_2 0 ~ 1%、

[0125] 和 / 或 ZrO_2 0 ~ 12%、

[0126] 和 / 或 Nb_2O_5 0 ~ 4%、

[0127] 和 / 或 WO_3 0 ~ 6%、

[0128] 和 / 或 ZnO 0 ~ 30%、

[0129] 和 / 或 RO 0 ~ 10%, 其中 RO 为选自 MgO 、 CaO 、 SrO 和 BaO 中的 1 种或 2 种以上,

[0130] 和 / 或 Sb_2O_3 0 ~ 1%、

[0131] 和 / 或上述各金属元素的 1 种或 2 种以上氧化物的部分或全部取代的氟化物的 F 的总量 0 ~ 40%。

[0132] 接着,对本发明的光学玻璃的物性进行说明。

[0133] 如上所述,从在光学设计上的有用性的观点出发,本发明的光学玻璃优选具有折射率 (n_d) 大于 1.85、且色散系数 (v_d) 为 36 以上范围的光学常数,更优选具有折射率 (n_d) 大于 1.85 小于等于 1.90、且色散系数 (v_d) 为 36 ~ 45 范围的光学常数,最优选具有折射率 (n_d) 大于 1.851 ~ 1.89、且色散系数 (v_d) 为 38 ~ 43 范围的光学常数。

[0134] 就本发明的光学玻璃而言,如果 T_g 过高,则如上所述进行精密冲压成形时,容易引起成形铸模的劣化等。因此,本发明光学玻璃的 T_g 优选以 630℃、更优选 625℃、最优选 620℃作为上限。

[0135] 另外,屈服点 A_t 优选为 680℃、更优选为 675℃、最优选为 670℃。

[0136] 如果本发明光学玻璃的化学持久性变差,则由于切削研磨等的加工会产生灼伤,即便在保管透镜预成形材料或保管经过模压成形的透镜时,都容易产生灼伤。因此,日本光学硝子工业会标准的粉末法耐水性优选为 2 级、更优选为 1 级,粉末法耐酸性优选为 1 ~ 3 级、更优选为 1 ~ 2 级、最优选为 1 级,ISO 试验法耐酸性优选为 1 ~ 4 级、更优选为 1 ~ 3 级、进一步优选为 1 ~ 2 级、最优选为 1 级。

[0137] 本发明的光学玻璃由于在可见光区域的光线透过性非常重要,因此要求 400nm 下的内部透射率优异。因此,优选为 90% 以上、更优选 91% 以上、最优选 92% 以上。

[0138] 本发明的光学玻璃中,由于通过下述制造方法实现稳定的生产,因此优选使液相温度为 1160℃ 以下。更优选使液相温度为 1140℃ 以下、特别优选为 1120℃ 以下,由此可以

稳定生产的粘度范围变宽,另外还能够降低玻璃熔解温度,因此能够减少所消耗的能量。

[0139] 液相温度是指将 30cc 的玻璃试样放在铂坩埚中在 1250℃ 下使之成为完全熔融的状态,降温到规定温度后保持 1 小时,取出至炉外后立即观察玻璃表面和玻璃中是否有结晶,未见结晶的最低温度为液相温度。这里所说的规定温度是指 1180℃ ~ 1000℃ 以 20℃ 为间隔设定的温度。

[0140] 如上所述,本发明的光学玻璃可以用作冲压成形的预成形材料,或者还可以对熔融玻璃进行直接冲压。用作预成形材料时,其制造方法和精密冲压成形方法没有特别限定,可以使用公知的制造方法和成形方法。作为预成形材料的制造方法可以使用例如日本特开平 8-319124 中记载的玻璃胚的成形方法、日本特开平 8-73229 中记载的光学玻璃制造方法及制造装置从熔融玻璃直接制造预成形材料,或者对带料实施冷轧加工进行制造。

[0141] 应说明的是,使用本发明的光学玻璃滴加熔融玻璃制造预成形体时,熔融玻璃的粘度如果过低,则纹理容易进入到玻璃预成形体中;如果过高,则由于自身重力和表面张力变得难以切断玻璃。

[0142] 因此,为了高品质且稳定的生产,液相温度下的粘度 η (dPa · s) 的对数 $\log \eta$ 的值优选以 0.4、更优选 0.5、最优选 0.6 作为下限;优选以 2.0、更优选 1.8、最优选 1.6 作为上限。

[0143] 应说明的是,预成形体的精密冲压成形方法没有特别限定,例如可以使用日本特公昭 62-41180 中记载的光学元件成形方法等方法。

[0144] 实施例

[0145] 以下,对于本发明的实施例进行说明,但本发明并不受这些实施例的限定。

[0146] 将本发明玻璃的实施例 (No. 2 ~ No. 5) 的组成、这些玻璃的折射率 (n_d)、色散系数 (v_d)、玻璃转化温度 (T_g)、屈服点 (A_t)、粉末法耐水性 RW(P)、粉末法耐酸性 RA(P)、ISO 试验法耐酸性 SR、400nm 下的内部透射率、液相温度和液相温度下的粘度一起示于表 1 中。表中,各成分的组成用质量%表示。

[0147] 表 1

[0148]

	2	3	4	5
SiO ₂	8.4	4.4	4.9	5.4
B ₂ O ₃	17.5	15.5	15.5	15.5
La ₂ O ₃	37.6	36.6	37.6	37.6
Gd ₂ O ₃	7	7	7	7
Yb ₂ O ₃		1		
ZrO ₂	6	6	6	6
Nb ₂ O ₅	2	2	2	2
Ta ₂ O ₅	18.5	18.5	18.5	18.5
WO ₃	1.5	1.5	1.5	1.5

[0149]

ZnO	5.4	6.4	5.4	5.4
Li ₂ O	1	1	1.5	1
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1
GeO ₂				
F				
合计	10.0	10.0	10.0	10.0
Ta ₂ O ₅ /Gd ₂ O ₃	2.64	2.64	2.64	2.64
Ta ₂ O ₅ /(Y ₂ O ₃ +La ₂ O ₃ +Gd ₂ O ₃ +Yb ₂ O ₃)	0.41	0.41	0.41	0.41
nd	1.858	1.859	1.854	1.853
v _d	40.4	40	40.2	40.3
T _g (°C)	612	608	599	615
At(°C)	663	655	648	666
RW	1	1	1	1
RA	3	2	3	2
SR	4	3	3	3
400nm的内部透射率(%)	94.9	94.2	94.5	95.2
液相温度(°C)	1060	1080	1100	1060
液相温度下的粘度logη(dPa·s)	1	0.9	0.8	1.1

[0150] 表1所示的本发明实施例的光学玻璃(No. 2~No. 5)可以如下制得,即,称量氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氟化物等通常光学玻璃用原料,达到表1所示各实施例组成的比例,混合,投入到铂坩锅中,根据组成产生的熔融性,在1100~1500°C下熔融3~5小时,精炼、搅拌,均质化之后,注入到铸模中缓慢冷却,从而得到。

[0151] 折射率(n_d)、色散系数(v_d)是对于在徐冷降温速度为-25°C/小时得到的光学玻璃进行测定的。

[0152] 玻璃转化温度(T_g)是通过日本光学硝子工业会标准JOGIS08-2003(光学玻璃的热膨胀测定方法)所记载的方法测定的。作为试验片使用长50mm、直径4mm的试样。

[0153] 屈服点(A_t)使用与上述玻璃转化温度(T_g)相同的测定方法进行测定,是玻璃的伸展停止、开始收缩的温度。

[0154] 粉末法耐水性RW(P)是根据日本光学硝子工业会标准“JOGIS06-1999”进行的。具体地说,将粉碎为粒度425~600μm的玻璃作为比重标记,放在铂篮中,将其放在装有纯水(pH6.5~7.5)的石英玻璃制圆底烧瓶中,在沸腾水浴中处理60分钟,计算处理后粉末玻璃的质量减少(wt%),根据以下分类方法进行分类。减重率小于0.05%时为1级、大于等于

0.05%小于0.10%时为2级、大于等于0.10%小于0.25%时为3级、大于等于0.25%小于0.60%时为4级、大于等于0.60%小于1.10%时为5级、大于等于1.10%时为6级。

[0155] 粉末法耐酸性 RA(P) 是根据日本光学硝子工业会标准“JOGIS06-1999”进行的。具体地说,将粉碎为粒度 425 ~ 600 μm 的玻璃作为比重标记,效在铂篮中,将其放在装有 0.01N 硝酸水溶液的石英玻璃制圆底烧瓶中,在沸腾水浴中处理 60 分钟,计算处理后粉末玻璃的质量减少 (wt%),根据以下分类方法进行分类。减重率小于 0.20%时为1级、大于等于0.20%小于0.35%时为2级、大于等于0.35%小于0.65%时为3级、大于等于0.65%小于1.20%时为4级、大于等于1.20%小于2.20%时为5级、大于等于2.20%时为6级。

[0156] 试验方法是根据 ISO 试验法耐酸性“ISO8424:1987(E)”进行的,决定耐酸性 SR。具体地说,使用铂线将作为试验片 6 面经过研磨的 30mm×30mm×2mm 的玻璃试样吊起放入至 25℃温度的规定溶液中,处理规定时间(10 分钟、100 分钟、16 小时、100 小时)。处理后,称量试样的重量减少,通过下式计算腐蚀 0.1 μm 厚度玻璃层所需要的时间。该计算使用通过每单位试样的质量减少为 1mg 以上的最低试验时间所得到的值。如果即便处理 100 小时,质量减少也不大于 1mg,则使用此时的值进行计算。当在规定的溶液中使用 pH0.3 的硝酸溶液时,腐蚀 0.1 μm 玻璃层所需时间大于 100 小时者为 1 级、10 ~ 100 小时者为 2 级、1 ~ 10 小时者为 3 级、0.1 ~ 1 小时者为 4 级。小于 0.1 小时时,使用 pH4.6 的醋酸缓冲液作为溶液,腐蚀 0.1 μm 玻璃层所需时间大于 10 小时者为 5 级、1 ~ 10 小时者为 51 级、1 ~ 0.1 小时者为 52 级、小于 0.1 小时者为 53 级。应说明的是,在 ISO 试验法中,根据处理后的玻璃表面变化状态分为更细的级别序号,但在本说明书中省略。

[0157] $t_{0.1} = t_e \cdot d \cdot S / ((m_1 - m_2) \cdot 100)$

[0158] $t_{0.1}$:腐蚀 0.1 μm 玻璃层所需时间 (h)

[0159] t_e :处理时间 (h)

[0160] d :密度

[0161] S :试样的表面积 (cm^2)

[0162] $m_1 - m_2$:试样的质量减少量 (mg)

[0163] 内部透射率使用下式由厚度 10mm 和 50mm 样品的包括反射损失的透射率计算。应说明的是,内部透射率以厚度 10mm 计算。

[0164] $\tau = \exp[\{\ln(T_2/T_1)/(t_2 - t_1)\} \times l]$

[0165] τ :内部透射率

[0166] T_2 :厚度 10mm 试样的包括反射损失的透射率

[0167] T_1 :厚度 50mm 试样的包括反射损失的透射率

[0168] t_2 :试样厚度 10mm

[0169] t_1 :试样厚度 50mm

[0170] l :10mm

[0171] 液相温度是指将 30cc 的玻璃试样放在铂坩埚中在 1250℃下使之成为完全熔融的状态,降温到规定温度后保持 1 小时,取出至炉外后立即观察玻璃表面和玻璃中是否有结晶,未见结晶的最低温度为液相温度。这里所说的规定温度是指 1180℃~1000℃以 20℃为间隔设定的温度。

[0172] 玻璃的粘度通过提球法测定。使用其粘度-温度曲线,求得液相温度下的粘度。

[0173] 如表 1 所示,由于本发明实施例的光学玻璃 (No. 2 ~ No. 5) 均具有上述范围内的光学常数 (折射率 (n_d) 和色散系数 (v_d))、玻璃转化温度 (T_g) 均为 630℃ 以下,因此适于精密模压成形,而且由于粉末法耐水性、粉末法耐酸性、ISO 试验法耐酸性良好,因此化学持久性也优异,液相温度和液相温度下的粘度对数 $\log \eta$ 也在上述范围内,因而能够稳定地生产。

[0174] 产业实用性

[0175] 如上所述,本发明光学玻璃的组成为 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 体系,且不含铅成分、砷成分,具有折射率 (n_d) 大于 1.85、色散系数 (v_d) 为 36 以上范围的光学常数,玻璃转化温度 (T_g) 为 630℃ 以下,因此适于精密模压成形,在产业上非常有用。

[0176] 而且,由于化学持久性也优异,因此在切削研磨加工成透镜预成形材料时或在保管透镜预成形材料中都难以产生灼伤。另外,由于液相温度低、液相温度下的粘度高,因此稳定生产性优异。