



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110316958 B

(45) 授权公告日 2022.02.11

(21) 申请号 201910660944.4

C03C 3/097 (2006.01)

(22) 申请日 2019.07.22

G02B 1/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110316958 A

(56) 对比文件

CN 1915875 A, 2007.02.21

CN 104944768 A, 2015.09.30

(43) 申请公布日 2019.10.11

CN 104341103 A, 2015.02.11

(73) 专利权人 成都光明光电股份有限公司
地址 610100 四川省成都市龙泉驿区成龙
大道三段359号

WO 2014166082 A1, 2014.10.16

审查员 余婷

(72) 发明人 匡波 孙伟

(74) 专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限
公司 51226

代理人 蒲敏

(51) Int. Cl.

C03C 3/062 (2006.01)

C03C 3/066 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

光学玻璃和光学元件

(57) 摘要

本发明提供一种光学玻璃,光学玻璃的组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:30~44%;TiO₂:20~35%;Na₂O:8~22%;K₂O:0~10%;BaO:3~18%;Nb₂O₅:2~16%,其中(K₂O+BaO)/(SiO₂+Na₂O)为0.05~0.45。通过合理的组分设计和配比,本发明光学玻璃在满足期望的折射率和阿贝数的同时,具有优异的化学稳定性。

1. 光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:35~44%;TiO₂:20~35%;Na₂O:8~22%;K₂O:0~10%;BaO:3~12%;Nb₂O₅:2~16%,其中(K₂O+BaO)/(SiO₂+Na₂O)为0.211~0.45;(K₂O+MgO+CaO)/BaO为1.0以下;R₀/Rn₂O在0.2~0.753;(K₂O+MgO+CaO+SrO)/SiO₂为0.2以下,所述Rn₂O为K₂O、Na₂O、Li₂O的合计含量,R₀为BaO、SrO、CaO、MgO的合计含量。

2. 如权利要求1所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,还含有:B₂O₃:0~10%;和/或SrO:0~10%;和/或CaO:0~10%;和/或MgO:0~10%;和/或Ln₂O₃:0~10%;和/或ZrO₂:0~5%;和/或Li₂O:0~5%;和/或Al₂O₃:0~5%;和/或ZnO:0~5%;和/或Sb₂O₃:0~1%,其中所述Ln₂O₃为La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃中的一种或多种。

3. 光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:35~44%;Na₂O:8~22%;K₂O:0~10%;BaO:3~12%,其中(K₂O+BaO)/(SiO₂+Na₂O)为0.211~0.45;(K₂O+MgO+CaO)/BaO为1.0以下;R₀/Rn₂O在0.2~0.753;(K₂O+MgO+CaO+SrO)/SiO₂为0.2以下,所述Rn₂O为K₂O、Na₂O、Li₂O的合计含量,R₀为BaO、SrO、CaO、MgO的合计含量,所述光学玻璃的折射率nd为1.72~1.80,阿贝数v_d为22~30,所述光学玻璃的耐酸作用稳定性D_A为2类以上,耐水作用稳定性D_w为2类以上。

4. 如权利要求3所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,含有:TiO₂:20~35%;Nb₂O₅:2~16%;B₂O₃:0~10%;SrO:0~10%;CaO:0~10%;MgO:0~10%;Ln₂O₃:0~10%;ZrO₂:0~5%;Li₂O:0~5%;Al₂O₃:0~5%;ZnO:0~5%;Sb₂O₃:0~1%,其中所述Ln₂O₃为La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃中的一种或多种。

5. 如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,其中:Nb₂O₅/TiO₂为0.1~0.75;和/或B₂O₃/SiO₂为0.3以下;和/或BaO/TiO₂为0.1~0.8。

6. 如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:35~42%;和/或TiO₂:22~32%;和/或Na₂O:10~20%;和/或BaO:5~12%;和/或Nb₂O₅:3~14%;和/或K₂O:0~4.5%;和/或B₂O₃:0~5%;和/或SrO:0~5%;和/或CaO:0~5%;和/或MgO:0~5%;和/或Ln₂O₃:0~5%;和/或ZrO₂:0~3%;和/或Li₂O:0~4%;和/或Al₂O₃:0~3%;和/或ZnO:0~3%;和/或Sb₂O₃:0~0.5%,其中所述Ln₂O₃为La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃中的一种或多种。

7. 如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,其中:(K₂O+MgO+CaO)/BaO为0.5以下;和/或Nb₂O₅/TiO₂为0.15~0.6;和/或B₂O₃/SiO₂为0.2以下;和/或(K₂O+MgO+CaO+SrO)/SiO₂为0.15以下;和/或R₀/Rn₂O在0.4~0.753;和/或BaO/TiO₂为0.15~0.65;和/或(K₂O+BaO)/(SiO₂+Na₂O)为0.211~0.4,其中所述Rn₂O为K₂O、Na₂O、Li₂O的合计含量,R₀为BaO、SrO、CaO、MgO的合计含量。

8. 如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:35~40%;和/或TiO₂:24~30%;和/或Na₂O:11~18%;和/或BaO:6~12%;和/或Nb₂O₅:6~12%;和/或K₂O:0~2%;和/或B₂O₃:0~3%;和/或SrO:0~3%;和/或CaO:0~3%;和/或MgO:0~3%;和/或Ln₂O₃:0~2%;和/或ZrO₂:0~2%;和/或Li₂O:0~3%;和/或Al₂O₃:0~1%;和/或ZnO:0~1%,其中所述Ln₂O₃为La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃中的一种或多种。

9. 如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示,(K₂O+MgO+CaO)/BaO为0.3以下;和/或Nb₂O₅/TiO₂为0.2~0.5;和/或B₂O₃/SiO₂为0.1以

下;和/或 $(K_2O+MgO+CaO+SrO)/SiO_2$ 为0.1以下;和/或 RO/Rn_2O 在0.5~0.753;和/或 $(K_2O+BaO)/(SiO_2+Na_2O)$ 为0.211~0.35;和/或 BaO/TiO_2 为0.2~0.55,其中所述 Rn_2O 为 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 的合计含量, RO 为 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 的合计含量。

10.如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示, TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为95%以上。

11.如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示, TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为97%以上。

12.如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,其组分以重量百分比表示, TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为98%以上。

13.如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的折射率 n_d 为1.72~1.80;阿贝数 v_d 为22~30。

14.如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的折射率 n_d 为1.73~1.79;阿贝数 v_d 为23~29。

15.如权利要求1~4任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的折射率 n_d 为1.74~1.78;阿贝数 v_d 为24~28。

16.如权利要求1~3任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的耐酸作用稳定性 D_A 为2类以上;和/或耐水作用稳定性 D_W 为2类以上;和/或密度 ρ 为 $3.3g/cm^3$ 以下;和/或热膨胀系数 $\alpha_{-30/70^\circ C}$ 为 $95 \times 10^{-7}/K$ 以下;和/或转变温度 T_g 为 $630^\circ C$ 以下。

17.如权利要求1~3任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的耐酸作用稳定性 D_A 为1类;和/或耐水作用稳定性 D_W 为1类;和/或密度 ρ 为 $3.2g/cm^3$ 以下;和/或热膨胀系数 $\alpha_{-30/70^\circ C}$ 为 $90 \times 10^{-7}/K$ 以下;和/或转变温度 T_g 为 $620^\circ C$ 以下。

18.如权利要求1~3任一权利要求所述的光学玻璃,其特征在于,所述光学玻璃的热膨胀系数 $\alpha_{-30/70^\circ C}$ 为 $88 \times 10^{-7}/K$ 以下。

19.玻璃预制件,采用权利要求1~18任一权利要求所述的光学玻璃制成。

20.光学元件,采用权利要求1~18任一权利要求所述的光学玻璃或权利要求19所述的玻璃预制件制成。

21.光学仪器,采用权利要求1~18任一权利要求所述的光学玻璃或权利要求20所述的光学元件制成。

光学玻璃和光学元件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光学玻璃,尤其是涉及一种折射率为1.72~1.80、阿贝数为22~30的光学玻璃。

背景技术

[0002] 近年来,车载、监控安防等领域大量应用光学玻璃,而应用于车载、安防等领域的光学玻璃由于长期暴露在室外,因此对光学玻璃的耐酸、耐潮等化学稳定性要求也较高。另一方面,光学玻璃在加工过程中,也会接触大量的腐蚀介质,若其耐酸、耐潮性能差,将会影响光学玻璃的成像质量,甚至使加工的光学元件完全废弃。因此,光电材料领域对具有优异化学稳定性的光学玻璃的需求比较迫切。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是提供一种具有优异化学稳定性的折射率为1.72~1.80、阿贝数为22~30的光学玻璃。

[0004] 本发明解决技术问题所采用的技术方案是:

[0005] (1)、光学玻璃,其组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:30~44%;TiO₂:20~35%;Na₂O:8~22%;K₂O:0~10%;BaO:3~18%;Nb₂O₅:2~16%,其中(K₂O+BaO)/(SiO₂+Na₂O)为0.05~0.45。

[0006] (2)、如(1)所述的光学玻璃,其组分以重量百分比表示,还含有:B₂O₃:0~10%;和/或SrO:0~10%;和/或CaO:0~10%;和/或MgO:0~10%;和/或Ln₂O₃:0~10%;和/或ZrO₂:0~5%;和/或Li₂O:0~5%;和/或Al₂O₃:0~5%;和/或ZnO:0~5%;和/或Sb₂O₃:0~1%,其中所述Ln₂O₃为La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃中的一种或多种。

[0007] (3)、光学玻璃,其组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:30~44%;Na₂O:8~22%;K₂O:0~10%;BaO:3~18%,其中(K₂O+BaO)/(SiO₂+Na₂O)为0.05~0.45,所述光学玻璃的折射率nd为1.72~1.80,阿贝数v_d为22~30,所述光学玻璃的耐酸作用稳定性D_A为2类以上,耐水作用稳定性D_w为2类以上。

[0008] (4)、如(3)所述的光学玻璃,其组分以重量百分比表示,含有:TiO₂:20~35%;Nb₂O₅:2~16%;B₂O₃:0~10%;SrO:0~10%;CaO:0~10%;MgO:0~10%;Ln₂O₃:0~10%;ZrO₂:0~5%;Li₂O:0~5%;Al₂O₃:0~5%;ZnO:0~5%;Sb₂O₃:0~1%,其中所述Ln₂O₃为La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃中的一种或多种。

[0009] (5)、如(1)~(4)任一所述的光学玻璃,其组分以重量百分比表示,其中:(K₂O+MgO+CaO)/BaO为1.0以下;和/或Nb₂O₅/TiO₂为0.1~0.75;和/或B₂O₃/SiO₂为0.3以下;和/或(K₂O+MgO+CaO+SrO)/Si₂O为0.2以下;和/或R₀/R_{n2}O在0.2~2.5;和/或BaO/TiO₂为0.1~0.8,其中所述R_{n2}O为K₂O、Na₂O、Li₂O的合计含量,R₀为BaO、SrO、CaO、MgO的合计含量。

[0010] (6)、如(1)~(5)任一所述的光学玻璃,其组分以重量百分比表示,含有:SiO₂:33~42%;和/或TiO₂:22~32%;和/或Na₂O:10~20%;和/或BaO:5~15%;和/或Nb₂O₅:3~

14%；和/或 K_2O :0~4.5%；和/或 B_2O_3 :0~5%；和/或 SrO :0~5%；和/或 CaO :0~5%；和/或 MgO :0~5%；和/或 Ln_2O_3 :0~5%；和/或 ZrO_2 :0~3%；和/或 Li_2O :0~4%；和/或 Al_2O_3 :0~3%；和/或 ZnO :0~3%；和/或 Sb_2O_3 :0~0.5%，其中所述 Ln_2O_3 为 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 中的一种或多种。

[0011] (7)、如(1)~(6)任一所述的光学玻璃，其组分以重量百分比表示，其中： $(K_2O+MgO+CaO)/BaO$ 为0.5以下；和/或 Nb_2O_5/TiO_2 为0.15~0.6；和/或 B_2O_3/SiO_2 为0.2以下；和/或 $(K_2O+MgO+CaO+SrO)/SiO_2$ 为0.15以下；和/或 $R0/Rn_2O$ 在0.4~2.0；和/或 BaO/TiO_2 为0.15~0.65；和/或 $(K_2O+BaO)/(SiO_2+Na_2O)$ 为0.08~0.4，其中所述 Rn_2O 为 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 的合计含量， $R0$ 为 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 的合计含量。

[0012] (8)、如(1)~(7)任一所述的光学玻璃，其组分以重量百分比表示，含有： SiO_2 :35~40%；和/或 TiO_2 :24~30%；和/或 Na_2O :11~18%；和/或 BaO :6~12%；和/或 Nb_2O_5 :6~12%；和/或 K_2O :0~2%；和/或 B_2O_3 :0~3%；和/或 SrO :0~3%；和/或 CaO :0~3%；和/或 MgO :0~3%；和/或 Ln_2O_3 :0~2%；和/或 ZrO_2 :0~2%；和/或 Li_2O :0~3%；和/或 Al_2O_3 :0~1%；和/或 ZnO :0~1%，其中所述 Ln_2O_3 为 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 中的一种或多种。

[0013] (9)、如(1)~(8)任一所述的光学玻璃，其组分以重量百分比表示， $(K_2O+MgO+CaO)/BaO$ 为0.3以下；和/或 Nb_2O_5/TiO_2 为0.2~0.5；和/或 B_2O_3/SiO_2 为0.1以下；和/或 $(K_2O+MgO+CaO+SrO)/SiO_2$ 为0.1以下；和/或 $R0/Rn_2O$ 在0.5~1.0；和/或 $(K_2O+BaO)/(SiO_2+Na_2O)$ 为0.1~0.35；和/或 BaO/TiO_2 为0.2~0.55，其中所述 Rn_2O 为 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 的合计含量， $R0$ 为 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 的合计含量。

[0014] (10)、如(1)~(9)任一所述的光学玻璃，其组分以重量百分比表示， TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为95%以上，优选 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为97%以上，更优选 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为98%以上。

[0015] (11)、如(1)~(10)任一所述的光学玻璃的折射率 n_d 为1.72~1.80，优选为1.73~1.79，更优选为1.74~1.78；阿贝数 v_d 为22~30，优选为23~29，更优选为24~28。

[0016] (12)、如(1)~(11)任一所述的光学玻璃的耐酸作用稳定性 D_A 为2类以上，优选为1类；和/或耐水作用稳定性 D_w 为2类以上，优选为1类；和/或密度 ρ 为3.3g/cm³以下，优选为3.2g/cm³以下；和/或热膨胀系数 $\alpha_{-30/70^\circ C}$ 为 $95 \times 10^{-7}/K$ 以下，优选为 $90 \times 10^{-7}/K$ 以下，更优选为 $88 \times 10^{-7}/K$ 以下；和/或转变温度 T_g 为630℃以下，优选为620℃以下。

[0017] (13)、玻璃预制件，采用(1)~(12)任一所述的光学玻璃制成。

[0018] (14)、光学元件，采用(1)~(12)任一所述的光学玻璃或(13)所述的玻璃预制件制成。

[0019] (15)、光学仪器，采用(1)~(12)任一所述的光学玻璃或(14)所述的光学元件制成。

[0020] 本发明的有益效果是：通过合理的组分设计和配比，本发明光学玻璃在满足期望的折射率和阿贝数的同时，具有优异的化学稳定性。

具体实施方式

[0021] 下面，对本发明的光学玻璃的实施方式进行详细说明，但本发明不限于下述的实施方式，在本发明目的的范围内可进行适当的变更来加以实施。此外，关于重复说明部分，

虽然有适当的省略说明的情况,但不会因此而限制发明的主旨。以下内容中有时将本发明光学玻璃简称为玻璃。

[0022] [光学玻璃]

[0023] 下面对本发明光学玻璃的各组分范围进行说明。在本说明书中,如果没有特殊说明,各组分的含量全部采用相对于换算成氧化物的组成的玻璃物质总量的重量百分比表示。在这里,所述“换算成氧化物的组成”是指,作为本发明的光学玻璃组成成分的原料而使用的氧化物、复合盐及氢氧化物等熔融时分解并转变为氧化物的情况下,将该氧化物的物质总量作为100%。

[0024] 除非在具体情况下另外指出,本文所列出的数值范围包括上限和下限值,“以上”和“以下”包括端点值,以及包括在该范围内的所有整数和分数,而限于所限定范围时所列的具体值。本文所称“和/或”是包含性的,例如“A和/或B”,是指只有A,或者只有B,或者同时有A和B。

[0025] <必要组分和任选组分>

[0026] SiO_2 是光学玻璃的骨架,作为玻璃网络生成体,具有维持玻璃化学稳定性、提高玻璃耐失透性的作用。当 SiO_2 含量低于30%时,难以达到上述效果,因此 SiO_2 的含量的下限为30%,优选下限为33%,更优选下限为35%;当 SiO_2 的含量高于44%时,则玻璃熔融性降低,转变温度上升,因此, SiO_2 的含量上限为44%,优选上限为42%,更优选上限为40%。

[0027] TiO_2 具有提高玻璃折射率和色散的作用,并且能参与玻璃网络形成,适量引入可使玻璃更稳定并降低玻璃的粘度,本发明中通过引入20%以上的 TiO_2 以获得上述效果,优选 TiO_2 的含量的下限为22%,更优选下限为24%;但大量引入 TiO_2 后会使玻璃可见光区域的短波部分的透射率降低,玻璃的析晶倾向增加,因此,本发明中 TiO_2 的含量上限为35%,优选上限为32%,更优选上限为30%。

[0028] Na_2O 具有改善玻璃熔融性的作用,对于提高熔制效果有着明显的效果,同时还可降低玻璃的转变温度,本发明中引入8%以上的 Na_2O 以获得上述效果,优选 Na_2O 的含量下限为10%,更优选下限为11%;当 Na_2O 含量超过22%,玻璃的化学稳定性和耐候性降低,因此 Na_2O 的含量上限为22%,优选上限为20%,更优选上限为18%。

[0029] K_2O 具有改善玻璃热稳定性和熔融性的作用,但其含量超过10%,玻璃的耐失透性下降,玻璃密度上升,因此本发明中 K_2O 的含量为10%以下,优选 K_2O 的含量为0~4.5%,更优选为0~2%。

[0030] Li_2O 可以降低玻璃的转变温度,但其含量高对玻璃的耐酸稳定性和热膨胀系数不利,并且对于熔制容器(如铂金坩埚)存在腐蚀,因此, Li_2O 的含量优选为5%以下,更优选为4%以下,进一步优选为3%以下。在一些实施方式中,即使少量的含有 Li_2O ,也会导致玻璃的热膨胀系数超出设计要求,抗析晶性能降低,因此更进一步优选不含有 Li_2O 。

[0031] MgO 可以降低玻璃的折射率和熔制温度,但是 MgO 加入过多时玻璃的折射率达不到设计要求,玻璃的抗析晶性能和稳定性下降,同时玻璃的成本会上升。因此, MgO 含量限定为0~10%,优选为0~5%,更优选为0~3%。

[0032] CaO 有助于调整玻璃的光学常数,改善玻璃的加工性能,但是 CaO 添加过多时,会使玻璃的光学数据达不到要求,抗析晶性能恶化。因此, CaO 含量限定为0~10%,优选为0~5%,更优选为0~3%,进一步优选不引入 CaO 。

[0033] SrO添加到玻璃中可以调节玻璃的折射率和阿贝数,但若添加量过大,玻璃的化学稳定性会下降,同时玻璃的成本也会快速上升。因此,SrO含量限定为0~10%,优选为0~5%,更优选为0~3%。

[0034] 在本发明的一些实施方式中,将 $(K_2O+MgO+CaO+SrO)/Si_2O$ 的范围控制在0.2以下,可以在保证玻璃熔融性能降低不明显的前提下,提高玻璃的化学稳定性和气泡度,优选 $(K_2O+MgO+CaO+SrO)/Si_2O$ 为0.15以下,更优选 $(K_2O+MgO+CaO+SrO)/Si_2O$ 为0.1以下。

[0035] BaO在本发明中是调整玻璃折射率、改善玻璃透过率和强度的必要组分,当其含量低于3%时作用不明显,优选BaO的含量下限为5%,更优选BaO的含量下限为6%;但当其含量超过18%,则会使玻璃的抗析晶性能和化学稳定性变差。因此,BaO含量上限为18%,优选上限为15%,更优选上限为12%。

[0036] 在本发明中,将 $(K_2O+BaO)/(SiO_2+Na_2O)$ 控制在0.05~0.45范围内,可使玻璃获得合适的高温粘度,提高玻璃的化学稳定性和条纹度,优化玻璃的成型性能,优选 $(K_2O+BaO)/(SiO_2+Na_2O)$ 为0.08~0.4,更优选 $(K_2O+BaO)/(SiO_2+Na_2O)$ 控制在0.1~0.35。

[0037] 本发明的一些实施方式中,若 BaO/TiO_2 低于0.1,玻璃的热膨胀系数增加,光学透过率和抗析晶性能降低,若 BaO/TiO_2 超过0.8,玻璃的化学稳定性变差。因此, BaO/TiO_2 为0.1~0.8,优选 BaO/TiO_2 为0.15~0.65,更优选 BaO/TiO_2 为0.2~0.55,有利于热膨胀系数达到 $90 \times 10^{-7}/K$ 以下。

[0038] 在本发明的一些实施方式中,通过使 $(K_2O+MgO+CaO)/BaO$ 在1.0以下,可使玻璃获得适宜的磨耗度和硬度,改善玻璃的耐酸作用稳定性,优选 $(K_2O+MgO+CaO)/BaO$ 为0.5以下,更优选 $(K_2O+MgO+CaO)/BaO$ 为0.3以下。

[0039] 在本发明的一些实施方式中,通过控制 R_0/R_{n_2O} 在0.2~2.5范围内,(其中 R_{n_2O} 为 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O 的合计含量, R_0 为 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 的合计含量),可使玻璃较易排除气泡,获得优异的气泡度,降低玻璃的转变温度,防止玻璃耐失透性的降低,优选 R_0/R_{n_2O} 为0.2~2.0,更优选 R_0/R_{n_2O} 为0.5~1.0。

[0040] Nb_2O_5 是高折射高色散组分,可以提高玻璃的耐失透性,本发明中通过引入2%以上的 Nb_2O_5 以获得上述效果,若 Nb_2O_5 的含量超过16%,玻璃的热稳定性和化学稳定性降低,光学透过率下降,因此本发明中 Nb_2O_5 的含量为2~16%,优选为3~14%,更优选为6~12%。

[0041] 在本发明的一些实施方式中,通过将 Nb_2O_5/TiO_2 控制在0.1~0.75范围内,可提高玻璃的光学透过率和成玻稳定性,优化玻璃的化学稳定性,优选 Nb_2O_5/TiO_2 为0.15~0.6,玻璃较易获得适宜的磨耗度,更优选 Nb_2O_5/TiO_2 为0.2~0.5。

[0042] Al_2O_3 能在一定程度上改善玻璃的化学稳定性,但其含量过大,玻璃的耐失透性和熔融性降低,因此其含量为5%以下,优选为3%以下,更优选为1%以下。

[0043] B_2O_3 具有改善玻璃熔融性的作用,但当其含量高于10%时,玻璃的化学稳定性和耐失透性下降。因此,本发明中 B_2O_3 的含量上限为10%,优选上限为5%,更优选上限为3%。在一些实施方式中,通过不引入 B_2O_3 ,可获得期望的化学稳定性。

[0044] 在本发明的一些实施方式中,若 B_2O_3/SiO_2 超过0.3,玻璃的化学稳定性和耐失透性降低,光学透过率变差,因此 B_2O_3/SiO_2 为0.3以下,优选为0.2以下,更优选为0.1以下。

[0045] Ln_2O_3 是提高玻璃折射率,且提高玻璃化学稳定性的组分,是本发明光学玻璃中的任选组分,其中 Ln_2O_3 为 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 中的一种或多种。通过将 Ln_2O_3 的含量控制为

10%以下能够提高玻璃的耐失透性能,并获得期望的折射率和阿贝数。因此,在本发明的光学玻璃中, Ln_2O_3 含量范围的上限值为10%,优选上限为5%,更优选上限为2%。

[0046] ZnO 加入本发明体系玻璃中,可以调整玻璃的折射率和色散,降低玻璃的转变温度,但其含量超过5%时,玻璃的抗析晶性能下降,同时高温粘度较小,给成型带来困难,且增加玻璃的热膨胀系数和折射率温度系数。因此,本发明中 ZnO 含量为0~5%,优选为0~3%,更优选为0~1%,进一步优选不含有。

[0047] ZrO_2 是具有提高折射率的组分,当其含量多时,玻璃的耐失透性下降,本发明中 ZrO_2 的含量为5%以下,优选为3%以下,更优选为2%以下,进一步优选不引入。

[0048] 通过加入0~1%的 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 SnO 和 CeO_2 中的一种或多种组分作为澄清剂,可以提高玻璃的澄清效果,优选加入0~0.5%的澄清剂。但当 Sb_2O_3 含量超过1%时,玻璃有澄清性能降低的倾向,同时由于其强氧化作用促进了成型模具的恶化,因此本发明 Sb_2O_3 的添加量为1%以下,优选为0.5%以下。 SnO_2 、 SnO 也可以作为澄清剂来添加,但当其含量超过1%时,玻璃会着色,或者当加热、软化玻璃并进行模压成形等再次成形时, Sn 会成为晶核生成的起点,产生失透的倾向,因此本发明的 SnO_2 和 SnO 的分别含量为1%以下,优选为0.5%以下,进一步优选不含有。 CeO_2 的作用及添加量比例与 SnO_2 一致,其含量为1%以下,优选为0.5%以下,进一步优选不含有。

[0049] 在不损害本发明的玻璃特性的范围内,根据需要能够添加上述未曾提及的其他组分,如 P_2O_5 、 GeO_2 、 TeO_2 、 Bi_2O_3 、 Ta_2O_5 和 Ga_2O_3 等组分,但单独或混合的含有以上组分的含量上限优选为5%,更优选上限为3%,进一步优选上限为1%,更进一步优选不含有。在本发明的一些实施方式中, WO_3 的引入会导致玻璃的抗析晶性能和着色度恶化,因此优选不含有 WO_3 。

[0050] 为使本发明玻璃在获得期望的折射率和阿贝数的同时,玻璃的化学稳定性、耐失透性和内在质量优异,转变温度和热膨胀系数低,优选 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为95%以上,更优选 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为97%以上,进一步优选 TiO_2 、 SiO_2 、 Na_2O 、 BaO 和 Nb_2O_5 的合计含量为98%以上。

[0051] <不应含有的组分>

[0052] 本发明玻璃中, V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Ag 以及 Mo 等过渡金属的氧化物,即使单独或复合地少量含有的情况下,玻璃也会被着色,在可见光区域的特定的波长产生吸收,从而减弱本发明的提高可见光透过率效果的性质,因此,特别是对于可见光区域波长的透过率有要求的光学玻璃,优选实际上不含有。

[0053] Th 、 Cd 、 Tl 、 Os 、 Be 以及 Se 的氧化物,近年来作为有害的化学物质而有控制使用的倾向,不仅在玻璃的制造工序,直至加工工序以及产品化后的处置上对环境保护的措施是必需的。因此,在重视对环境的影响的情况下,除了不可避免地混入以外,优选实际上不含有它们。由此,光学玻璃变得实际上不包含污染环境的物质。因此,即使不采取特殊的环境对策上的措施,本发明的光学玻璃也能够进行制造、加工以及废弃。

[0054] 为了实现环境友好,本发明的光学玻璃不含有 As_2O_3 和 PbO 。虽然 As_2O_3 具有消除气泡和较好的防止玻璃着色的效果,但 As_2O_3 的加入会加大玻璃对熔炉特别是对铂金熔炉的铂金侵蚀,导致更多的铂金离子进入玻璃,对铂金熔炉的使用寿命造成不利影响。

[0055] 本文所记载的“不引入”“不含有”“0%”是指没有故意将该化合物、分子或元素等作为原料添加到本发明光学玻璃中;但作为生产光学玻璃的原材料和/或设备,会存在某些

不是故意添加的杂质或组分,会在最终的光学玻璃中少量或痕量含有,此种情形也在本发明专利的保护范围内。

[0056] 下面,对本发明的光学玻璃的性能进行说明。

[0057] <折射率与阿贝数>

[0058] 光学玻璃的折射率(nd)与阿贝数(v_d)按照GB/T 7962.1—2010规定的方法测试。

[0059] 本发明光学玻璃的折射率(nd)为1.72~1.80,优选为1.73~1.79,更优选为1.74~1.78;阿贝数(v_d)为22~30,优选为23~29,更优选为24~28。

[0060] <耐酸作用稳定性>

[0061] 光学玻璃的耐酸作用稳定性(D_A) (粉末法)按照GB/T 17129规定的方法测试。

[0062] 本发明光学玻璃的耐酸作用稳定性(D_A)为2类以上,优选为1类。

[0063] <耐水作用稳定性>

[0064] 光学玻璃的耐水作用稳定性(D_W) (粉末法)按照GB/T 17129规定的方法测试。

[0065] 本发明光学玻璃的耐水作用稳定性(D_W)为2类以上,优选为1类。

[0066] <密度>

[0067] 光学玻璃的密度(ρ)按GB/T7962.20-2010规定的方法进行测试。

[0068] 本发明光学玻璃的密度(ρ)为3.3g/cm³以下,优选为3.2g/cm³以下。

[0069] <热膨胀系数>

[0070] 光学玻璃的热膨胀系数($\alpha_{-30/70^\circ\text{C}}$)按照GB/T7962.16-2010规定的方法进行测试-30~70°C的数据。

[0071] 本发明的光学玻璃的热膨胀系数($\alpha_{-30/70^\circ\text{C}}$)为 $95 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下,优选为 $90 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下,更优选为 $88 \times 10^{-7}/\text{K}$ 以下。

[0072] <转变温度>

[0073] 光学玻璃的转变温度(T_g)按GB/T7962.16-2010规定的方法进行测试。

[0074] 本发明光学玻璃的转变温度(T_g)为630°C以下,优选为620°C以下。

[0075] <气泡度>

[0076] 光学玻璃的气泡度按GB/T7962.8-2010规定的方法测试。

[0077] 本发明光学玻璃的气泡度为B级以上,优选为A级以上,更优选为A₀级以上。

[0078] [制造方法]

[0079] 本发明光学玻璃的制造方法如下:本发明的玻璃采用常规原料和常规工艺生产,使用碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物等为原料,按常规方法配料后,将配好的炉料投入到1100~1250°C的熔炼炉中熔制,并且经澄清、搅拌和均化后,得到没有气泡及不含未溶解物质的均质熔融玻璃,将此熔融玻璃在模具内铸型并退火而成。本领域技术人员能够根据实际需要,适当地选择原料、工艺方法和工艺参数。

[0080] [玻璃预制件和光学元件]

[0081] 可以使用例如研磨加工的手段、或再热压成型、精密冲压成型等模压成型的手段,由所制成的光学玻璃来制作玻璃预制件。即,可以通过对光学玻璃进行磨削和研磨等机械加工来制作玻璃预制件,或通过对由光学玻璃制作模压成型用的预成型坯,对该预成型坯进行再热压成型后再进行研磨加工来制作玻璃预制件,或通过对进行研磨加工而制成的预成型坯进行精密冲压成型来制作玻璃预制件。

[0082] 需要说明的是,制备玻璃预制件的手段不限于上述手段。如上所述,本发明的光学玻璃对于各种光学元件和光学设计是有用的,其中特别优选由本发明的光学玻璃形成预成型坯,使用该预成型坯来进行再热压成型、精密冲压成型等,制作透镜、棱镜等光学元件。

[0083] 本发明的玻璃预制件与光学元件均由上述本发明的光学玻璃形成。本发明的玻璃预制件具有光学玻璃所具有的优异特性;本发明的光学元件具有光学玻璃所具有的优异特性,能够提供光学价值高的各种透镜、棱镜等光学元件。

[0084] 作为透镜的例子,可举出透镜面为球面或非球面的凹弯月形透镜、凸弯月形透镜、双凸透镜、双凹透镜、平凸透镜、平凹透镜等各种透镜。

[0085] [光学仪器]

[0086] 本发明光学玻璃所形成的光学元件可制作如照相设备、摄像设备、显示设备和监控设备等光学仪器。

[0087] 实施例

[0088] <光学玻璃实施例>

[0089] 为了进一步清楚地阐释和说明本发明的技术方案,提供以下的非限制性实施例。

[0090] 本实施例采用上述光学玻璃的制造方法得到具有表1~表2所示的组成的光学玻璃。另外,通过本发明所述的测试方法测定各玻璃的特性,并将测定结果表示在表1~表2中。

[0091] 表1

组分 (wt%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	34.25	32.74	36.16	39.22	33.08	43.1	41.72	35.5	37.43	38.27

[0092]

TiO ₂	31.11	22.63	28	32.51	24.5	33.84	30.71	26.78	27	25.73
BaO	16.3	14.21	7.12	10.57	13.4	4.25	5.3	8.62	9.15	15
SrO	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
CaO	0	0	0	0	1.25	0	0	0	0	0
MgO	0	1	0	0	0	0	2	0	0	0
Nb ₂ O ₅	5.24	10.3	6.22	8.14	15.2	4.77	7.15	13.5	11.62	9.4
Na ₂ O	11.5	17.22	21.5	9.46	10.27	12.34	10.27	15.5	13.7	11.5
K ₂ O	1.5	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Li ₂ O	0	0.5	0	0	0	0	1.2	0	0	0
ZrO ₂	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
B ₂ O ₃	0	0	0.4	0	0	0	0	0	1	0
La ₂ O ₃	0	1.25	0	0	0	0	0	0	0	0
Gd ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0.55	0	0	0
Yb ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	1.2	0.5	0	0	0	0
ZnO	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0
Sb ₂ O ₃	0.1	0.15	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
SnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(K ₂ O+MgO+CaO) /BaO	0.092	0.07	0	0	0.093	0.235	0.377	0	0	0
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	0.168	0.455	0.222	0.25	0.62	0.141	0.233	0.504	0.43	0.365
B ₂ O ₃ /SiO ₂	0	0	0.011	0	0	0	0	0	0.027	0
(K ₂ O+MgO+CaO+SrO) /Si ₂ O	0.044	0.031	0	0	0.038	0.023	0.072	0	0	0
RO/Rn ₂ O	1.254	0.858	0.331	1.117	1.426	0.319	0.724	0.556	0.668	1.304
BaO/TiO ₂	0.524	0.628	0.254	0.325	0.547	0.126	0.173	0.322	0.339	0.583
(K ₂ O+BaO) / (SiO ₂ +Na ₂ O)	0.389	0.284	0.123	0.217	0.309	0.095	0.102	0.169	0.179	0.301
nd	1.7823	1.7238	1.7625	1.7882	1.7875	1.7963	1.7742	1.7637	1.7620	1.7585
v _d	24.06	29.50	26.34	23.65	23.47	22.45	27.16	25.44	25.61	26.17
D _A	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类
D _B	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类
T _g (°C)	615.5	614.2	608.4	617.4	623.5	612.1	611.7	612.5	615.3	616.0
α _{-30/70°C} (×10 ⁻⁷ /K)	85	90	84	83	84	92	91	80	82	88

[0094] 表2

组分 (wt%)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	37.34	36.27	40.42	41.3	35.37	33.26	38.45	39.12	36.5	37.38
TiO ₂	30.2	25.35	26.38	28.54	27.14	25.36	24.55	26.7	24.35	30.36
BaO	7.58	10.05	8.27	5.66	11.52	13.2	7.6	11.19	10.24	10.5

[0095]

	SrO	0	0	0	0	0	0	0	0.95	0	
	CaO	0	0	0	0	1.5	0	0	0	0	
	MgO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Nb ₂ O ₅	8.32	6.55	10.25	9.3	11.42	10.5	7.73	12.5	10.26	9.31
	Na ₂ O	14.46	16.68	14.58	15.1	12	17.54	18.57	10.39	13.21	12.33
	K ₂ O	0	0.5	0	0	0	0	2	0	2.5	0
	Li ₂ O	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZrO ₂	0	0	0	0	0.9	0	0	0	0	0
	B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
	La ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Gd ₂ O ₃	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0
	Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0.55	0
	Yb ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Al ₂ O ₃	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	1.34	0
	Sb ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15	0.14	0.1	0.1	0.1	0.12
[0096]	SnO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	SnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(K ₂ O+MgO+CaO) /BaO	0	0.249	0	0	0.13	0	0.263	0	0.244	0
	Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	0.275	0.258	0.389	0.326	0.421	0.414	0.315	0.468	0.421	0.307
	B ₂ O ₃ /SiO ₂	0	0	0	0	0	0	0.026	0	0	0
	(K ₂ O+MgO+CaO+SrO) /Si ₂ O	0	0.069	0	0	0.042	0	0.052	0	0.095	0
	RO/Rn ₂ O	0.524	0.663	0.567	0.375	1.085	0.753	0.369	1.077	0.712	0.852
	BaO/TiO ₂	0.251	0.396	0.313	0.198	0.424	0.521	0.31	0.419	0.421	0.346
	(K ₂ O+BaO) / (SiO ₂ +Na ₂ O)	0.146	0.199	0.15	0.1	0.243	0.26	0.168	0.226	0.256	0.211
	nd	1.7716	1.7624	1.7633	1.7702	1.7637	1.7584	1.7453	1.7623	1.7362	1.7727
	v _d	25.34	25.56	25.31	24.58	26.35	26.30	27.15	24.85	28.25	25.42
	D _A	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类
	D _#	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类	1类
	T _g (°C)	615.4	612.2	618.4	613.0	614.7	619.3	615.4	616.3	617.0	611.4
	α _{-30/70°C} (×10 ⁻⁷ /K)	83	82	80	90	81	84	86	85	81	83

[0097] <玻璃预制件实施例>

[0098] 将光学玻璃实施例1~20所得到的玻璃使用例如研磨加工的手段、或再热压成型、精密冲压成型等模压成型的手段,来制作凹弯月形透镜、凸弯月形透镜、双凸透镜、双凹透镜、平凸透镜、平凹透镜等各种透镜、棱镜等的预制件。

[0099] <光学元件实施例>

[0100] 将上述玻璃预制件实施例所得到的这些预制件退火,在降低玻璃内部的变形的同时进行微调,使得折射率等光学特性达到所需值。

[0101] 接着,对各预制件进行磨削、研磨,制作凹弯月形透镜、凸弯月形透镜、双凸透镜、双凹透镜、平凸透镜、平凹透镜等各种透镜、棱镜。所得到的光学元件的表面上还可涂布防反射膜。

[0102] <光学仪器实施例>

[0103] 将上述光学元件实施例制得的光学元件通过光学设计,通过使用一个或多个光学元件形成光学部件或光学组件,可用于例如成像设备、传感器、显微镜、医药技术、数字投影、通信、光学通信技术/信息传输、汽车领域中的光学/照明、光刻技术、准分子激光器、晶片、计算机芯片以及包括这样的电路及芯片的集成电路和电子器件,或用于车载领域的摄像设备和装置。