

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510055859.3

C03C 3/04

C03C 3/097

C03B 11/00

C03B 23/00

[43] 公开日 2005年9月21日

[11] 公开号 CN 1669965A

[22] 申请日 2005.3.15

[21] 申请号 200510055859.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.15 [33] JP [31] 72115/2004

[71] 申请人 HOYA 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 藤原康裕 邹学禄

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

权利要求书2页 说明书26页 附图1页

[54] 发明名称 光学玻璃、精密模压坯材、光学元件及其制造方法

[57] 摘要

提供一种光学玻璃，该光学玻璃具有含磷酸盐的组成，可以实现包括高折射率和高色散性能在内的极其有用的光学性能；一种光学玻璃，含作为必要组分的 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O ，含作为任选组分的 Na_2O 和 K_2O ， $Li_2O/(Li_2O + Na_2O + K_2O)$ 摩尔比为 $1/3 - 1$ ，阿贝数(v_d)为 30 或更低；和一种光学玻璃，含作为必要组分的 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O ，具有这样的透射比性能，即当使光垂直进入厚度为 $10.0 \pm 0.1mm$ 玻璃样品的两个平面且相互平行的光学抛光面中的一个并使光从另一个表面离开时，用透射光强度与入射光强度之比(透射光强度/入射光强度)表示的透射比达 70% 处的波长为 510 纳米或更短，折射率(n_d)为 1.80 或更高，阿贝数(v_d)为 30 或更低，液相线温度低于 $1,000^\circ C$ 。

1. 一种光学玻璃，含 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O 作为必要组分，含 Na_2O 和 K_2O 作为任选组分，其 $Li_2O/(Li_2O + Na_2O + K_2O)$ 摩尔比为 $1/3 - 1$ ，阿贝数(vd)为30或更低。
- 5 2. 权利要求1的光学玻璃，其折射率(nd)为1.80或更高。
3. 一种光学玻璃，含 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O 作为必要组分，具有这样的透射比性能，即当使光垂直进入厚度为 10.0 ± 0.1 mm玻璃样品的两个平面且相互平行的光学抛光表面中的一个并使光从另一个表面离开时，用透射光强度与入射光强度之比(透射光强度/入射光强度)表示的透射比达70%处的波长为510纳米或更短，折射率(nd)为1.80或更高，
- 10 阿贝数(vd)为30或更低，液相线温度低于 $1,000^\circ C$ 。
4. 权利要求1-3中任一项的光学玻璃，其含选自 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 或 Bi_2O_3 中的至少一种组分。
5. 权利要求1-4中任一项的光学玻璃，其是用于精密模压的玻璃。
- 15 6. 一种制造含 P_2O_5 和 SiO_2 作为玻璃组分的光学玻璃的方法，
 该方法包括加热并熔融含 SiO_2 的第一原材料，从而制造熔体，或用所述的熔体制备碎玻璃料原材料，
 将含磷酸化合物的第二原材料、通过加热并熔融所述第二原材料
- 20 获得的熔体或由所述第二原材料的熔体获得的碎玻璃料原材料与所述的
 第一原材料的熔体或由所述第一原材料的熔体获得的碎玻璃料原材
 料混合，熔融该混合物并熔融所述的光学玻璃。
7. 一种精密模压坯材，是由权利要求5的光学玻璃形成的。
8. 一种精密模压坯材，该坯材是由含 P_2O_5 、 SiO_2 和包括 Li_2O 的碱金
- 25 属氧化物作为必要组分， SiO_2 含量为0.5-4 mol%，折射率(nd)为1.80
 或更高，阿贝数(vd)为30或更低的光学玻璃形成的，其整个表面是
 通过固化熔融状态的所述玻璃而形成的或是自由表面。
9. 一种制造精密模压坯材的方法，该方法包括将具有预定重量的
 熔融玻璃块与熔融状态的玻璃分离，在所述的熔融玻璃块冷却固化之
- 30 前，将所述的熔融玻璃块成型为重量等于所述重量的权利要求7或8的
 坯材。
10. 一种制造精密模压坯材的方法，该方法包括将具有预定重量的

熔融玻璃块与熔融状态的光学玻璃分离，该光学玻璃是通过如权利要求6中所述的制造光学玻璃的方法制造的，在所述的熔融玻璃块冷却固化之前，将所述的熔融玻璃块成型为重量等于所述重量的坯材。

5 11. 一种光学元件，是由权利要求1-5中任一项的光学玻璃形成的。

12. 一种制造光学元件的方法，该方法包括精密模压由玻璃形成的坯材，

其中精密模压的是权利要求7或8的精密模压坯材。

10 13. 一种制造光学元件的方法，该方法包括精密模压由玻璃形成的坯材，

其中精密模压的是通过权利要求9或10的方法制造的精密模压坯材。

14. 如权利要求12或13中所述的制造光学元件的方法，其中将精密模压坯材引入压模中，一起加热所述的坯材和所述的压模。

15 15. 如权利要求12或13中所述的制造光学元件的方法，其中将加热的精密模压坯材引入压模中，以精密模压该坯材。

光学玻璃、精密模压坯材、光学元件及其制造方法

技术领域

5 本发明涉及一种主要供精密模压使用的光学玻璃、一种由玻璃形成的精密模压坯材、一种由玻璃形成的光学元件以及制造上述光学玻璃、上述坯材和上述光学元件的方法。

背景技术

近年来，对构成数码相机等的摄像光学系统用透镜的需求增长。
10 在这种情况下，称为精密模压或模制光学部件成型 (mold optics shaping) 的方法作为能够在短的交付期内提供大量由玻璃形成的透镜的透镜生产方法而引起注意。然而，要求精密模压用光学玻璃不仅具有普通光学玻璃所需的性能，而且具有在低温下软化的性能（在下文中，称为“低温软化性能”），并且这种光学玻璃构成与常规光学玻
15 璃明确区分的独特领域。

另一方面，从摄像光学系统中光学设计的观点看，需要由高折射率高色散玻璃形成的透镜，并且对用于通过上述精密模压提供这种透镜的玻璃材料的需求增长。

例如，在JP-A-2003-160355中公开了这种一种玻璃。

20 上述JP-A-2003-160355中公开的发明提供一种含诸如 P_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 WO_3 和碱金属氧化物这样的组分的玻璃，因此实现了具有精密模压所需的低温软化性能的高折射率高色散玻璃。

在精密模压中，首先制备初步成型材料，加热并用压模压制该初步成型材料，其中该初步成型材料是由重量与作为目标产品的精密模
25 压产品的重量精确一致的光学玻璃形成的，并被称为具有适合于模压的形状（例如，球形）的坯材。

在上述JP-A-2003-160355中公开的发明中，将熔融的玻璃浇注到模具中，从获得的玻璃中切出各个具有预定重量的玻璃块，并通过抛光法由其制备坯材。

30 然而，这种方法需要很多的劳动和时间，还增加生产成本，问题是难以迎合对上述坯材和光学元件的需要。相比之下，当实施热坯材成型法时，其中制备必需量的熔融玻璃，使其流出流动管路，从而由流

动管路流出的熔融玻璃中逐个分离熔融玻璃块，在熔融玻璃块冷却为固体之前将其成型为坯材，从而逐个制造多个坯材，与上述方法相比，该坯材制造方法在生产率方面明显提高。而且，当将此热坯材成型法与飘浮成型法结合时，能够制造其整个表面更光滑的坯材，其中在飘浮成型法中，在通过向玻璃块施加空气（气体）压力而使其飘浮的同时，将上述熔融玻璃块成型为坯材。

如上所述，热坯材成型法和飘浮成型法是优异的。然而，还要求用于形成坯材的玻璃具有热坯材可成型性。即，需要满足以下条件。在不使玻璃失透的温度范围下使熔融的玻璃流出管路。要求不使用切割刀片就将具有预定重量的玻璃块分离。要求通过施加空气（气体）压力而使玻璃块飘浮。

当赋予玻璃优异的热坯材可成型性时，不但使坯材的热成型和飘浮成型成为可能，而且当将熔融的玻璃形成为玻璃时，能够防止由失透等造成的产量下降。

15 发明内容

在这种情况下，本发明的一个目的是提供一种光学玻璃、由上述光学玻璃形成的精密模压坯材、通过精密模压上述光学玻璃或坯材获得的光学元件以及制造上述光学玻璃、上述精密模压坯材和上述光学元件的方法，其中该光学玻璃是能够实现极有用的光学性能如高折射率和高色散性能的含磷酸盐的玻璃，并且具有高的稳定性，同时保持可精密模压性。

本发明人进行了勤奋的研究，并发现通过以下具有特定组成和特定阿贝数的含磷酸盐光学玻璃，具有特定透射比、光学常数和液相线温度的含磷酸盐光学玻璃，由这种光学玻璃形成的坯材和通过模制该坯材形成的光学元件以及通过使用特定的制造方法可以实现上述目的；在上述发现的基础上，完成了本发明。

也就是说，本发明提供，

(1) 一种光学玻璃，含作为必要组分的 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O ，含作为任选组分的 Na_2O 和 K_2O ， $Li_2O / (Li_2O + Na_2O + K_2O)$ 摩尔比为 $1/3 - 1$ ，阿贝数 (v_d) 为30或更低，

(2) 上述(1)的光学玻璃，其折射率 (n_d) 为1.80或更高，

(3) 一种光学玻璃，含作为必要组分的 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O ，具有这

样的透射比性能，即当使光垂直进入厚度为 10.0 ± 0.1 毫米玻璃样品的两个平面且相互平行的光学抛光面中的一个并使光从另一个表面离开时，用透射光强度与入射光强度之比（透射光强度/入射光强度）表示的透射比达70%处的波长为510纳米或更短，折射率（nd）为1.80或更高，阿贝数（vd）为30或更低，液相线温度低于 $1,000^{\circ}\text{C}$ ，

5 (4) 上述(1) - (3)中任一项的光学玻璃，其含选自 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 或 Bi_2O_3 中的至少一种组分，

(5) 上述(1) - (4)中任一项的光学玻璃，其是用于精密模压的玻璃，

10 (6) 一种制造含 P_2O_5 和 SiO_2 作为玻璃组分的光学玻璃的方法，

该方法包括加热并熔融含 SiO_2 的第一原材料，从而制造熔体，或用所述的熔体制备碎玻璃原材料，

15 将含磷酸化合物的第二原材料、通过加热并熔融所述第二原材料获得的熔体或由所述第二原材料的熔体获得的碎玻璃原材料与所述的第一原材料的熔体或由所述第一原材料的熔体获得的碎玻璃原材料混合，熔融该混合物并熔融所述的光学玻璃。

(7) 一种精密模压坯材，是由上述(5)的光学玻璃形成的，

20 (8) 一种精密模压坯材，该坯材是由含 P_2O_5 、 SiO_2 和包括 Li_2O 的碱金属氧化物作为必要组分， SiO_2 含量为0.5 - 4 mol%，折射率（nd）为1.80或更高，阿贝数（vd）为30或更低的光学玻璃形成的，其整个表面是通过固化熔融状态的所述玻璃而形成的或是自由表面，

25 (9) 一种制造精密模压坯材的方法，该方法包括将具有预定重量的熔融玻璃块与熔融状态的玻璃分离，在将所述的熔融玻璃块冷却固化之前，将所述的熔融玻璃块成型为重量等于所述重量的上述(7)或(8)的坯材，

(10) 一种制造精密模压坯材的方法，该方法包括将具有预定重量的熔融玻璃块与熔融状态的光学玻璃分离，该光学玻璃是通过如上述(6)中列举的制造光学玻璃的方法制造的，在所述的熔融玻璃块冷却固化之前，将所述的熔融玻璃块成型为重量等于所述重量的坯材，

30 (11) 一种光学元件，由上述(1) - (5)中任一项的光学玻璃形成，

(12) 一种制造光学元件的方法，该方法包括精密模压由玻璃形成

的坯材，

其中，精密模压上述（7）或（8）的精密模压坯材，

（13）一种制造光学元件的方法，该方法包括精密模压由玻璃形成的坯材，

5 其中，精密模压通过上述（9）或（10）的方法制造的精密模压坯材，

（14）如上述（12）或（13）中列举的制造光学元件的方法，其中将精密模压坯材引入压模，一起加热所述的坯材和所述的压模，和

10 将加热的精密模压坯材引入压模中，从而精密模压该坯材。

根据本发明，能够提供这样一种光学玻璃，该光学玻璃是能够实现极有用的光学性能如高折射率和高色散性能等的含磷酸盐玻璃，而且该光学玻璃具有高的稳定性，同时保持可精密模压性。

15 而且，能够提供由上述玻璃形成的精密模压坯材和通过精密模压上述光学玻璃或上述坯材获得的光学元件，还能够提供制造上述光学玻璃、上述精密模压坯材和上述光学元件的方法。

附图说明

图1是实施例中使用的精密模压装置的一个实例的示意性剖视图。

20 具体实施方式

首先，在下面将说明本发明的光学玻璃。

为精密模压而提供本发明的光学玻璃。精密模压也称为“模制光学部件模制”，指的是通过模压法形成光学元件中实现光学功能的表面（在下文中，称为“光学功能面”），例如折射、反射（包括全反
25 射和部分反射）、衍射或透射光的表面的方法。在上述方法中，不用机械加工透镜表面就可以制造非球面透镜和非常小的透镜，因此可以高生产率制造具有精密形状的光学元件。此外，机械加工透镜表面的周边以定中心和修边并不损害精密模压的上述特征。

[光学玻璃]

30 （玻璃I）

本发明的第一种光学玻璃（在下文中，称为“玻璃I”）是这样一种光学玻璃，其含作为必要组分的 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O ，含作为任选组分

的 Na_2O 和 K_2O ， $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 摩尔比为 $1/3 - 1$ ，阿贝数(vd)为30或更低。

在玻璃I中， P_2O_5 形成玻璃的网络结构，是赋予玻璃能够实现玻璃制造的稳定性的必要组分，它是在上述光学常数范围内实现优异精密模压性的重要组分。

碱金属是用于提高玻璃可溶性并用于降低玻璃软化温度的有用组分。在碱金属中，与任何其它碱金属相比，锂尤其具有小的离子半径，因此它对玻璃单位体积中所含元素的致密填充效果大于任何其它碱金属。因此，为了获得作为本发明成品的高折射率玻璃，就碱金属组分而论，以比Na或K大的量使用Li，因此玻璃中所含的高折射率组分可以更致密地堆积，因此，折射率可以增加。

当出于上述原因，使用大量 Li_2O 作为玻璃组分时，可以获得高的折射率，同时保持玻璃的可溶性和低温软化性能，因此 Li_2O 是非常重要的用于获得易于熔融并加工的高折射率玻璃的组分。然而，当 Li_2O 的含量太大时，玻璃的液相线粘度降低或玻璃的热稳定性下降，这损害玻璃的可溶性和加工性能，因此 Li_2O 的含量有优选的上限。

出于上述原因，将 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ 摩尔比限制为 $1/3 - 1$ ，优选至少 $2/5$ 但小于 $9/10$ ，更优选至少 $1/2$ 但小于 $4/5$ 。

相似地，出于上述原因， Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量理想地为至少28 mol%但小于42 mol%，更理想地至少30 mol%但小于40 mol%。

相似地，出于上述原因， Li_2O 的含量更理想地为至少2重量%，更加理想地至少4重量%。另一方面，在碱组分中，除 Li_2O 以外的用作组分的 Na_2O 和 K_2O 的总含量理想地小于10重量%，更理想地小于9重量%，更加优选小于8重量%。

SiO_2 是形成玻璃的网络结构的组分，它不但是用于使高温区中熔融状态玻璃的粘度在适合于热坯材成型的范围内，而且是用于提高玻璃稳定性、耐久性和透射比性能的必要组分。

玻璃I不但具有低温软化性能，而且通常具有高折射率的性能，即，折射率(nd)为1.80或更高。

(玻璃II)

本发明的第二种光学玻璃(在下文中，称为“玻璃II”)含 P_2O_5 、 SiO_2 和 Li_2O 作为必要组分，并具有这样的透射比性能，即当使光垂直进

入玻璃的两个平坦且相互平行的光学抛光表面中的一个并使光从另一个表面离开时，用透射光强度与入射光强度之比（透射光强度/入射光强度）表示的透射比达70%处的波长为510纳米或更短，折射率（nd）为1.80或更高，阿贝数（vd）为30或更低，液相线温度低于1,000℃。

5 上述说明适用于通过冷却熔融状态的玻璃并加工该玻璃制备的玻璃和在将其冷却至室温后没有再加热的玻璃。

玻璃II表现出在可见光区域中随波长增加而提高的透射比，并在增加的波长范围内显示高的透射比。例如，使入射光进入厚度为 10 ± 0.1 毫米的光学抛光玻璃样品中相互平行、平坦且光学抛光的两个表面中的一个。在280-700纳米的波长范围内扫描入射光波长时，测量该玻璃中离开另一个光学抛光表面的透射光的强度与入射光强度的比（用透射光强度/入射光强度表示的透射比（在下文中称为“光谱透射率”））。在这种情况下，具有使上述光谱透射率达80%（在下文中为“ $\lambda 80$ ”）处的波长为600纳米或更短的透射比性能的玻璃是优选的，具有使上述光谱透射率达80%处的波长为580纳米或更短的透射比性能的玻璃是更优选的，具有在上述光谱透射率达80%处的波长为560纳米或更短的透射比性能的玻璃是更加优选的。相似地，具有上述光谱透射率达70%（在下文中称“ $\lambda 70$ ”）处的波长为510纳米或更短的透射比性能的玻璃是优选的，具有在上述光谱透射率达70%处的波长为490纳米或更短的透射比性能的玻璃是更优选的，具有在上述光谱透射率达70%处的波长为470纳米或更短的透射比性能的玻璃是更加优选的。而且，具有上述光谱透射率达5%（在下文中称“ $\lambda 5$ ”）处的波长为410纳米或更短的透射比性能的玻璃是优选的，具有在上述光谱透射率达5%处的波长为400纳米或更短的透射比性能的玻璃是更优选的，具有在上述光谱透射率达5%处的波长为390纳米或更短的透射比性能的玻璃是更加优选的。在280-700纳米之内的波长范围内比 $\lambda 80$ 长的波长范围中，光学玻璃II显示大于80%的光谱透射率，在比 $\lambda 70$ 长的波长范围中，光学玻璃II显示大于70%的光谱透射率，在比 $\lambda 5$ 长的波长范围中，光学玻璃II显示大于5%的光谱透射率。当玻璃的厚度与上述值不同时，可以根据已知方法在样品厚度的基础上转换光谱透射率。上述光谱透射率是除去玻璃表面上反射损失的值。

10
15
20
25
30

玻璃II优选具有玻璃I的性能。

(玻璃I和玻璃II的共同点)

下面将说明玻璃I和玻璃II的共同点。在下文中，将玻璃I和II统称为“本发明的玻璃”。

在本发明的玻璃中，对折射率(nd)的上限没有特别的限制。本发明玻璃的折射率(nd)优选为在折射率(nd)为至少1.82但不高于2的范围内，更优选地在折射率(nd)为至少1.84但不高于2的范围内。而且，尽管阿贝数(vd)的下限没有特别规定，但可以使用17或更高的阿贝数(vd)作为下限的标准。

下面将说明本发明玻璃中组分的优选含量。除非另有规定，否则下述%含量表示mol%含量。

P_2O_5 的含量通常为10-35%，优选15-30%，更优选17-28%。当过量引入 P_2O_5 时，玻璃转变温度和软化温度升高，并且玻璃的耐候性下降。当 P_2O_5 的含量太小时，玻璃强烈地易于失透，并且不稳定。

SiO_2 的含量理想地为0.5-4%，更理想地0.5-3%。 SiO_2 具有如上所述的作用。当过量引入它时， SiO_2 原材料没有完全溶解，从而以杂质的形式留在玻璃中。即， SiO_2 的含量可以是这样一种含量，其中没有未溶解的物质留在玻璃中，并且可以获得预定的光学常数，可以使用上述含量作为标准。

当引入 SiO_2 时，可以增加液相线温度下的粘度，并可以使粘度达到2-20 dPa·s，因此可以提高玻璃的热坯材可成型性。

优选的是只使用 Li_2O 作为碱金属氧化物，或优选的是使用 Na_2O 和/或 K_2O 与 Li_2O 一起作为碱金属氧化物。在这种情况下，需要将碱金属氧化物的总含量限制为低于如已说明的预定含量。

在上述限制的含量中，碱金属氧化物的总含量理想地低于40%，更理想地38%或更低，理想地是至少6%，更理想地10%或更多，更加优选地11%或更多。

而且， Li_2O 的含量优选为2-25%，更优选4-20%，更加优选5-20%。 Na_2O 的含量优选为4-25%，更优选为5-20%。 K_2O 的含量优选为0-15%，更优选为1-8%。从提高精密模压性的观点看，理想的是引入至少2重量%的 Li_2O 。

虽然 B_2O_3 是任选的，但 B_2O_3 对于提高玻璃的可溶性并使玻璃均化非常有效。同时，当少量引入 B_2O_3 时，改变玻璃中OH的键合性能，这对于

在精密模压的过程中防止玻璃起泡非常有效。因此，优选的是引入0-15%的 B_2O_3 ，更优选的是引入1-12%的 B_2O_3 。

5 优选地，引入总量为25-45 mol%的 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 和 Bi_2O_3 以满足玻璃作为精密模压玻璃所需的各种条件，同时赋予玻璃预定的光学常数。

Nb_2O_5 是对赋予玻璃高折射率和高色散性能有很大作用的重要组分。当 Nb_2O_5 的含量太大时，玻璃的可熔性和稳定性下降，并且玻璃转变温度和软化温度(sag temperature)也升高，因此玻璃在精密模压的过程中易于起泡或着色。当 Nb_2O_5 的含量太小时，赋予玻璃高折射率和高色散性能的作用下降。因此， Nb_2O_5 的含量优选为5-25%，更优选10-25%，更加优选12-23%。

WO_3 也是对赋予玻璃高折射率和高色散性能有很大作用的重要组分。而且，它还对降低玻璃转变温度和软化温度有作用。而且， WO_3 具有在精密模压的过程中抑制坯材与压模之间润湿性的作用，因此在精密模压中，它用于提高玻璃从模型中的脱模性。然而，当 WO_3 的含量太大时，由本发明光学玻璃形成的精密模压坯材易于着色，且玻璃的高温粘度降低，因此难以通过使熔融的玻璃流出流出管路来成型坯材。因此， WO_3 的含量优选为0-40%，更优选大于0%但不大于40%，更加优选0.1-40%，仍然更优选2-40%，特别优选2.5-30%。

20 TiO_2 也对提高玻璃的折射率和色散以及提高玻璃的稳定性有作用。然而，当 TiO_2 的含量太大时，玻璃的稳定性和透射比性能下降，玻璃的玻璃转变温度、软化温度和液相线温度急剧升高，并且在精密模压的过程中玻璃易于着色。因此， TiO_2 的含量优选为0-10%，更优选1-10%，更加优选2-8%。

25 Bi_2O_3 也对提高玻璃的折射率和色散有作用，并且对提高玻璃的稳定性和耐候性有作用。然而，当 Bi_2O_3 的含量太大时，在制造坯材的过程中玻璃易于失透并着色。因此， Bi_2O_3 的含量优选为0-15%，更优选0.1-15%，更加优选0.5-12%，仍然更优选1-12%。

30 虽然，如上所述， Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 和 Bi_2O_3 是有用的组分，但是当这些组分的含量增加时，用于提高玻璃可熔性的碱金属氧化物和 B_2O_3 的含量就相对降低。因此，当赋予玻璃高折射率和高色散性能时，易于使玻璃的可熔性下降。虽然 SiO_2 是具有上述作用的组分，但是碱金属

氧化物和 B_2O_3 含量较低，特别是具有显示高折射率或高色散的组成的含磷酸盐玻璃根据在加热下熔融配制的玻璃原材料的常规方法非常难以熔融，并且难以将 SiO_2 引入这样的玻璃中。上述玻璃中 B_2O_3 、 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量低于20重量%，特别低于17重量%，进一步低于15重量%
5 的玻璃从性能方面来看是优异的玻璃，但由于可熔性问题难以实现这样一种玻璃。然而，根据后面描述的新的玻璃熔融方法，已经发现对精密模压非常有用的本发明光学玻璃。将在后面详细说明这种玻璃熔融方法。

下面将说明其它任选组分。

10 BaO 是一种用于增加折射率(n_d)、提高玻璃稳定性并降低液相线温度的组分。然而，当过量引入 BaO 时，玻璃的稳定性下降，并且玻璃转变温度和软化温度升高，因此 BaO 的含量优选为0-15%，更优选0-12%，更加优选0.1-12%。而且，当 BaO 与 WO_3 时共存时，即使当 WO_3 的含量增加时， BaO 也能防止玻璃稳定性下降， BaO 也用于防止玻璃着色。
15 因此，当含 WO_3 时，优选的是引入 BaO 。

即使当引入少量 ZnO 时， ZnO 也用于增加折射率和色散，并用于降低玻璃转变温度、软化温度和液相线温度。然而，当过量引入 ZnO 时，玻璃的稳定性下降，液相线温度也升高。因此， ZnO 的含量优选为0-12%，更优选1-10%，更加优选2-8%。

20 从熔融状态玻璃的可成型性、特别是热坯材成型性、精密模压性和光学性能的观点看， P_2O_5 、 SiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 BaO 和 ZnO 的总含量优选为大于95%，更优选大于98%，特别优选为100%。

除这些组分之外，还可以引入 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、
25 CaO 、 MgO 、 Cs_2O 等作为任选组分。然而，理想地，将各组分的含量限制为低于5%，优选低于2%，并且将这些组分的总含量限制为低于5%，优选低于2%。对于 TeO_2 ，需要将 TeO_2 的含量限制为9重量%或更少， TeO_2 的含量优选为2重量%或更少。当考虑毒性时，优选的是将 TeO_2 的含量限制为1重量%或更少，特别优选的是排除 TeO_2 。对于 GeO_2 ，需要将其含量
30 量限制为2重量%或更少，因为它是昂贵的原材料，所以理想的是将其含量限制为1重量%或更少。更理想地，不使用 GeO_2 。而且，理想地，考虑到成本，不引入 Ta_2O_5 ，尽管 Ta_2O_5 不如 GeO_2 昂贵。

下面将说明为抗起泡和澄清作用而加入的澄清剂。可以使用任何澄清剂，只要它可以用于普通的光学玻璃即可。澄清剂的例子包括 Sb_2O_3 和 As_2O_3 。以玻璃组分的总量计， Sb_2O_3 的量优选为0-1%，更优选0-0.9%。以玻璃组分的总量计， As_2O_3 的量也优选为0-1%，更优选0-0.9%。当组合使用 Sb_2O_3 和 As_2O_3 时，它们的总量优选为0-1%，更优选0-0.9%。加入上述澄清剂以产生澄清作用或产生降低玻璃着色的作用，当其大量引入时，其在精密模压的过程中会氧化并损坏压模的成型面，因此将它的量限制为上述范围。考虑到毒性，应该排除 As_2O_3 。因此，优选的是使用 Sb_2O_3 作为澄清剂。

此外，虽然将 PbO 引入具有低温软化性能的常规高折射率玻璃中，但是需要从本发明的玻璃中排除 PbO 。之所以这样做的原因是 PbO 有毒。另一个原因是要克服以下缺点。当在非氧化气氛中进行精密模压以防止由于氧化对压模的成型面造成的损坏时， PbO 被还原为沉积物 Pb ，而 Pb 粘附到上述成型面上或污染光学元件的表面。

而且，当不想进行着色时，需要排除构成着色剂的元素如 Cr 、 Cd 、 Cu 、 Fe 、 Co 、 V 等。

为了获得预定的光学常数，优选的是排除 F （氟）等。

下面将说明本发明光学玻璃的玻璃转变温度（ T_g ）、软化温度（ T_s ）、液相线温度（ LT ）和透射比性能。

从精密模压性的观点看，本发明玻璃的玻璃转变温度（ T_g ）优选为 $540^{\circ}C$ 或更低，更优选 $530^{\circ}C$ 或更低，更加优选 $500^{\circ}C$ 或更低。

相似地，从精密模压性的观点看，本发明玻璃的软化温度（ T_s ）优选为 $570^{\circ}C$ 或更低，更优选 $550^{\circ}C$ 或更低，更加优选 $540^{\circ}C$ 或更低。

为了成型熔融状态的玻璃而不使其失透，特别是为了实施热坯材成型，本发明玻璃的液相线温度（ LT ）优选为低于 $970^{\circ}C$ ，更优选 $950^{\circ}C$ 或更低，优选 $930^{\circ}C$ 或更低。

本发明的光学玻璃适合作为精密模压用玻璃，虽然它作为用于通过研磨和抛光制造光学元件的玻璃材料也是优异的。

由于上述玻璃组成，所以可以赋予高折射率和高色散性能，同时，使得更易于在液相线温度下达到 $2\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 或更高的粘度（在下文中称为“液相线粘度”）。当将液相线粘度调节至 $2\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 或更高时，可以在不使玻璃失透的温度范围下使熔融的玻璃流出，不使用任何切割刀片

就可以将重量等于精密模压坯材重量的熔融玻璃块分离，并在通过施加空气（气体）压力而使其飘浮的同时将该熔融玻璃块成型为坯材。上述液相线粘度优选为2 - 20 dPa·s。

而且，由于引入SiO₂，玻璃的稳定性提高，也获得了上述液相线粘度，因此可以极好地进行玻璃成型，特别是精密模压坯材的热成型。

光学玻璃I和光学玻璃II优选包括含选自Nb₂O₅、WO₃、TiO₂或Bi₂O₃中的至少一种组分作为必要组分的光学玻璃，例如含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物和Nb₂O₅的光学玻璃（此表述的意思是这些玻璃组分共存，下文同意），含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物和WO₃的光学玻璃，含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物、Nb₂O₅和TiO₂的光学玻璃，含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物、Nb₂O₅和Bi₂O₃的光学玻璃，含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物、Nb₂O₅、WO₃和TiO₂的光学玻璃，含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物、Nb₂O₅、WO₃和Bi₂O₃的光学玻璃，含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物、Nb₂O₅、WO₃、TiO₂和Bi₂O₃的光学玻璃，含P₂O₅、SiO₂、碱金属氧化物、Nb₂O₅、TiO₂和Bi₂O₃的光学玻璃和除了还含B₂O₃作为任选组分之外，与任何一个上述光学玻璃相同的光学玻璃。虽然后面将说明Nb₂O₅、WO₃、TiO₂和Bi₂O₃的作用，但这些组分在赋予玻璃高折射率和高色散性能方面都是优异的。

至少使用Li₂O作为碱金属氧化物就足够了。优选的是只使用Li₂O、组合使用Li₂O和Na₂O、组合使用Li₂O和K₂O或组合使用Li₂O、Na₂O和K₂O。与Na₂O和K₂O相比，当少量引入时，Li₂O用于降低玻璃转变温度和软化温度，因此使用Li₂O作为赋予玻璃优异精密模压性的必要组分。

[制造光学玻璃的方法]

下面将说明制造光学玻璃的方法。本发明提供的制造光学玻璃的方法是制造含P₂O₅和SiO₂作为玻璃组分的光学玻璃的方法，该方法包括加热并熔融含SiO₂的第一原材料，从而制造熔体，或者用所述的熔体制备碎玻璃料原材料，将含磷酸化合物的第二原材料、通过加热并熔融所述的第二原材料获得的熔体或用所述的第二原材料的熔体获得的碎玻璃料原材料与上述第一原材料熔体或用上述第一原材料的熔体获得的碎玻璃料原材料混合，熔融该混合物并熔融所述的光学玻璃。

当试图时一起加热并熔融二氧化硅原材料和磷酸化合物时，难以在实用水平的温度下熔融它们。当进一步升高加热温度以促进熔融时，铂坩埚被腐蚀，因此，不但降低坩埚的寿命，而且铂溶入玻璃中，

从而导致玻璃着色。而且，当为了防止破坏铂坩埚而在还原气氛中进行熔融时，赋予高折射的组分如 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 等被还原，从而使玻璃着色。为了克服上述问题，单独熔融 SiO_2 原材料和磷酸化合物，然后加热并熔融它们，从而制造用于作为成品的玻璃的均匀熔融玻璃。

5 在本发明中，将使用的玻璃原材料分类如下。

组1包括引入作为必要组分的 SiO_2 用的原材料，例子有 SiO_2 。

组2包括当与组1的原材料一起加热并熔融时，容易形成均匀玻璃的原材料。组2原材料的例子包括 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 Na_2CO_3 、 NaNO_3 、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 等。

10 组3包括当与组1的原材料混合时，容易降低熔融温度的原材料。然而，组3也包括不总是用于形成玻璃的原材料。组3包括 B_2O_3 、 H_3BO_3 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 Na_2CO_3 、 NaNO_3 、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 ZnO 等。

组4包括也包括在组2和组3内的原材料。

15 组5包括用于引入作为玻璃组分的 P_2O_5 的原材料，是磷酸化合物。来自组5的原材料与组1中包括的原材料在形成均匀的玻璃中有困难，当混合这两组的原材料时，发现熔融温度不下降。组5包括 H_3PO_4 、 BPO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 LiPO_3 、 NaPO_3 、 Na_3PO_4 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 KPO_3 、 $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 等。

20 除了这些之外，还有包括在组2但不包括在组3中的原材料（如 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 等，组6）和包括在组3但不包括在组2中的原材料（如 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 、 ZnO 等，组7）。

25 在本发明中的第一种方法中，在加热下熔融组1和组4的原材料，从而制备熔体。然后，将组5中包括的原材料加入到上述熔体中，从而制备含 SiO_2 和 P_2O_5 的熔融玻璃，将该熔融玻璃成型并冷却，从而获得光学玻璃。

30 在第二种方法中，在加热下熔融组1和组4的原材料，从而制备熔融玻璃，将该熔融玻璃冷却，从而制备碎玻璃料原材料。然后，在加热下熔融上述碎玻璃料原材料和组5中包括的原材料，从而制备含 SiO_2 和 P_2O_5 的熔融玻璃，将该熔融玻璃成型并冷却，从而获得光学玻璃。

在第三种方法中，在加热下熔融组1和组4的原材料，从而制备熔融玻璃，将该熔融玻璃冷却，从而制备碎玻璃料原材料。然后，在加

热下熔融组5中包括的原材料，从而制备熔融玻璃，将该熔融玻璃冷却，从而制备碎玻璃料原材料。在加热下熔融含上述2种碎玻璃料原材料的原材料，从而制备含 SiO_2 和 P_2O_5 的熔融玻璃，成型并冷却该熔融玻璃，从而获得光学玻璃。

5 在第四种方法中，在加热下熔融组5中包括的原材料，从而制备熔融玻璃，将该熔融玻璃冷却，从而制备碎玻璃料原材料。将该碎玻璃料原材料加入到通过加热并熔融组1和组4的原材料而制备的熔体中，在加热下熔融该混合物，从而制备含 SiO_2 和 P_2O_5 的熔融玻璃，成型并冷却该熔融玻璃，从而获得光学玻璃。

10 在第五种方法中，在加热下熔融组1和组4的原材料，从而制备熔体。在加热下熔融组5中包括的原材料，从而制备熔体。将上述熔体与此熔体混合并加热，从而制备含 SiO_2 和 P_2O_5 的熔融玻璃，将该熔融玻璃成型并冷却，从而获得光学玻璃。

15 当在加热下熔融组1和组4的原材料时，可以加入组6或组7的原材料。而且，当在加热下熔融组5的原材料时，可以组合组2、3或4的原材料。

20 上述方法优选应用于其中碱金属氧化物总量和 B_2O_3 量的总和低于20重量%的玻璃，更优选应用于上述总和低于17重量%的玻璃，更加优选应用于上述总和低于15重量%的玻璃。单独或组合使用 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 作为碱金属氧化物。在这种玻璃中，用于提高玻璃可熔性的组分如碱金属氧化物、 B_2O_3 等的量小，因此在实用水平的加热温度下难以完全熔融 SiO_2 原材料，当试图获得均匀的光学玻璃时，由于上述问题，导致玻璃的质量极大下降。然而，当采用上述方法时，可以制造高质量的光学玻璃。

25 而且，上述方法适合于制造含 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 和 Bi_2O_3 的总量为25-45 mol%的玻璃。为了保持玻璃的稳定性，作为形成玻璃网络结构之组分的 P_2O_5 的量有下限，当 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 和 Bi_2O_3 的用量比升高时，用于提高玻璃可熔性的碱金属氧化物、 B_2O_3 等的量降低。因此，可溶性降低。然而，在这种玻璃中，通过上述方法引入 SiO_2 ，因此可以制造高
30 质量的光学玻璃。

而且，上述方法适合于制造阿贝数(vd)为30或更低的玻璃。为了赋予玻璃上述大的色散性能，需要提高赋予高色散性能之组分如

Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 等的量。而且，为了保持玻璃的稳定性， P_2O_5 的量有下限，因此用于提高玻璃可熔性的碱金属氧化物、 B_2O_3 等的量降低。根据上述方法，即使玻璃具有30或更低的阿贝数（ v_d ）、含 P_2O_5 和 SiO_2 并具有低的可溶性，也可以制造高质量的光学玻璃。

5 上述方法也适合于制造折射率（ n_d ）为1.70或更高，优选1.82或更高的玻璃。赋予玻璃高色散性能的组分如 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 等也是赋予玻璃高折射率的组分，因此像高色散玻璃一样，玻璃的可溶性易于降低。然而，根据上述方法，即使玻璃具有1.70或更高的折射率（ n_d ）、含 P_2O_5 和 SiO_2 并且具有低的可溶性，也可以制造高质量的光学玻璃。

10 而且，上述方法适合于制造含0.5 mol%或更多 SiO_2 的玻璃。当与磷酸化合物相容性差的 SiO_2 的含量达0.5 mol%或更多时，玻璃的可溶性极大下降。然而，根据上述方法，可以制造均匀且高质量的光学玻璃。在上述方法中，为了获得具有高折射率和高色散性能均匀玻璃，15 优选的是将 SiO_2 的含量限制为4 mol%或更少。引入约0.5 - 4 mol%的 SiO_2 对于提高玻璃的稳定性、液相线粘度和着色度是更有效的。

而且，上述方法适合于制造本发明的光学玻璃。

在上述玻璃制造方法中，根据需要，已知的熔融方法可适用于没有具体指出的方面。

20 [精密模压坯材]

下面将说明本发明的精密模压坯材（在下文中称为“坯材”）。坯材指的是在精密模压前预成型以具有适合于精密模压的形状的玻璃成型材料，它具有的重量等于精密模压产品的重量，并具有无缺陷如划痕等的光滑表面。在精密模压中，坯材的表面极可能直接形成光学元件的光学功能表面，并且不仅需要具有高的内在产品质量，而且25 需要具有高的表面质量。

（坯材I）

本发明的第一种坯材（在下文中称为“坯材I”）是由上述本发明玻璃形成的。因此，坯材I具有本发明玻璃具有的各种性能。

30 坯材I优选是这种坯材，即通过使熔融状态的上述玻璃固化的方式形成其整个表面。而且，优选地，该坯材的整个表面是由自由表面形成的。自由表面指的是这种表面，即熔融状态的玻璃在被冷却的过程

中没有与任何固体接触而形成的表面，因此没有将上述固体的表面转移到玻璃的表面上。因为每个这样坯材的整个表面都是光滑的，而且也没有任何细微的抛光痕迹，所以可以通过精密模压极高生产率地制造每个具有优异表面的光学元件。

5 (坯材II)

本发明的第二种坯材（在下文中，称为“坯材II”）是这样一种坯材，该坯材是由含 P_2O_5 、 SiO_2 和碱金属氧化物作为必要组分的光学玻璃形成的， SiO_2 含量为0.5 - 4 mol%，折射率（nd）为1.80或更高，阿贝数（vd）为30或者更低，并且其整个表面是通过使熔融状态的上述玻璃固化的方式形成的。

10 (坯材III)

本发明的第三种坯材（在下文中，称为“坯材III”）是这样一种坯材，该坯材是由含 P_2O_5 、 SiO_2 和碱金属氧化物作为必要组分的光学玻璃形成的， SiO_2 含量为0.5 - 4 mol%，折射率（nd）为1.80或更高，阿贝数（vd）为30或更低，并且其整个表面是由自由表面形成的。

在坯材II和III中，通过引入 P_2O_5 、 SiO_2 和碱金属氧化物产生的作用和限制 SiO_2 含量的原因与对本发明玻璃说明的一样。由于这些组分的作用和效果，能够提供具有上述整个表面且没有失透和纹影的均匀、高质量的坯材。而且，该坯材具有上面说明的表面，因此能够极高生产率地制造由均具有优异表面并具有高色散性能的玻璃形成的光学元件。

(坯材II和III的共同点)

下面将说明坯材II和III的共同点。优选地，这些坯材是由 Nb_2O_5 、 WO_3 、 TiO_2 和 Bi_2O_3 的总含量为25 - 45 mol%，折射率（nd）为1.80或更高、优选1.82或更高、更加优选1.84或更高的玻璃形成的。

而且，优选地，含 B_2O_3 作为任选组分，且碱金属氧化物的总量和 B_2O_3 量的总和低于20重量%，更优选低于17重量%，更加优选15重量%。

而且，理想地，上述碱金属氧化物包括 Li_2O ，并优选（1） Li_2O ，（2） Li_2O 和 Na_2O 的组合和（3） Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的组合中的一种。上述玻璃还可以含 BaO 、 ZnO 等。 Li_2O 的含量优选为2重量%或更多。

出于与本发明玻璃相同的原因，理想的是引入大于0 mol%的 WO_3 。

优选地，将各组分的含量和组分的总含量调节至对上述本发明玻

璃说明的范围，优选地，将澄清剂及其量和要排除的组分也按对上述本发明玻璃说明的设定。

本发明的坯材特别优选的是包含于坯材I和坯材II的坯材、包含于坯材I和坯材III的坯材以及包含于所有坯材I - III的坯材中的任意一种。

(坯材I - III的共同点)

下面将说明坯材I - III的共同点。在以下部分中，将坯材I - III称为“坯材”。

考虑到在精密模压中使坯材尽可能各向同性扩张的事实，以及透镜的形状具有旋转对称轴的事实，坯材的形状优选为球形形状或具有一个旋转对称轴的形状，这种透镜在作为精密模压产品主要应用的光学元件之中是尤其高度需要的。具有一个旋转轴的形状优选如下。

在包括上述对称轴的横截面中，要考虑连接坯材轮廓线上的点和坯材重心的直线以及在轮廓线上上述点处与该轮廓线相切的切线。而且，优选的是这样一种形状，其中由上述直线和切线形成的角度 θ 变化如下。即，在旋转对称轴和轮廓线的交点处 θ 为 90° ，随着轮廓线上的点从交叉点开始移动， θ 单调增加，然后逐渐单调下降，并在达到 90° 之后再单调下降。然后， θ 逐渐单调增加并在旋转对称轴和轮廓线的另一交叉点处回到 90° 。在这种情况下，由于坯材是旋转体，所以 θ 表现得与上面相同，并在开始点的交叉点处又逐渐达到 90° 。当将 θ 作为上述 θ 的补角时， θ 表现为单调增加和单调下降互换。

当坯材具有上述形状时，在精密模压的过程中，在坯材与压模之间截留环境气体，可以降低造成有缺陷模塑的夹气危险。为了进一步降低上述夹气的危险，可以这样成型坯材，即坯材表面的曲率大于压模成型面的曲率。

坯材优选具有40毫克 - 10克的重量。当坯材具有上述范围的重量时，可以将熔融玻璃块成型为坯材，同时通过向该玻璃块施加空气(气体)压力而使该玻璃块飘浮。因此，可以高效地制造这样的坯材，其每个的整个表面都是通过固化熔融状态玻璃的方式形成的表面或其整个表面是自由表面。下面将说明取决于形状的优选重量范围。当坯材为球形时，坯材的重量优选为40 - 700毫克，更优选100 - 400毫克。当坯材具有一个旋转对称轴时，坯材的重量优选为300毫克 - 10克。

而且，基于预定重量的重量精确度理想地为 $\pm 2\%$ 或更小，更理想地为 $\pm 1\%$ 或更小，更加理想地为 $\pm 0.8\%$ 或更小。

用于成型坯材的玻璃的折射率(nd)、阿贝数(vd)、玻璃转变温度(T_g)、软化温度(T_s)和透射比性能可以按对本发明玻璃说明的设置。

[制造精密模压坯材的方法]

下面将说明制造精密模压坯材的方法。

本发明提供的制造坯材的第一种方法(在下文中，称为“坯材制造方法I”)包括将具有预定重量的熔融玻璃块与熔融状态的光学玻璃分离，在该熔融玻璃块冷却为固体前，将上述熔融玻璃块成型为重量等于上述重量的坯材，其中该光学玻璃是通过本发明中上述制造光学玻璃的方法制造的。

制造坯材的第二方法(在下文中，称为“坯材制造方法II”)包括将具有预定重量的熔融玻璃块与熔融状态的玻璃分离，在该熔融玻璃块冷却为固体前，将上述熔融玻璃块成型为重量等于上述重量的上述坯材I-III中的任意一种。

在上述坯材制造方法I和II中，优选地，将上述熔融玻璃块成型为坯材，同时通过向该熔融玻璃块施加空气(气体)压力而使该熔融玻璃块飘浮。

将具有预定重量的熔融玻璃块与熔融状态玻璃分离的方法的例子包括以下方法。第一种方法是这样一种方法，其中使以恒定流速流出流出管路的熔融玻璃流滴下。在此方法中，当施加在玻璃上的重量达到大于使熔融玻璃停留在上述管路前端上的力时，具有预定重量的玻璃滴从管路的前端落下。流动的玻璃以恒定的周期逐滴落下，从而一个一个地供给具有预定重量的熔融玻璃块。而且，在此方法中，可以向在流出管路前端出现的熔融玻璃施加恒定的下向空气(气体)压力。在这种情况下，可以使重量比不施加空气(气体)压力而获得的玻璃滴重量小的玻璃滴落下。

第二种方法是这样一种方法，其中支承以恒定流速流出流出管路的熔融玻璃流的前端，在熔融玻璃流前端与熔融玻璃流管侧部分之间由于表面张力形成狭窄的部分，按照预定定时除去上述支承，从而将由玻璃形成的熔融玻璃块由狭窄部分至前端侧分离出来。在此方法

中，可以分离重量比第一种方法中重量大的熔融玻璃块。

如上所述，通过使不使用任何切割刀片分离的玻璃块漂浮而成型的坯材具有无切割痕迹的光滑表面，适合作为精密模压坯材。

坯材的表面可以具有脱模膜，该膜用于在精密模压的过程中提高坯材表面与压模成型面之间的润滑性，并提高精密模压后的脱模性能。上述脱模膜的例子包括含碳膜如碳沉积膜和通过CVD形成的碳膜。优选地，在与压模接触的坯材的那个表面上或坯材的整个表面上形成脱模膜。

[光学元件]

下面，将说明本发明的光学元件。

本发明的第一种光学元件（在下文中，称为“光学元件I”）是一种精密模压产品，特征是由上述玻璃I和II中的任何一种形成的。

本发明的第二种光学元件（在下文中，称为“光学元件II”）是一种通过精密模压坯材I - III或通过坯材制造方法I或II制造的坯材中的任何一种获得的光学元件。

上述光学元件包括，例如，各种透镜如非球面透镜、球面透镜、微透镜等、透镜阵列、衍射光栅、带有衍射光栅的透镜、棱镜、在其表面上赋予透镜功能的棱镜、滤光器等，尽管光学元件不限于这些。各种透镜的形状包括双凸透镜、双凹透镜、平凸透镜、平凹透镜、凸弯月形透镜、凹弯月形透镜、柱面透镜等的形状，从功能方面看，光学元件包括摄像系统用透镜、光学摄像透镜、准直透镜、光通信透镜等。然而，光学元件不限于这些。

可以在上述各种光学元件的表面上形成光学多层膜如减反射膜、部分反射膜、反射膜、波长相关反射膜、波长相关光吸收膜等。

[制造光学元件的方法]

下面将说明本发明提供的制造光学元件的方法。

第一种制造光学元件的方法（在下文中，称为“光学元件制造方法I”）包括加热并精密模压精密模压坯材，从而制造由光学玻璃I和II中任何一种形成的光学元件。

第二种制造光学元件的方法（在下文中，称为“光学元件制造方法II”）包括加热并精密模压坯材I - III或坯材制造方法I制造的坯材中任何一种的步骤。

光学元件制造方法I和II中的每一种都可以使用将坯材引入压模中，并一起加热坯材和压模的方法（在下文中，称为“方法A”）和将加热的坯材引入到压模中，并精密模压坯材的方法（在下文中，称为“方法B”）中的任何一种。

5 实施例

在下文中，将参考实施例进一步详细说明本发明，虽然本发明并不受这些实施例的限制。

实施例1-13

（1）称量用于获得具有表1-3中所示组成的玻璃的原材料，从而
10 制备含二氧化硅原材料的原材料混合物和含磷酸化合物的原材料混合物。与二氧化硅原材料混合的原材料（在下文中称为“原材料1”）是 H_3BO_3 、 K_2CO_3 和 $BaCO_3$ ，并且该含二氧化硅原材料的原材料混合物将作为玻璃组分的 SiO_2 、 B_2O_3 、 K_2O 和 BaO 引入到玻璃中。另一方面，通过混合
15 $Zn(PO_3)_2$ 、 $LiPO_3$ 、 $NaPO_3$ 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Bi_2O_3 制备含磷酸化合物的原材料（在下文中称为“原材料2”）。

将原材料1放入铂坩锅中，在电炉中加热，在 $1,050-1,200^\circ C$ 下，在大气中熔融并搅拌10-60分钟，从而产生熔体。然后，将原材料2加入到上述熔体中，在 $1,050-1,150^\circ C$ 下、在大气中，加热、熔融、澄清并搅拌得到的混合物1.5-2.5小时，从而产生均匀的熔融玻璃。可
20 以将石英坩锅用于熔融上述玻璃。

然后，将上述熔融玻璃浇注到由碳制成的 $40\times 70\times 15$ 毫米模具中，并逐渐冷却至玻璃转变温度，此后，立即将玻璃放在退火炉中，在转变温度左右的温度下退火1小时，并在退火炉中逐渐冷却至室温，从而产生光学玻璃。这样获得了实施例1-13中的光学玻璃。当通过显微镜
25 目视放大并观察每个这样获得的玻璃时，既没有观察到晶体析出，也没有观察到未熔融的原材料。

表1-3说明了折射率（nd）、阿贝数（vd）、玻璃转变温度（Tg）、软化温度（Ts）、液相线温度（LT）、液相线粘度、 λ_{80} 、 λ_{70} 、 λ_5 和比重，以及获得的玻璃的组成。按以下方法进行性能测量。

30 （a）折射率（nd）和阿贝数（vd）

测量以 $-30^\circ C$ /小时的降温速率逐渐冷却获得的光学玻璃。

（b）玻璃转变温度（Tg）和软化温度（Ts）

在 4℃/分钟的升温速率下，用 Rigaku Corporation 提供的热力学分析装置测量。

(c) 液相线温度 (L. T.)

5 将50克玻璃样品放在铂坩锅中，在约1,100 - 1,200℃下熔融约15 - 60分钟。然后，使一个玻璃样品保持在880℃下，另一个保持在890℃下，还有一个保持在900℃下，再一个保持在910℃下各2小时，冷却这些玻璃样品，并通过显微镜观察存不存在晶体析出。将观察不到晶体的最低温度作为液相线温度 (L. T.)。

(d) 液相线粘度

10 基于“JIS Z 8803-1991 ‘测量液体粘度的方法’ 8. 单一圆筒形旋转粘度计测量粘度”按旋转圆筒法，测量玻璃在液相线温度处的粘度。

(e) 比重

通过阿基米德法测量。

表1

		实施例									
		1		2		3		4		5	
		mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
组 成	P ₂ O ₅	24.0	24.1	24.0	24.1	23.0	23.2	23.0	23.4	23.0	23.6
	B ₂ O ₃	5.0	2.5	4.0	2.0	6.0	3.0	5.0	2.5	6.0	3.0
	SiO ₂	1.0	0.4	2.0	0.8	1.0	0.4	2.0	0.9	1.0	0.4
	Li ₂ O	21.0	4.4	21.0	4.4	21.0	4.5	21.0	4.5	21.0	4.5
	Na ₂ O	12.0	5.3	12.0	5.3	12.0	5.3	12.0	5.3	12.0	5.4
	K ₂ O	2.0	1.3	2.0	1.3	2.0	1.3	2.0	1.4	2.0	1.4
	BaO	1.0	1.1	1.0	1.1	1.0	1.1	1.5	1.6	1.5	1.7
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.6
	TiO ₂	5.5	3.1	5.5	3.1	5.5	3.1	6.0	3.4	6.0	3.5
	Nb ₂ O ₅	19.0	35.7	19.0	35.7	19.0	35.9	18.5	35.3	19.0	36.5
	Bi ₂ O ₃	4.0	13.2	4.0	13.2	4.0	13.2	4.0	13.4	4.0	13.5
	WO ₃	5.5	9.0	5.5	9.0	5.5	9.1	5.0	8.3	3.5	5.9
	总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Li ₂ O/ (Li ₂ O+ Na ₂ O+ K ₂ O) [摩尔比]	0.600		0.600		0.600		0.600		0.600	
性 能	Tg [°C]	457		460		456		458		460	
	Ts [°C]	509		511		504		509		508	
	LT [°C]	890		890		890		890		910	
	LT 粘度 [dPa·s]	5		5		4		4		3	
	比重	3.81		3.81		3.82		3.81		3.78	
	Nd	1.85101		1.85117		1.85385		1.85003		1.84974	
	v d	22.9		22.9		22.8		23.0		23.1	
	λ 5 [nm]	379		379		379		380		379	
	λ 70 [nm]	435		439		442		469		460	
	λ 80 [nm]	520		532		531		564		545	

表2

		实施例									
		6		7		8		9		10	
		mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
组 成	P ₂ O ₅	23.0	23.5	23.0	23.3	23.0	23.6	23.0	23.2	23.0	23.2
	B ₂ O ₃	6.0	3.0	5.0	2.5	5.0	2.5	5.0	2.5	5.0	2.5
	SiO ₂	1.0	0.4	2.0	0.9	2.0	0.9	2.0	0.9	2.0	0.9
	Li ₂ O	21.0	4.5	21.0	4.5	22.0	4.8	21.0	4.5	21.5	4.6
	Na ₂ O	12.0	5.4	12.0	5.3	12.0	5.4	12.0	5.3	11.5	5.1
	K ₂ O	2.0	1.4	2.0	1.3	2.0	1.4	2.0	1.3	2.0	1.3
	BaO	1.0	1.1	1.5	1.6	0.5	0.6	1.0	1.1	1.5	1.6
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.3	0.0	0.0
	TiO ₂	6.5	3.7	5.5	3.1	6.0	3.5	5.0	2.8	5.0	2.8
	Nb ₂ O ₅	18.0	34.4	18.5	35.1	18.5	35.6	18.5	35.0	18.5	34.9
	Bi ₂ O ₃	4.0	13.4	4.0	13.3	4.0	13.5	4.0	13.3	4.0	13.2
	WO ₃	5.5	9.2	5.5	9.1	5.0	8.4	6.0	9.9	6.0	9.9
	总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Li ₂ O/ (Li ₂ O+ Na ₂ O+ K ₂ O) [摩尔比]	0.600		0.600		0.611		0.600		0.614	
性 能	Tg [°C]	463		460		457		455		461	
	Ts [°C]	514		510		514		504		512	
	LT [°C]	890		890		890		900		890	
	LT 粘度 [dPa·s]	5		4		4		4		4	
	比重	3.81		3.82		3.78		3.83		3.83	
	Nd	1.85013		1.84933		1.84865		1.84865		1.84940	
	ν d	22.9		23.1		23.0		23.1		23.1	
	λ 5 [nm]	381		380		379		379		378	
	λ 70 [nm]	460		467		448		444		432	
	λ 80 [nm]	549		530		540		535		531	

表3

		实施例					
		11		12		13	
		mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
组 成	P ₂ O ₅	23.0	23.4	23.0	23.3	23.0	23.4
	B ₂ O ₃	7.0	3.5	6.0	3.0	6.0	3.0
	SiO ₂	1.0	0.4	1.0	0.4	1.0	0.4
	Li ₂ O	22.0	4.7	21.0	4.5	21.0	4.5
	Na ₂ O	11.0	4.9	12.0	5.3	12.0	5.3
	K ₂ O	2.0	1.3	2.0	1.3	2.0	1.4
	BaO	0.0	0.0	2.0	2.2	1.5	1.6
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TiO ₂	5.5	3.1	5.5	3.1	6.0	3.4
	Nb ₂ O ₅	19.0	36.2	19.0	36.1	18.5	35.2
	Bi ₂ O ₃	4.0	13.3	4.0	13.3	4.0	13.4
	WO ₃	5.5	9.1	4.5	7.4	5.0	8.3
	总计	100	100	100	100	100	100
	Li ₂ O/ (Li ₂ O+ Na ₂ O+ K ₂ O) [摩尔比]	0.629		0.600		0.600	
性 能	Tg [°C]	454		456		451	
	Ts [°C]	503		506		498	
	LT [°C]	900		900		890	
	LT 粘度 [dPa·s]	4		4		4	
	比重	3.78		3.80		3.80	
	Nd	1.85337		1.84995		1.84992	
	ν d	22.8		23.1		23.0	
	λ 5 [nm]	379		378		378	
	λ 70 [nm]	444		438		438	
	λ 80 [nm]	538		521		522	

(2) 然后, 使澄清并均化的上述熔融玻璃以恒定的速率从铂合金制成的管路中流出, 其中管路的温度调节至能够使玻璃流出而没有任何失透的温度范围, 通过滴下法或下降分离法分离具有目标坯材重量的熔融玻璃块, 用在其底部设有喷气口的接收用模具接收, 并形成

5 精密模压坯材, 同时通过从喷气口喷射气体而使该玻璃块漂浮并旋

转。调节并设定分离熔融玻璃的间隔以获得直径为2 - 30毫米的球形坯材。这样获得的坯材具有与设定值精确一致的重量，所有坯材都具有光滑的表面。这种坯材的形状不限于球形，可以将该玻璃块成型为low-profile球形等的形状。

5 (3)用图1所示的压力机精密模压这样获得的坯材，从而产生非球面透镜。具体地说，将坯材4放在构成压模的下模部件2与上模部件1之间，将氮气气氛引入石英管11中，将加热器12通电，从而加热石英管11的内部。将压模内部的温度设定为该玻璃显示 $10^8 - 10^{10}$ dPa·s粘度的温度，在保持此温度的同时，使压杆13向下移动以压制上模部件10 1，因此压制在压模中设置的坯材4。将压制用压力调节为8 MPa，压制用时间周期调节为30秒。压制后，除去压制用压力，在通过模压获得的玻璃模制产品与下模部件2和上模部件1接触的状态下，逐渐将该玻璃模制产品冷却至上述玻璃具有 10^{12} dPa·s或更大粘度的温度。然后，将该玻璃模制产品迅速冷却至室温，将其从压模中取出，从而产生非球面透镜。以上述方式获得的非球面透镜是具有明显高的表面精15 度的透镜。使用由SiC形成并具有配备含碳脱模膜的成型面的压模作为上述压模。在图1中，数字3指的是套筒模具部件，数字9指的是支承杆，数字10指的是支承平台，数字14指的是热电偶。

通过精密模压获得的非球面透镜物均可以根据需要配有减反射膜。

20 根据另一方法精密模压类似的坯材。在此方法中，在使坯材漂浮的同时，将坯材预热至构成该坯材的玻璃具有 10^8 dPa·s粘度的温度。独自地，将由SiC形成、具有配有含碳膜的成型面、并具有上模型部件、下模型部件和套筒部件的压模加热至上述玻璃显示 $10^9 - 10^{12}$ dPa·s粘度的温度，将预热的坯材引入压模中，进行精密模压。将压制用压力25 设定为10 MPa。当压制开始时，开始冷却压模，持续冷却直至模制玻璃具有 10^{12} dPa·s或更高的粘度，将模制产品从模具中取出，从而产生非球面透镜。以上述方式获得的非球面透镜是具有明显高的表面精度的透镜。

通过精密模压获得的非球面透镜可以根据需要配以减反射膜。

30 在上述方式中，非常高生产率且非常精确地制造由玻璃形成的高质量光学元件。

对比例1和2

准备原材料以获得具有表4所示组成的玻璃，按以下方法制造光学玻璃。

混合原材料1和原材料2，试图在与实施例1-13中相同的条件下熔融各混合物。然而，在对比例1和2中，混合物没有均化，没有获得光学玻璃。

表4

		对比例			
		1		2	
		mol%	wt%	mol%	wt%
组成	P ₂ O ₅	24.0	24.1	24.0	24.1
	B ₂ O ₃	5.0	2.5	4.0	2.0
	SiO ₂	1.0	0.4	2.0	0.8
	Li ₂ O	21.0	4.4	21.0	4.4
	Na ₂ O	12.0	5.3	12.0	5.3
	K ₂ O	2.0	1.3	2.0	1.3
	BaO	1.0	1.1	1.0	1.1
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0
	TiO ₂	5.5	3.1	5.5	3.1
	Nb ₂ O ₅	19.0	35.7	19.0	35.7
	Bi ₂ O ₃	4.0	13.2	4.0	13.2
	WO ₃	5.5	9.0	5.5	9.0
	总计	100	100	100	100
	Li ₂ O/ (Li ₂ O+ Na ₂ O+ K ₂ O) [摩尔比]	0.600		0.600	
性能	Tg [°C]	未均化		未均化	
	Ts [°C]				
	LT [°C]				
	LT 粘度 [dPa·s]				
	比重				
	Nd				
	v _d				
	λ ₅ [nm]				
	λ ₇₀ [nm]				
	λ ₈₀ [nm]				

产业应用性

本发明的光学玻璃是一种具有非常有用光学性能如高折射率和高色散性能的含磷酸盐光学玻璃，具有高的稳定性，同时保持精密模压性。本发明提供的由上述光学玻璃形成的光学元件例如可用作各种透

5 镜如非球面透镜、球面透镜、微透镜等、透镜阵列、衍射光栅、带有衍射光栅的透镜、在其表面上带有透镜功能的棱镜、滤光器等。

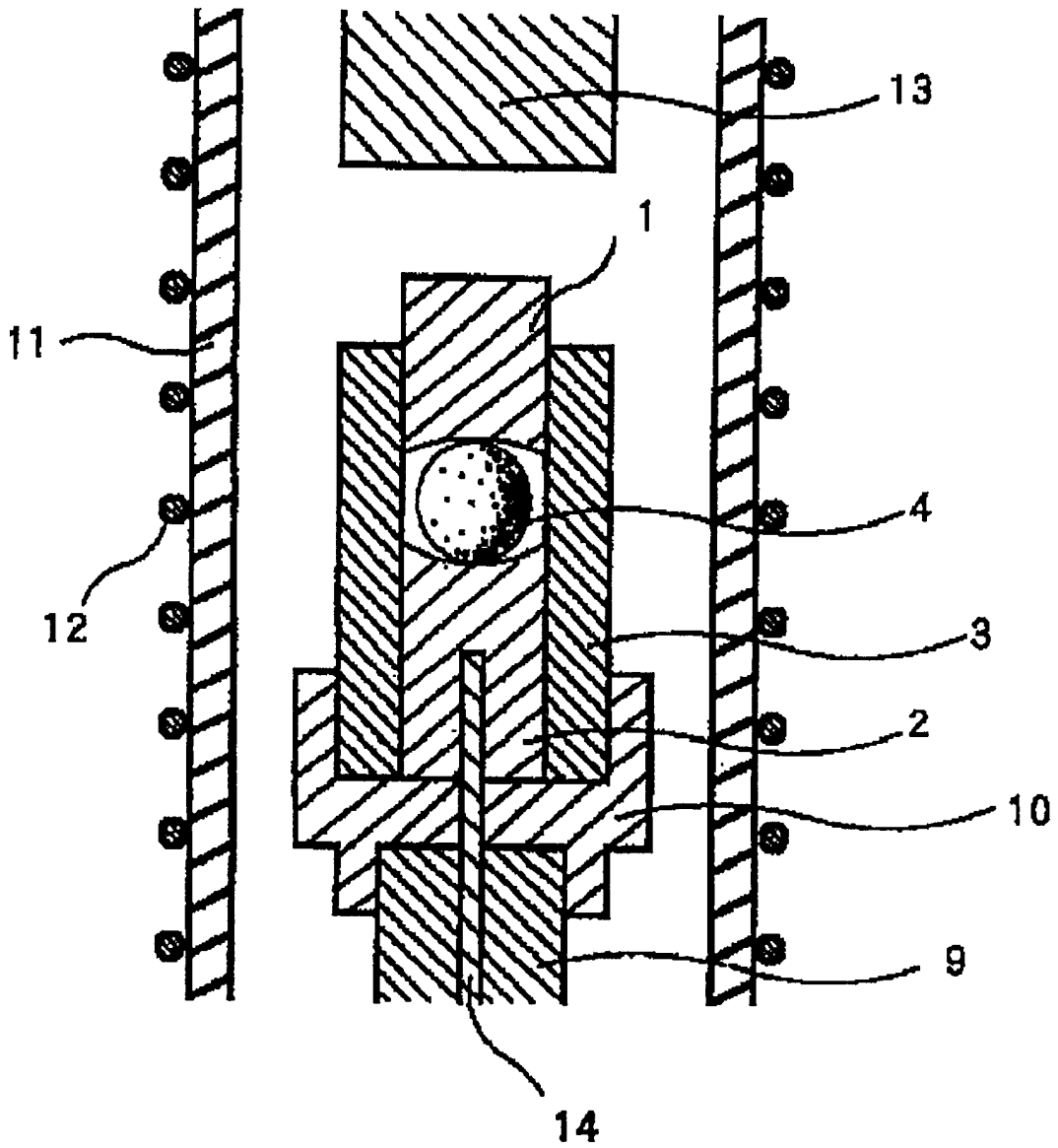


图 1