



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102267801 B

(45) 授权公告日 2013.12.18

(21) 申请号 201110168324.2

JP 特开平 10-226533 A, 1998.08.25, 说明书全文.

(22) 申请日 2011.06.17

审查员 姜旭峰

(73) 专利权人 湖北新华光信息材料有限公司
地址 441100 湖北省襄阳市长虹北路 67 号

(72) 发明人 霍金龙 杨爱清 张卫 唐雪琼

(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

(51) Int. Cl.

C03C 3/068(2006.01)

C03C 3/155(2006.01)

(56) 对比文件

JP 昭 56-160340 A, 1981.12.10, 1-5.

CN 1377847 A, 2002.11.06, 权利要求 1.

US 4111707 A, 1978.09.05, 说明书第 1 栏第 46-62 行.

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

光学玻璃

(57) 摘要

本发明提供一种以 B_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 为主要成分的光学玻璃,其不含有钽、镉、砷,优选也不含有铅和氟。所述光学玻璃的折射率(nd)在 1.80~1.81 之间,阿贝数(v_d) 在 45~48 之间。按照 GB/T17129 的方法测试,所述光学玻璃的耐水性(D_w) 为 1 级,耐酸性(D_a) 为 3 级或更好。以化合物的质量百分比含量计,所述光学玻璃包含:0~5% 的 SiO_2 、23~32% 的 B_2O_3 、28~36% 的 La_2O_3 、3~7% 的 ZrO_2 、0~6% 的 Nb_2O_5 、0~5% 的 ZnO 、小于 2% 的 Y_2O_3 、20~28% 的 Gd_2O_3 、0~4% 的 WO_3 、0~3% 的 TiO_2 、0~2% 的 Sb_2O_3 、0~5% 的 $\Sigma(R_2O+RO)$ 。所述光学玻璃析晶性能好,适宜生产。

1. 一种光学玻璃,其主要成分为 B_2O_3 、 La_2O_3 和 Gd_2O_3 ,不含钽、镉和砷,折射率在 1.80 ~ 1.81 之间,阿贝数在 45 ~ 48 之间,以化合物的质量百分比含量计,所述光学玻璃包含:

SiO_2	0 ~ 5%,
B_2O_3	23 ~ 32%,
La_2O_3	32.9 ~ 35%,
ZrO_2	3 ~ 7%,
Nb_2O_5	4.9 ~ 6%,
ZnO	1 ~ 4%,
Y_2O_3	1%以上但小于2%,
Gd_2O_3	22 ~ 26%,
WO_3	1 ~ 3%,
TiO_2	0 ~ 3%,
Sb_2O_3	0 ~ 2%,
R_2O 和 RO 的总量	0 ~ 5%;

其中 R_2O 为 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 之一或混合物, RO 为 CaO 、 SrO 和 BaO 之一或其混合物; 所述光学玻璃中不含有 Yb_2O_3 和 Ta_2O_5 。

2. 根据权利要求 1 所述的光学玻璃,其特征在于,以质量百分比含量计, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量小于 2%, CaO 、 SrO 和 BaO 的总含量小于 4%, La_2O_3 、 Gd_2O_3 和 Y_2O_3 的总含量在 50%至 60%以内。

3. 根据权利要求 2 所述的光学玻璃,其中不含铅和氟。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的光学玻璃,其特征在于其析晶温度小于 1080°C。

5. 根据权利要求 1-3 任一项所述的光学玻璃,按照 GB/T17129 的测试方法测试,其耐水性为 1 级,耐酸性为 3 级或更好。

光学玻璃

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光学玻璃,具体是涉及一种折射率 (nd) 在 1.80 ~ 1.81 之间,阿贝数 (ud) 在 45 ~ 48 之间的重镧火石类光学玻璃。

背景技术

[0002] 近年来,为了满足高档数码产品高像素、小型轻便的要求,具有高折射、中等色散、比重小等优点的重镧火石类光学玻璃的需求越来越大。为了使玻璃具有以上性能,玻璃中的 La_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 成分含量也在逐渐增大,但这些成分过多会导致玻璃粘度小、成型难度大、不易获得较高质量条纹以及析晶严重等缺陷。

[0003] 专利 CN 1510002A 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其组分中含有 10% 以上的 ZnO,过多的 ZnO 会使玻璃耐失透性和化学稳定性变差。另外, CN 1510002A 中因含有 15.5% 以上的价格昂贵的 Ta_2O_5 成分而使玻璃成本大幅提高。

[0004] 专利 CN 100352781C 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其含有作为必要组分的、价格昂贵的 Ta_2O_5 成分以及会破坏玻璃网络结构、使玻璃析晶性能变差的 Li_2O 成分,这不符合本发明的目的。

[0005] 专利 CN 101003417A 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其含有 20% 以上的 SiO_2 ,与本发明的保护范围有所不同,另外,在该玻璃系统中过多的 SiO_2 会使玻璃的耐失透性变差,同时会使玻璃不易熔炼、转变温度升高,从而不利于玻璃模压成型,另外 CN 101003417A 中含有作为必要组分的、5% 以上的 TiO_2 ,与本发明的保护范围有所不同,另外,过多的 TiO_2 会使玻璃的析晶性能变差,同时会使玻璃着色,从而影响玻璃的光谱透过率。

[0006] 专利 CN 1972918A 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其含有 20% 以上摩尔含量的 ZnO,与本发明的保护范围有具有明显差别,另外,过多的 ZnO 会使玻璃的化学稳定性逐渐变差。

[0007] 专利 CN 1270991C 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其含有 25% 以上摩尔含量的 $\Sigma (\text{ZnO}+\text{Li}_2\text{O})$,与本发明的保护范围有具有明显差别,另外,过多的 ZnO 会使玻璃的化学稳定性逐渐变差,而过多的 Li_2O 则会破坏玻璃网络,从而使玻璃的析晶性能变差。

[0008] 专利 CN 101367611A 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其作为必要组分的 Y_2O_3 含量在 2% 以上,与本发明的保护范围有所差别,另外,较多的 Y_2O_3 会使玻璃的析晶性能逐渐变差。

[0009] 专利 CN 1935717A 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其含有作为必要组分的、含量在 0.5% 以上的 Li_2O 和含量在 8% 以上的 ZnO,而本发明中则可以不含 Li_2O ,另外,过多的 ZnO 会使玻璃的化学稳定性逐渐变差。

[0010] 专利 CN 101397189A 中所公开的与本发明属于同类玻璃,但其含有作为必要组分的、含量在 13% 以上的 $\Sigma (\text{ZnO}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$,与本发明的保护范围有具有明显差别,另外,过多的 ZnO 会使玻璃的化学稳定性逐渐变差,而过多的 Nb_2O_5 也会使玻璃的析晶性能逐渐变差,并

且不易达到本发明预期的光学性能。

[0011] 除此之外,专利 CN 100344564C、CN 1237018C、CN 1187277C 等所公开的玻璃则在组成、应用领域与用途、关注和要求的性能等方面与本发明有着明显区别。

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明的目的是提供一种重镧火石类光学玻璃,其折射率(nd)在 1.80~1.81 之间,阿贝数(vd)在 45~48 之间,并且要求该玻璃具有化学稳定性和足够好的析晶性能,同时要求降低玻璃的生产成本,并且能够容易实现批量生产。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明具体提供:

[0016] 一种光学玻璃,其主要成分为 B_2O_3 、 La_2O_3 和 Gd_2O_3 ,不含钽、镉和砷,折射率在 1.80~1.81 之间,阿贝数在 45~48 之间,以化合物的质量百分比含量计,所述光学玻璃包含:0~5%的 SiO_2 、23~32%的 B_2O_3 、28~36%的 La_2O_3 、3~7%的 ZrO_2 、0~6%的 Nb_2O_5 、0~5%的 ZnO 、小于 2%的 Y_2O_3 、20~28%的 Gd_2O_3 、0~4%的 WO_3 、0~3%的 TiO_2 、0~2%的 Sb_2O_3 、0~5%的 R_2O 和 RO ;其中 R_2O 为 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 之一或其混合物, RO 为 CaO 、 SrO 和 BaO 之一或其混合物;所述光学玻璃中不含有 Yb_2O_3 和 Ta_2O_5 。

[0017] 根据本发明所述的光学玻璃,以质量百分比含量计, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量小于 2%, CaO 、 SrO 和 BaO 的总含量小于 4%, La_2O_3 、 Gd_2O_3 和 Y_2O_3 的总含量在 50%至 60%以内。

[0018] 根据本发明所述的光学玻璃,其中不含铅和氟。

[0019] 根据本发明所述的光学玻璃,其特征在于其析晶温度小于 1080℃。

[0020] 根据本发明所述的光学玻璃,按照 GB/T17129 的测试方法测试,其耐水性为 1 级,耐酸性为 3 级或更好。

[0021] 发明的效果

[0022] 本发明的光学玻璃中不含有在近红外波段有吸收峰的 Yb_2O_3 和价格昂贵的 Ta_2O_5 成分,本发明降低了光学玻璃的生产成本,并且能够容易实现批量生产,并且本发明的光学玻璃具有较高的化学稳定性和足够好的析晶性能。另外,本发明中还优选不含有环境有害物质 PbO 以及环境有害物质且易挥发的氟化物成分。

具体实施方式

[0023] 在本发明制得的重镧火石光学玻璃中,由下面所述的原因选择上述含量的每种组分。原料引入方式允许采用能够引入其相应含量氧化物的多种形式,例如 Na_2O 可以碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐的形式引入。如下所述中,各组分的含量是以质量百分比来表示的。

[0024] B_2O_3 在重镧火石玻璃中是玻璃网络生成体,同时, B_2O_3 还可以提高玻璃的熔化性能、提高玻璃化学稳定性,当 B_2O_3 含量少于 23%时,玻璃的熔化性能和热稳定性会变差,而当其含量大于 32%时,玻璃的折射率则不易达到本地发明的目的,难以获得预期的光学性能,所以, B_2O_3 的含量应控制在 23%~32%之间,优选控制在 25%~30%之间。

[0025] SiO_2 可以提高玻璃高温粘度,在本发明中少量添加可以提高玻璃耐失透性及化学

稳定性玻璃的机械性能。但其量高于 5% 时,玻璃的耐失透性反而会变差,同时会使玻璃不易熔炼、转变温度升高,从而不利于玻璃模压成型,所以, SiO_2 的含量应控制在 5% 以下,优选控制在 1% ~ 4% 之间。

[0026] La_2O_3 具有相对较高的折射率和较低的色散,是镧系高折射率玻璃的主要成分之一,这种光学特点使其与 WO_3 、 Nb_2O_5 一起调节玻璃的光学常数,这样的组合调整方式更有利于光学玻璃折射率与色散的匹配, La_2O_3 的量小于 28% 时则难以较好的实现以上优点,而其含量大于 36% 时则会使玻璃的析晶性能逐渐变差,所以, La_2O_3 的含量应控制在 28% ~ 36% 之间,优选控制在 30% ~ 35% 之间。

[0027] Y_2O_3 可以提高玻璃的折射率和耐失透性,但其含量达到 2% 后,玻璃的析晶性能则会逐渐变差,所以 Y_2O_3 的含量应控制在小于 2%,优选在 1% 以上但小于 2%。

[0028] ZrO_2 具有改善光学常数和提高耐失透性及化学稳定性的作用,在镧系玻璃中还可以起到提高折射率和降低色散的作用,在本发明中为必要添加组分,但其含量不足 3% 时,效果不明显,而当其含量大于 8% 时,玻璃的析晶性能会变差,所以, ZrO_2 的含量应控制在 3% ~ 8% 之间,优选控制在 4% ~ 7% 之间。

[0029] Nb_2O_5 具有提高折射率、改善化学稳定性和析晶性能的作用,在本发明中,当其量超过 8% 时,玻璃的析晶性能反而会逐渐变差,并且不易达到本发明预期的光学性能,所以 Nb_2O_5 的含量应控制在 6% 以下,优选在 2% ~ 6% 之间。

[0030] Gd_2O_3 的作用与 La_2O_3 相似,具有相对较高的折射率和较低的色散,这种光学特点使其与 WO_3 、 Nb_2O_5 一起调节玻璃的光学常数,这样的组合调整方式更有利于光学玻璃折射率与色散的匹配,在本发明中, Gd_2O_3 的量小于 20% 时则难以较好的实现以上优点,而其含量大于 28% 时则会使玻璃的析晶性能逐渐变差,所以, Gd_2O_3 的含量应控制在 20% ~ 28% 之间,优选控制在 22% ~ 26% 之间。

[0031] ZnO 可以降低玻璃的析晶倾向,但在本发明中其含量超过 5% 后,玻璃的化学稳定性将逐渐变差,所以 ZnO 的含量应控制在 5% 以下,优选在 1% ~ 4% 之间。

[0032] TiO_2 可以有效提高玻璃的折射率和色散,少量引入可以更为灵活的调整折射率和色散的匹配性,但若引入较多则会使玻璃着色加深,所以 TiO_2 的含量应控制在 3% 以下,优选在 2% 以下。

[0033] WO_3 可以提高玻璃的折射率和色散,少量引入可以更为灵活的调整折射率和色散的匹配性,同时具有改变玻璃析晶性能的作用,但其含量超过 4% 时玻璃短波段的透过率会逐渐变差,所以 WO_3 的含量应控制在 4% 以下,优选在 2% 以下。

[0034] Sb_2O_3 可作为除泡剂任意添加,但其含量在 1% 以内就足够了,而且 Sb_2O_3 若超过 1% 玻璃着色度将变大。因此 Sb_2O_3 组分含量限定在 0 ~ 1%,优选在 0 ~ 0.5%。

[0035] 本发明中可以加入除以上成分以外的、可以帮助熔炼的少量碱金属氧化物 (R_2O),如 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 。但碱金属氧化物因对网络破坏比较严重,所以其总量应控制在 2% 以下,优选不含。

[0036] 少量添加碱土金属氧化物 (RO): CaO 、 SrO 和 BaO 之一或混合物,可以调整玻璃微观结构,使玻璃化学稳定性更好,但其总含量在 4% 以上时,则与碱金属氧化物类似,对玻璃网络的破坏作用逐渐加强,从而使玻璃的析晶性能逐渐变差,所以其总量应控制在 4% 以下,优选不含。碱金属氧化物与碱土金属氧化物的总量 $\Sigma (\text{R}_2\text{O}+\text{RO})$ 应控制在 5% 以下,优选为

零。

[0037] 为保证本发明所压制的型件的光谱透过率,本发明提供的光学玻璃不人为引入除以上组分以外的其它可以着色的元素:V、Mo、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 和 Ag。同时,也不人为引入含有以下有害元素的化合物:Th、Cd、Tl、Os、Be、Se 及氟化物。另外,为更好的实现本发明的目标要求,本发明强调不含有在近红外波段有吸收峰的 Yb_2O_3 和价格昂贵的 Ta_2O_5 成分。

[0038] 生产光学玻璃的熔融和成型方法可以采用本领域技术人员公知的方法,例如,将玻璃原料按照玻璃氧化物的配比配合并混合均匀后,投入熔炼装置中(如铂金坩埚),然后在 $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 采取适当的搅拌、澄清、降温工艺进行熔炼后,浇注或漏注在成型模具中最后经退火、加工等后期处理,或者通过精密压型技术直接压制成型。

[0039] 下面通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不受限于这些实施例。

[0040] 实施例

[0041] 下面表 1 中列出的实施例 1 ~ 5 是本发明用于说明获得折射率(nd)在 1.80 ~ 1.81 之间,阿贝数(ν_d) 在 45 ~ 48 之间的重镧火石类光学玻璃的具体实施方案。比较例 A 和 B 是折射率在 1.80 ~ 1.81 之间,阿贝数在 45 ~ 48 之间的对比实施方案。

[0042] 根据表 1 中提供的比例计算、称量、混合这些原料,并将制作的配合料投入熔炼装置中(鉴于本发明的应用要求,熔炼装置需要采用铂金坩埚),然后在 $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 采取适当的搅拌、澄清、降温工艺进行熔炼后,浇注或漏注在成型模具中。最后经退火、加工等后期处理,或者通过精密压型技术直接压制成型,即可制得这种环保型重镧火石类光学玻璃或光学型件。

[0043] 然后使用粉末法按照 GB/T17129 标准,对所得光学玻璃进行测试,将所得的化学稳定性数据:耐酸性(D_A) 和耐水性(D_W) 列于表 1 中。

[0044] 析晶温度(Lt) 为液相线曲线温度,其采用 DTA(差热分析) 方法测量,本发明采用的是美国 PE 公司生产的 DiamondTG-DTA 型差热分析仪,其中测量曲线中温度最高的热吸收峰对应的温度即为 Lt,结果列于表 1 中。

[0045] 表 1

[0046]

组分 \ Wt%	实施例					比较例	
	1	2	3	4	5	A	B
SiO ₂	3	1.5	5	1.2	2.6	8.6	
B ₂ O ₃	25.7	26	23.2	30.1	24.2	16.8	34.4
La ₂ O ₃	29.1	32.9	33.1	34.8	34.5	27.5	36.7
ZrO ₂	4.9	6.6	3.2	5.7	7	3.2	1.1
Nb ₂ O ₅	4.9	3.9	5.4	3.5	1.2	1	
ZnO	0.5	1.6	3.4		1.1	6.5	
Y ₂ O ₃		1.7	1.9				
Gd ₂ O ₃	27.3	25.1	23.7	23.6	25.3	18.5	21.6
TiO ₂					1	4.4	
WO ₃	3		1		1	2.4	
Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Li ₂ O							
Na ₂ O	0.5						2.1
K ₂ O							1
CaO					2		
SrO						1	
BaO	1	0.6		1		5	3
Ta ₂ O ₅						5	
Σ R ₂ O	0.5	0	0	0	0	0	3.1
Σ RO	1	0.6	0	1	2	6	3
Σ R ₂ O ₃	56.4	59.7	58.7	58.4	59.8	46	58.3
总计	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
nd	1.80674	1.80792	1.80415	1.80147	1.80955	1.80942	1.80010
v d	45.43	46.61	45.77	47.56	45.08	46.11	47.99
析晶温度 Lt(°C)	1060	1030	1050	1060	1070	1090	1140
D _w	1 级	1 级	1 级	1 级	1 级	1 级	2 级
D _A	3 级	3 级	3 级	3 级	2 级	3 级	4 级

[0047] *注:表中 $\Sigma R_2O = Na_2O + K_2O + Li_2O$, $\Sigma RO = BaO + SrO + CaO$,

[0048] $\Sigma R_2O_3 = La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3$

[0049] 由表 1 中所列的性能测试结果可以看出,本发明的折射率 (nd) 在 1.80 ~ 1.81 之间,阿贝数 (v d) 在 45 ~ 48 之间的硼酸盐镧系光学玻璃,与不含有 Ta₂O₅ 的比较例 B 的光学玻璃相比,具有更好的化学稳定性(耐酸性和耐水性),具有更低的析晶温度;与含有 Ta₂O₅ 的比较例 A 的光学玻璃相比,降低了制造成本,并具有更低的析晶温度。