

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037679**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.29

(51) Int. Cl. **C03C 4/00** (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01)

(21) Номер заявки
201990297

(22) Дата подачи заявки
2017.07.18

(54) **ЛИСТ СТЕКЛА, ПРИБЛИЖАЮЩИЙСЯ ПО СВОИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ К НЕЙТРАЛЬНОМУ НЕЗАВИСИМО ОТ ТОЛЩИНЫ**

(31) **16180344.0**

(56) **US-A1-2008085827**
US-A1-2014154440
US-A-5030593
DE-U1-29819347

(32) **2016.07.20**

(33) **EP**

(43) **2019.06.28**

(86) **PCT/EP2017/068137**

(87) **WO 2018/015392 2018.01.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)

(72) Изобретатель:
Ламбрихт Томас, Догимон Одри (BE)

(74) Представитель:
Квашин В.П. (RU)

(57) Изобретение относится к листовому стеклу, композиция которого содержит суммарную массовую долю железа в процентах, выраженную как Fe_2O_3 и равную 0,002-0,03% в пересчете на общий вес стекла, и характеризуется следующим: $N^*_s \leq 0,05$; N^*_s определяется как $N^*_s = \sqrt{(a^*_s - a^*_0)^2 + (b^*_s - b^*_0)^2}$, a^*_s и b^*_s измерен для листа толщиной 5 мм при пропускании освещения D65, 10°, SCI; a^*_0 и b^*_0 рассчитаны для листа толщиной 0 мм при пропускании освещения D65, 10°, SCI. Такой лист стекла позволяет получить указанный лист с такой цветопередачей, которая остается по сути одинаковой при любом пути просмотра, доступном смотрящему на объект, частью которого является указанный лист стекла (если смотреть сквозь его основные поверхности или сквозь края, или сквозь зону с рассеивающим покрытием).

B1**037679****037679****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к листу стекла с высоким светопропусканием, состав которого позволяет приблизиться к нейтральным характеристикам (или, по меньшей мере, сохранять постоянный цвет) при любой толщине указанного листа стекла.

Данное изобретение особенно применимо благодаря его внешнему виду и высокому светопропусканию в качестве строительного стекла или интерьерного стекла, или в качестве автомобильного стекла, или также в качестве пкровного стекла для электронных устройств/отображающих экранов.

Описание предшествующего уровня техники

В данной области техники "ультра-белые" или "сверхпрозрачные" стекла известны уже много лет в области солнечной энергетики или строительства вследствие их высоких светопропускания и/или энергопроницаемости. Данные стекла содержат малое количество железа и, следовательно, их также часто называют "стеклами с низким содержанием железа".

Железо в стекле находится в форме ионов трехвалентного железа Fe^{3+} и ионов двухвалентного железа Fe^{2+} . Присутствие ионов трехвалентного железа придает стеклу небольшое поглощение видимого света с короткой длиной волны и более высокое поглощение в ближней ультрафиолетовой области (полоса поглощения с центром при 380 нм), тогда как присутствие ионов двухвалентного железа (иногда в виде оксида FeO) обеспечивает сильное поглощение в ближней инфракрасной области (полоса поглощения с центром при 1050 нм). Ионы трехвалентного железа придают светло-желтую окраску, тогда как ионы двухвалентного железа придают характерный сине-зеленый цвет. Таким образом, повышение суммарного содержания железа (в обеих формах) усиливает поглощение в видимой области в ущерб светопропусканию.

Стекла с низким содержанием железа обычно характеризуются суммарной массовой долей железа менее 0,04% или даже 0,02%, в пересчете на Fe_2O_3 , и обычно считаются практически бесцветными. Тем не менее, известно, что даже если такие стекла в форме листа при не слишком большой толщине могут считаться бесцветными, если смотреть сквозь их основные поверхности (обычно соответствует пути просмотра ~4 мм), они значительно более окрашены при увеличении пути просмотра (например, при увеличении толщины листа, или если смотреть сквозь края).

При рассмотрении листов классического солнцезащитного стекла с низким содержанием железа, например, стекла Sunmax® от компании AGC Glass Europe, можно наблюдать, что:

- a) если смотреть сквозь их основные поверхности, то оно бесцветно для невооруженного глаза при толщине 4 мм;
- b) если смотреть сквозь края листа толщиной 4 мм, то оно имеет зеленовато-желтоватый оттенок;
- c) если смотреть сквозь их основные поверхности, то оно имеет видимый зеленовато-желтоватый оттенок, например, при очень большой толщине (т.е. 30 мм).

Такое окрашивание листов стекла с низким содержанием железа при увеличении пути просмотра внутри листа является нежелательным при некоторых применениях в основном по причинам внешнего вида. Одним из таких применений является использование листа стекла с низким содержанием железа в качестве пкровного стекла для отображающего устройства, при этом лист стекла расположен так, что (i) его края находятся в прямой видимости наблюдателя и/или (ii) на нем есть ободок из белой эмали вокруг экрана, над которым этот лист расположен. В каждой из конфигураций (i) (смотря сквозь края) и (ii) (смотря сквозь эмалевый ободок, рассеивающий свет) путь просмотра для обозревателя значительно увеличивается по сравнению с путем просмотра, перпендикулярным основным поверхностям листа. В качестве примера для пкровного стекла толщиной 0,7 мм путь просмотра сквозь зону с рассеивающей белой эмалью повышается (иногда значительно, в зависимости от положения смотрящего), что приводит к нежелательному окрашиванию, видимому в этой зоне. Это явление рассеивания продемонстрировано на фиг. 1 (не в масштабе, только для иллюстрации).

В последние годы было разработано несколько решений, направленных на получение "бесцветного" листа стекла с низким содержанием железа.

Одним из таких решений является дополнительное снижение суммарного содержания железа в композиции листа стекла. Тем не менее, данное решение существенно увеличивает конечную стоимость стекла, поскольку для обеспечения очень низкого содержания железа требуются дорогостоящие очень чистые исходные материалы и/или, кроме того, их очистка. Более того, оно ограничено минимальным уровнем железа в целях обработки (износ печи сильно ускорен, проблемы качества, снижение выхода, более высокий расход в связи с производством с низким содержанием железа).

Помимо этого, было предложено также избегать нежелательного зеленого/желтого оттенка листа стекла с низким содержанием железа с увеличенным путем просмотра (сквозь края листов или увеличенную толщину) путем получения более приятного цвета (например, лазурного/синего оттенка), который преобладает над исходным зеленым/желтым цветом при заданной толщине листа. Это решение, однако, не избавляет от окрашивания листа стекла с низким содержанием железа при увеличенном пути просмотра (увеличенной толщине), даже в том случае, если окрашивание более приемлемо с эстетической точки зрения.

Также важно отметить одну дополнительную проблему, возникающую при увеличении пути просмотра, которая связана с тем, что иногда наряду с повышением интенсивности окраски происходит изменение цвета. Чтобы устранить это нежелательное явление необходимо подбирать соответствующую композицию стекла, если требуется промышленное изготовление листов с другой толщиной для того же коммерческого продукта (с принятыми техническими характеристиками в отношении цвета, оптических свойств и т.п.). Очевидно, что это нежелательно с точки зрения затрат, времени переходного периода, логистики и т.п.

Наконец, были предложены некоторые другие композиции стекла, направленные на получение нейтральных характеристик окраски (например, как описано в WO 2003/064342 и WO 2008/045271). Нейтральность листа стекла в целом оценивают по его близости к источнику света (координата 0;0 в системе a^*b^*), что означает, что целью таких решений является получить a^* , b^* близкие к 0 для заданной толщины (обычно 4 или 6 мм в зависимости от конечного применения, частью которого является лист стекла). Однако, эти известные композиции с такими целевыми близкими к нулю значениями a^* , b^* при заданной толщине не позволяют получать те же самые целевые a^*b^* (тем самым сохраняя нейтральные характеристики) при увеличении пути просмотра. Действительно, такие известные композиции стекла были разработаны для получения нейтральных характеристик для заданной и постоянной толщины. Например, если такой лист стекла является нейтральным при толщине 0,7 мм (a^* , $b^* \sim 0$), означая, что он бесцветен, если смотреть сквозь его основные поверхности, это полностью не решает проблему изменения окраски/интенсивности окраски, если для наблюдателя может изменяться путь просмотра (т.е. сквозь края или сквозь ободок с рассеивающим покрытием). Кроме того, если представить такой лист стекла с изменяющейся по его длине толщиной, будет наблюдаться градиент окраски, и тем больше, чем больше изменение толщины. И, наконец, если требуется получить одинаковую цветопередачу при различной толщине, необходимо подбирать соответствующую композицию стекла, что сопряжено с серьезными недостатками, указанными выше.

Таким образом, в уровне техники не предложено решение для получения листа стекла с низким содержанием железа с высоким светопропусканием и композицией, позволяющей практически достичь нейтральных характеристик, сохраняя при этом в значительной степени постоянную окраску независимо от толщины листа, что означает, что цветопередача листа стекла будет по сути одинаковой при любом пути просмотра, доступном смотрящему сквозь лист стекла (если смотреть сквозь его основные поверхности или сквозь края, или сквозь зону с рассеивающим покрытием). Кроме того, при таком решении, если необходимо получить одинаковую цветопередачу при различной толщине, больше не потребуется подбирать соответствующую композицию, что представляет собой большое преимущество с точки зрения производства и номенклатуры выпускаемых изделий.

В общем случае и, в частности, в данном документе, нейтральность N листа стекла и, следовательно, его краев можно оценивать по его близости к источнику света (координата 0;0 в системе a^*b^*).

Цели изобретения

Настоящее изобретение имеет целью преодоление приведенных недостатков предшествующего уровня техники.

Более конкретно, одной целью данного изобретения является предложить лист стекла с низким содержанием железа, композиция которого позволяет получить указанный лист с такой цветопередачей, которая остается по сути одинаковой при любом пути просмотра, доступном смотрящему на объект, частью которого является указанный лист стекла (если смотреть сквозь его основные поверхности или сквозь края, или сквозь зону с рассеивающим покрытием).

Другой целью данного изобретения является предложить лист стекла с низким содержанием железа, композиция которого позволяет приблизиться к нейтральным характеристикам и практически постоянному цвету при любой толщине указанного листа и при постоянном составе композиции.

Другой целью данного изобретения является предложить лист стекла с низким содержанием железа, который обладает высоким светопропусканием.

И еще одной целью данного изобретения является предложить решение, позволяющее избежать недостатков предшествующего уровня техники, которое является простым, экономичным и легким в изготовлении.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к листовому стеклу, композиция которого содержит суммарную массовую долю железа в процентах, выраженную как Fe_2O_3 и равную 0,002-0,03% в пересчете на общий вес стекла.

Кроме того, лист стекла настоящего изобретения характеризуется:

$$N^*_5 \leq 0,05;$$

N^*_5 определяется как

$$N^*_5 = \sqrt{(a^*_5 - a^*_0)^2 + (b^*_5 - b^*_0)^2},$$

a^*_5 и b^*_5 измерены для листа толщиной 5 мм при пропускании освещения D65, 10°, SCI;

a^*_0 и b^*_0 рассчитаны для листа толщиной 0 мм при пропускании освещения D65, 10°, SCI.

Следовательно, изобретение основано на новом и изобретательском подходе, поскольку оно позволяет найти решение, устраняющее недостатки предшествующего уровня техники. Изобретателями было неожиданно обнаружено, что, если стремиться к показателю N^*_5 со значением меньше или равным 0,05, то это позволяет получить лист стекла с высоким светопропусканием и со значительно более стабильным цветом ($\sim$ постоянными a^* и b^*) независимо от его толщины. Кроме того, в конкретных вариантах осуществления изобретателями было обнаружено, что существует возможность получать лист стекла с цветом, близким к нейтральному и стабильным ($\sim$ постоянные a^* и b^*), независимо от его толщины. Действительно, в настоящем изобретении обозначенная в цели окраска позволяет получить "объемную окраску", которая компенсирует окрашивание, возникающее вследствие отражения от поверхностей, что означает, что преимущества данного изобретения (постоянная окраска независимо от толщины) существуют вне зависимости от пути достижения цели (разные композиции с разными окрашивающими веществами и их содержанием).

Способность листа стекла иметь по сути одинаковую окраску независимо от его толщины в этом изобретении количественно характеризуется показателем N^*_5 . В настоящем изобретении показатель N^*_5 определяется как разница между окраской в проходящем свете (a^*_5 ; b^*_5 координаты) листа стекла толщиной 5 мм и окраской в проходящем свете указанного листа стекла, рассчитанной известным в области техники образом для толщины 0 мм (a^*_0 ; b^*_0 координаты). Это означает, что точка с нулевой толщиной (a^*_0 ; b^*_0 координаты) зависит только от отражения от листа стекла, таким образом, от его коэффициента отражения при различных длинах волн спектра, причем коэффициент отражения листа стекла зависит от основной матрицы стекла. Поэтому показатель N^*_5 в данном документе определяется как

$$N^*_5 = \sqrt{(a^*_5 - a^*_0)^2 + (b^*_5 - b^*_0)^2}.$$

Для ясности, с целью расчета окраски при пропускании теоретическим стеклом с толщиной 0 мм, следует использовать классическую формулу для светопропускания pu (при всех длинах волн, λ):

$$T(\lambda) = \frac{(1 - rho(\lambda))^2 \cdot e^{-\mu(\lambda) \cdot \text{толщина}}}{1 - rho(\lambda)^2 \cdot e^{-2 \cdot \mu(\lambda) \cdot \text{толщина}}}$$

Для стекла толщиной 0 мм это упрощается до

$$T(\lambda) = \frac{(1 - rho(\lambda))}{(1 + rho(\lambda))}, \quad \text{с} \quad rho(\lambda) = \rho(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2}{(n(\lambda) + 1)^2} \quad \text{и} \quad n(\lambda),$$

Представляющими собой показатель преломления стекла и при длине волны λ .

В равной степени можно использовать различные хорошо известные методы для определения показателя преломления $n(\lambda)$ выбранного стекла, включая вычисление, основанное на композиции стекла, непосредственное измерение (эталонная жидкость), вычисление, основанное на измерениях пропускания и отражения,...

В случае промышленно изготавливаемого стекла поверхности подвергаются воздействию процессов формования/отжига - например, нижняя поверхность значительно обогащена оксидом олова, если используется процесс термополирования. Такие модификации поверхности могут влиять на оптическое свойство стекла, но не связаны напрямую с толщиной стекла. Чтобы избежать каких-либо вводящих в заблуждение соображений относительно промышленно полученных поверхностей, в случае стекла промышленного производства обе поверхности должны быть зеркально отполированы известным в данной области техники способом перед измерением, чтобы устранить любое нестабильное воздействие процесса на оптические свойства.

Спектр пропускания, полученный сбором данных о пропускании, вычисленных для всех длин волн в видимой области, используется обычным образом для вычисления значений a^*_0 и b^*_0 для источника света D65 и угла 10° .

Обычно для классической известково-натриевой стеклянной матрицы расчетная "точка с нулевой толщиной" равна $a^*_0 = 0,03$ и $b^*_0 = 0,08$. Для ясности, приближение к "точке с нулевой толщиной" листа стекла позволяет получать достаточно нейтральную и стабильную окраску независимо от толщины стекла, это также означает, что лист стекла с низким показателем N^*_5 также будет характеризоваться низким показателем N^*_x при больших толщинах x , как например, 12 или 100 мм или даже больше. Показатель N^* можно также определять для других толщин, отличающихся от 5 мм. В таком случае для толщины x показатель N^*_x определяется как

$$N^*_x = \sqrt{(a^*_x - a^*_0)^2 + (b^*_x - b^*_0)^2},$$

где a^*_x , b^*_x координаты определены для стекла толщиной x мм.

Другие свойства и преимущества настоящего изобретения будут более понятны из следующего описания предпочтительных вариантов осуществления и фигур, приведенных лишь в качестве иллюстративных и неограничивающих примеров.

В настоящем тексте при указании диапазона включены крайние точки за исключением случаев, когда явно указано иное. Кроме того, все целые и дробные значения в числовом интервале включены в интервал, как если бы на это было явно указано. Помимо этого также в настоящем тексте величины содержания в процентах представлены в массовых долях (также упоминаются как вес.%), в пересчете на об-

щий вес стекла. И наконец, если приведена композиция стекла, это относится к составу стекла в его объеме.

В настоящем описании и формуле изобретения для оценки цвета или степени нейтральности/ахроматичности листа стекла при заданной толщине учитывают значения CIE Lab: a^* и b^* (измеренные при прохождении света от источника D65, 10°, SCI). Более точно, в настоящем описании и формуле изобретения нейтральность листа стекла (и, следовательно, его краев) оценивают по его близости к источнику света (координата 0;0 в системе a^*b^*) при заданной толщине и ее определяют как

$$N = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}.$$

В настоящем описании и формуле изобретения для измерения светопропускания листа стекла рассматривается полная светопрозрачность с источником света D65 (LTD) при пространственном угле обзора 2° (в соответствии со стандартом ISO9050). Светопропускание представляет собой процент светового потока, испускаемого с длинами волн от 380 до 780 нм, который проходит через лист стекла.

Предпочтительно лист стекла согласно настоящему изобретению характеризуется LTD4 (LTD для листа толщиной 4 мм) выше 65, 70, 75, 80, 85, 87, 88, 89 или даже выше 90%, или предпочтительно выше 90,5, 90,75 или предпочтительнее выше 91%.

Согласно данному изобретению лист стекла характеризуется следующим: $N^*_5 \leq 0,05$. Предпочтительно, чем ниже показатель N^*_5 , тем лучше получаемая стабильность цвета в соответствии с толщиной. Предпочтительно лист стекла характеризуется: $N^*_5 \leq 0,04$ или лучше $N^*_5 \leq 0,03$. Более предпочтительно, чтобы лист стекла характеризовался: $N^*_5 \leq 0,02$, или даже лучше $N^*_5 \leq 0,01$ или $\leq 0,005$. В идеальном случае лист стекла характеризуется: $N^*_5 = 0$.

Листовое стекло согласно данному изобретению может иметь разные и относительно большие размеры. Оно может иметь размеры, например, в диапазоне не более 3,21 м × 6 м, или 3,21 м × 5,50 м, или 3,21 м × 5,10 м, или 3,21 м × 4,50 м (лист стекла "PLF"), или также, например, 3,21 м × 2,55 м или 3,21 м × 2,25 м (лист стекла "DLF"). Лист стекла согласно настоящему изобретению может иметь толщину от 0,1 до 30 мм, которая либо постоянна по всей длине, либо варьируется.

Предпочтительно, чтобы стекло данного изобретения было полностью аморфным, и тем самым исключало какой-либо кристаллический материал, даже частично кристаллический материал (такой как, например, стекло-кристаллический или стекло-керамический материалы).

Лист стекла согласно настоящему изобретению может представлять собой лист стекла, получаемый процессом термополирования, процессом вытягивания, процессом проката или любым другим известным процессом изготовления листа стекла, начиная с расплавленной композиции стекла. Согласно предпочтительному варианту осуществления согласно данному изобретению лист стекла является листом термополированного стекла. Под термином "лист термополированного стекла" понимают лист стекла, образованный в процессе изготовления термополированием, который состоит в выливании расплавленного стекла на ванну расплавленного олова при восстанавливающих условиях. Лист термополированного стекла содержит, известным образом, "оловянную поверхность", то есть поверхность, обогащенную оловом, в теле стекла возле поверхности листа. Под термином "обогащение оловом" понимают увеличение концентрации олова по отношению к концентрации олова в составе стекла во внутренней его части, которая может быть или не быть по существу нулевой (лишенной олова).

В соответствии с данным изобретением композиция данного изобретения содержит следующую суммарную массовую долю железа (в пересчете на Fe_2O_3): 0,002-0,0015%. В настоящем описании, когда речь идет о суммарном содержании железа в составе стекла, "суммарное содержание железа", "суммарная массовая доля железа" и " Fe_2O_3 " равнозначны в своем значении. В соответствии с одним вариантом осуществления композиция содержит суммарную массовую долю железа $\geq 0,004\%$. Предпочтительно, чтобы композиция содержала суммарную массовую долю железа $\geq 0,005\%$. Более предпочтительно, чтобы суммарная массовая доля железа в композиции составляла $\geq 0,006\%$, или даже $\geq 0,007\%$. Минимальные значения позволяют избежать сильного удорожания стекла, поскольку для обеспечения низкого содержания железа часто требуются дорогостоящие, очень чистые исходные материалы, а также их очистка. Предпочтительно, чтобы композиция содержала суммарную массовую долю железа $\leq 0,02\%$. Более предпочтительно, чтобы суммарная массовая доля железа в композиции составляла $\leq 0,015\%$, или даже $\leq 0,01\%$. Снижение максимального значения суммарного содержания железа обеспечивает достижение все более и более высоких значений светопропускания. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов суммарного содержания железа, конечно же независимо может объединяться с любым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов суммарного содержания железа.

Лист стекла согласно настоящему изобретению выполнен из стекла, которое может относиться к различным категориям. Таким образом, стекло может представлять собой стекло натрий-кальций-силикатного, алюмосиликатного или боросиликатного типа и т.п. Предпочтительно композиция листа стекла содержит следующие массовые доли компонентов в процентах в пересчете на общий вес стекла:

SiO ₂	40 - 78%
Al ₂ O ₃	0 - 18%
B ₂ O ₃	0 - 18%
Na ₂ O	0 - 20%
CaO	0 - 15%
MgO	0 - 10%
K ₂ O	0 - 10%
BaO	0 - 5%.

Более предпочтительно, особенно из соображений низких затрат на производство, чтобы композиция стекла представляла собой стекло натриево-кальциево-силикатного типа. В соответствии с данным вариантом осуществления под "стеклом натриево-кальциево-силикатного типа" подразумевают, что основная стеклянная матрица композиции содержит следующие массовые доли компонентов в процентах в пересчете на общий вес стекла:

SiO ₂	60 - 78%
Al ₂ O ₃	0 - 8%
B ₂ O ₃	0 - 4%
CaO	0 - 15%
MgO	0 - 10%
Na ₂ O	5 - 20%
K ₂ O	0 - 10%
BaO	0 - 5%.

В соответствии с данным вариантом осуществления предпочтительно основная стеклянная матрица композиции содержит следующие массовые доли компонентов в процентах в пересчете на общий вес стекла:

SiO ₂	60-78%
Al ₂ O ₃	0-6%
B ₂ O ₃	0-1%
CaO	5-15%
MgO	0-8%
Na ₂ O	10-20%
K ₂ O	0-10%
BaO	0-1%.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения композиция содержит следующие массовые доли компонентов в процентах в пересчете на общий вес стекла:

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5\%$$

$$1 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 6\%$$

$$0 \leq \text{CaO} < 4,5\%$$

$$4 \leq \text{MgO} \leq 12\%$$

$$(\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})) \geq 0,5.$$

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения состав предусматривает следующее в процентах по весу, в пересчете на общий вес стекла:

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5\%;$$

$$3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5\%$$

$$0 < \text{CaO} < 4,5\%$$

$$4 \leq \text{MgO} \leq 12\%;$$

$$0,88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1.$$

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения состав предусматривает следующее в процентах по весу, в пересчете на общий вес стекла:

$$60 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$$

$$0,9 < \text{K}_2\text{O} \leq 12\%$$

$$4,9 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 8\%$$

$$0,4 < \text{CaO} < 2\%$$

$$4 < \text{MgO} \leq 12\%$$

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения состав предусматривает следующее в процентах по весу, в пересчете на общий вес стекла:

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$$

$$1 \leq \text{K}_2\text{O} < 8\%$$

$$1 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 6\%$$

$$2 \leq \text{CaO} < 10\%$$

$$0 \leq \text{MgO} \leq 8\%$$

$$\text{K}_2\text{O}/(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}) : 0,1 - 0,7.$$

В частности, примеры основных стеклянных матриц композиции согласно данному изобретению описаны в публикациях патентных заявок PCT WO 2015/150207A1 и WO 2015/150403A1, в зарегистрированных патентных заявках PCT WO 2016/091672 A1 и WO 2016/169823A1, в патентных заявках EP № 16176447.7.

Вышеуказанные композиции с высоким содержанием MgO являются особенно подходящими, поскольку они позволяют повысить светопропускание за счет снижения в 6 раз содержания ионов Fe^{2+} в стеклянной матрице, следовательно, снижения сильного абсорбционного пика Fe^{2+} в конце видимого/ближнего ИК-диапазона. Аналогичным образом было показано (например, в US 20100304949A1), что композиции стекла с более высоким содержанием K_2O позволяют повысить светопропускание, что делает указанные выше композиции, содержащие K_2O , особенно пригодными для целей данного изобретения.

Согласно одному варианту осуществления данного изобретения композиция характеризуется окислительно-восстановительным отношением $\leq 32\%$. Окислительно-восстановительное отношение в настоящем изобретении соответствует таковому, принятому в данной отрасли техники и определяемому как отношение содержания Fe^{2+} (в пересчете на Fe_2O_3) к суммарному содержанию железа (представлено как Fe_2O_3). Согласно одному варианту осуществления данного изобретения композиция данного изобретения характеризуется окислительно-восстановительным отношением $\leq 30\%$. Предпочтительно, чтобы композиция характеризовалась окислительно-восстановительным отношением $\leq 28\%$, или даже $\leq 26\%$, или даже лучше $\leq 25\%$.

Согласно особенно предпочтительному первому основному варианту осуществления изобретения композиция данного изобретения включает эрбий (в виде Er_2O_3), как указано далее в массовых долях: 0,003-0,5%. Предпочтительно, чтобы композиция содержала массовую долю $\text{Er}_2\text{O}_3 \geq 0,005\%$. Более предпочтительно, чтобы массовая доля Er_2O_3 в композиции составляла $\geq 0,01\%$, или даже $\geq 0,015\%$, или даже лучше $\geq 0,02\%$. Эти минимальные значения позволяют лучшим образом достичь цели. Предпочтительно, чтобы композиция содержала массовую долю $\text{Er}_2\text{O}_3 \leq 0,2\%$. Более предпочтительно, чтобы массовая доля Er_2O_3 в композиции составляла $\leq 0,1\%$, или даже $\leq 0,08\%$, или даже лучше $\leq 0,06\%$. Эти сниженные максимальные значения позволяют (i) избежать сильного удорожания стекла, поскольку сырье эрбия очень дорого, (ii) не слишком ухудшить светопропускание и (iii) избежать слишком выраженного явления дихроизма. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов содержания Er_2O_3 , конечно же независимо может объединяться с любым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов содержания Er_2O_3 .

Согласно этому первому основному варианту осуществления изобретения предпочтительно, чтобы композиция данного изобретения содержала: $1,3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq \text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co} \leq 2,6 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. В данном изобретении предполагается, что хром и кобальт представляют собой необязательные компоненты. В этой формуле все количества выражены в одинаковых единицах (массовых долях в процентах или миллионных долях). Предпочтительно композиция содержит: $1,4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq \text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co}$. Более предпочтительно композиция содержит: $1,5 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq \text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co}$, или даже $1,7 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq \text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co}$, или еще лучше $1,8 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq \text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co}$. Эти минимальные значения позволяют лучшим образом достичь цели и получить высокое светопропускание. Предпочтительно композиция содержит: $\text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co} \leq 2,4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Более предпочтительно композиция содержит: $\text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co} \leq 2,2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, или даже $\text{Er}_2\text{O}_3 - 21,87 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - 53,12 \cdot \text{Co} \leq 2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов содержания, конечно же независимо может объединяться с лю-

бым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов содержания.

Согласно особенно предпочтительному второму варианту осуществления изобретения композиция включает селен (представлен как Se), как указано далее: 3-50 м.д. и кобальт (представлен как Co), как указано далее: 0,1-15 м.д.

Согласно этому второму основному варианту осуществления изобретения композиция содержит Se ≥ 4 м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание Se в композиции составляло ≥ 5 м.д. Также согласно этому третьему основному варианту осуществления изобретения предпочтительно, чтобы содержание Se в композиции составляло ≤ 45 м.д., или даже Se ≤ 40 м.д., или даже лучше Se ≤ 35 м.д.. Более предпочтительно композиция содержит Se ≤ 30 м.д., или даже Se ≤ 25 м.д., или даже лучше Se ≤ 20 м.д. или ≤ 15 м.д. ≤ 10 м.д. Эти сниженные максимальные значения позволяют ограничить отрицательное воздействие селена на светопропускание. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов содержания Se, конечно же независимо может объединяться с любым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов содержания.

По-прежнему согласно этому второму основному варианту осуществления изобретения предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло $\geq 0,2$ м.д., или даже Co $\geq 0,3$ м.д., или даже лучше Co $\geq 0,4$ м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло $\geq 0,45$ м.д., или лучше Co $\geq 0,5$ м.д., или еще лучше Co $\geq 0,6$ м.д. Также согласно этому второму основному варианту осуществления изобретения предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло ≤ 12 м.д., или даже Co ≤ 10 м.д., или еще лучше Co ≤ 8 м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло ≤ 6 м.д., или даже ≤ 5 м.д., или еще лучше ≤ 4 м.д., или даже лучше ≤ 4 м.д., или ≤ 3 м.д., или ≤ 2 м.д., или $\leq 1,5$ м.д., или ≤ 1 м.д. или $\leq 0,75$ м.д. Эти сниженные максимальные значения позволяют ограничить отрицательное воздействие кобальта на светопропускание. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов содержания Co, конечно же независимо может объединяться с любым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов содержания.

Согласно особенно предпочтительному третьему основному варианту осуществления изобретения композиция включает хром (представлен как Cr₂O₃), как указано далее: 3-75 м.д. и марганец (представлен как MnO), как указано далее: 50-1000 м.д.

Согласно этому третьему основному варианту осуществления изобретения композиция содержит MnO ≥ 70 м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание MnO в композиции составляло ≥ 100 м.д. или даже ≥ 150 м.д., или даже лучше MnO ≥ 200 м.д. Эти минимальные значения позволяют получить меньший эффект окрашивания (a* координата). Согласно этому третьему основному варианту осуществления изобретения также предпочтительно, чтобы композиция содержала MnO ≤ 900 м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание MnO в композиции составляло ≤ 800 м.д., или даже ≤ 700 м.д., или даже лучше ≤ 600 м.д. Еще более предпочтительно, чтобы содержание MnO в композиции составляло ≤ 500 м.д., или даже ≤ 400 м.д. Эти сниженные максимальные значения позволяют поддерживать высокое светопропускание и избежать, насколько это возможно, явления соляризации. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов содержания MnO, конечно же независимо может объединяться с любым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов содержания.

Согласно этому третьему основному варианту осуществления изобретения предпочтительно, чтобы композиция содержала Cr₂O₃ ≥ 5 м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание Cr₂O₃ в композиции составляло ≥ 10 м.д., или даже ≥ 15 м.д. Эти минимальные значения позволяют лучшим образом достичь цели в отношении окрашивания в сочетании с марганцем, а также достичь высокого ИК-пропускания. Также согласно третьему основному варианту осуществления изобретения также предпочтительно, чтобы содержание Cr₂O₃ в композиции составляло ≤ 50 м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание Cr₂O₃ в композиции составляло ≤ 40 м.д., или даже ≤ 30 м.д., или даже лучше ≤ 25 м.д. Эти сниженные максимальные значения позволяют поддерживать высокое светопропускание, при этом получая требуемый цвет. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов содержания Cr₂O₃, конечно же независимо может объединяться с любым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов содержания.

Согласно этому третьему основному варианту осуществления изобретения также предпочтительно, чтобы композиция содержала: Cr₂O₃ = $-0,04 \cdot \text{MnO} + (\text{Fe}_2\text{O}_3/100) \cdot x$; x принимает значения в интервале от 15 до 30, а Cr₂O₃, MnO и Fe₂O₃ указаны в м.д. Это позволяет получать высокое светопропускание, при этом достигая низких значений N*_s. В качестве альтернативы, композиция включает: Cr₂O₃ = $-0,02 \cdot \text{MnO} + x$; x принимает значения в интервале от 15 до 30, а Cr₂O₃ и MnO указаны в м.д. Это позволяет получать высокое светопропускание, при этом достигая низких значений N*_s, а также принять во внимание уменьшение воздействия марганца на условия производства (печь).

Согласно определенному выполнению третьего основного варианта осуществления изобретения в состав композиции может входить Co: 0,25 - 20 м.д. Также согласно этому определенному выполнению

содержание Co в композиции составляет $\geq 0,5$ м.д., или даже Co ≥ 1 м.д., или еще лучше Co $\geq 1,5$ м.д. Более

предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло ≥ 2 м.д., или даже $\geq 2,5$ м.д., или даже лучше ≥ 3 м.д. Это позволит еще более лучшим образом достичь целевого значения N^*_5 . Также предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло ≤ 18 м.д., или даже ≤ 16 м.д., или даже лучше ≤ 14 м.д. Более предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло ≤ 12 м.д., или даже ≤ 10 м.д., или даже лучше ≤ 8 м.д. Еще более предпочтительно, чтобы содержание Co в композиции составляло ≤ 6 м.д., или даже ≤ 5 м.д., или даже лучше ≤ 4 м.д. Это позволит еще более лучшим образом достичь целевого значения N^*_5 , при этом сохраняя высокое светопропускание. Чтобы избежать какой-либо неясности, каждый вариант осуществления, касающийся более низких пределов содержания Co, конечно же независимо может объединяться с любым возможным вариантом осуществления, касающимся более высоких пределов содержания. Также в соответствии с этим определенным выполнением предпочтительно, чтобы композиция содержала: Co = $0,17 \cdot Cr_2O_3 + y$; y принимает значения в интервале от 0 до 4, а Cr_2O_3 и Co указаны в м.д. Это позволит еще более лучшим образом достичь целевого значения N^*_5 путем точного выбора состава в зависимости от содержания хрома.

Согласно другому варианту осуществления массовая доля ZnO в композиции листа стекла составляет менее 0,1%. Предпочтительно, чтобы массовая доля ZnO в композиции листа стекла составляла менее 0,01%. Более предпочтительно, чтобы в состав листа стекла ZnO не входил. Это означает, что элемент цинк преднамеренно не добавляют в стеклянную партию/сырье и что, если он присутствует, содержание ZnO в композиции листового стекла достигает только уровня примеси, неизбежно включаемого в производство.

Согласно еще одному варианту осуществления массовая доля SrO в композиции листа стекла составляет менее 0,1%. Предпочтительно, чтобы массовая доля SrO в композиции листа стекла составляла менее 0,01%. Более предпочтительно, чтобы в состав листа стекла SrO не входил. Это означает, что элемент стронций преднамеренно не добавляют в стеклянную партию/сырье и что, если он присутствует, содержание SrO в композиции листового стекла достигает только уровня примеси, неизбежно включаемого в производство.

Согласно еще одному варианту осуществления массовая доля Sb_2O_3 в композиции листа стекла составляет менее 0,1%. Предпочтительно, чтобы массовая доля Sb_2O_3 в композиции листа стекла составляла менее 0,01%. Более предпочтительно, чтобы в состав листа стекла Sb_2O_3 не входил. Это означает, что элемент сурьму преднамеренно не добавляют в партию стекла/сырье и что, если он присутствует, содержание Sb_2O_3 в композиции листа стекла достигает только уровня примеси, неизбежно включаемой в производство.

Согласно еще одному варианту осуществления массовая доля SnO_2 в композиции листа стекла составляет менее 0,1%. Содержание SnO_2 в данном документе означает содержание SnO_2 в объеме листа стекла и исключает так называемую "оловянную поверхность" термополированного листа стекла. Предпочтительно, чтобы массовая доля SnO_2 в композиции листа стекла составляла менее 0,03%. Более предпочтительно, чтобы массовая доля SnO_2 в композиции листа стекла составляла менее 0,01%. В наиболее предпочтительном варианте осуществления в состав листа стекла SnO_2 не входит. Это означает, что элемент олово преднамеренно не добавляют в стеклянную партию/сырье и что, если он присутствует, содержание SnO_2 композиции листового стекла достигает только уровня примеси, неизбежно включаемой в производство.

Преимущественно лист стекла по настоящему изобретению может быть закален механически или химически. Он также может быть согнут/закруглен или в общем случае деформирован для достижения какой-либо необходимой конфигурации (посредством гнутья в холодном состоянии, термоформования и т.д.). Он также может быть многослойным.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения лист стекла покрыт по меньшей мере одним прозрачным и электропроводящим тонким слоем. Прозрачный и проводящий тонкий слой согласно настоящему изобретению может, например, представлять собой слой на основе $SnO_2:F$, $SnO_2:Sb$ или ИТО (оксид индия и олова), $ZnO:Al$ или же $ZnO:Ga$.

Согласно другому преимущественному варианту осуществления настоящего изобретения листовое стекло покрыто по меньшей мере одним антиотражающим слоем. Данный вариант осуществления, очевидно, является преимущественным в случае применения листового стекла настоящего изобретения в качестве передней поверхности экрана. Антиотражающий слой в соответствии с настоящим изобретением может, например, представлять собой слой на основе пористого оксида кремния с низким показателем преломления или он может состоять из нескольких слоев (пакет), в частности, пакет слоев диэлектрического материала с чередованием слоев с низкими и высокими показателями преломления и конечным слоем с низким показателем преломления.

В соответствии с другим вариантом осуществления листовое стекло покрывают по меньшей мере одним слоем против отпечатков пальцев или обрабатывают для снижения или предотвращения фиксирования отпечатков пальцев. Данный вариант осуществления также является преимущественным в случае

применения листового стекла согласно настоящему изобретению в качестве передней поверхности сенсорного экрана. Такой слой или такая обработка могут быть объединены с прозрачным и электропроводящим тонким слоем, нанесенным на противоположную сторону. Такой слой можно объединять с антиотражающим слоем, нанесенным на ту же поверхность, при этом слой против отпечатков пальцев расположен на внешней стороне пакета и покрывает, таким образом, антиотражающий слой.

В соответствии с другим вариантом осуществления листовое стекло покрывают по меньшей мере одним слоем или обрабатывают для снижения или предотвращения блеска и/или сверкания. Данный вариант осуществления, само собой, является преимущественным в случае применения листового стекла настоящего изобретения в качестве передней поверхности отображающего устройства. Такая обработка против блеска или против сверкания, например, представляет собой кислотное травление с получением особой шероховатости обработанной поверхности листового стекла.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления лист стекла обрабатывали с получением антибактериальных свойств (т.е. посредством известной обработки серебром). Такая обработка также является преимущественной в случае применения листа стекла по настоящему изобретению в качестве передней поверхности устройства отображения.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления лист стекла покрывают по меньшей мере одним слоем краски, в том числе эмалью, органической краской, лаком и т.д. Данный слой краски преимущественно может быть окрашенным в определенный цвет или белым. В соответствии с данным вариантом осуществления лист стекла может быть покрыт по меньшей мере на одной поверхности полностью или только частично.

В соответствии с необходимыми областями применения и/или свойствами другие слой(слои)/обработка(обработки) могут быть нанесены/выполнены на одной и/или другой поверхности листа стекла настоящего изобретения.

Листы стекла настоящего изобретения представляют особый интерес, если они являются частью/связаны с/применяются в качестве различных объектов, таких как мебель (столы, полки, стулья, двери и т.д.), электронные устройства, электроприборы, лекционные доски, комоды, двери душевых, стенные панели, фасады, внутренние перегородки, освещение и т.д.

Далее варианты осуществления настоящего изобретения будут дополнительно описаны только в качестве примеров, вместе с некоторыми сравнительными примерами, не в соответствии с настоящим изобретением. Следующие примеры представлены в целях иллюстрации и не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения.

Примеры

Иллюстрация общей концепции изобретения

Чтобы продемонстрировать общую концепцию изобретения, нами выполнено несколько моделей окраски стекла для различных толщин, моделируя стекла, изготавливаемые по передовой технологии (классические солнцезащитные листы стекла с низким содержанием железа и известные нейтрализованные листы стекла с низким содержанием железа), и стекла согласно данному изобретению. Из показателей поглощения разных окрашивающих веществ в стекле можно получить заданный оптический спектр при различных толщинах. Затем можно получить изменение окраски в зависимости от толщины стекла.

В табл. 1 и на фиг. 2(a) показаны результаты этого моделирования окраски в координатах a^*, b^* (увеличение толщины с шагом 5 мм от 5 до 35 мм).

Увеличенный вид фиг. 2(a) для определенной зоны a^*b^* также приведен на фиг. 2(b).

Таблица 1

Толщина (мм)		5	10	15	20	25	30	35
Солнцезащитное стекло с низким содержанием железа	LTD (% D65, 2°)	91,67	91,45	91,23	91,02	90,80	90,58	90,37
	a* (D65, 10°)	-0,09	-0,21	-0,33	-0,45	-0,57	-0,69	-0,81
	b* (D65, 10°)	0,15	0,22	0,29	0,36	0,43	0,51	0,58
	N	0,17	0,30	0,44	0,58	0,72	0,86	0,99
	N _x	0,14	0,28	0,42	0,56	0,70	0,84	0,98
Нейтрализованное стекло с низким содержанием железа	LTD (% D65, 2°)	91,40	90,92	90,45	89,98	89,50	89,04	88,57
	a* (D65, 10°)	0,00	-0,03	-0,07	-0,10	-0,13	-0,17	-0,20
	b* (D65, 10°)	0,00	-0,08	-0,15	-0,23	-0,30	-0,38	-0,45
	N	0,00	0,08	0,17	0,25	0,33	0,41	0,49
	N _x	0,09	0,17	0,25	0,33	0,42	0,50	0,58
Изобретение	LTD (% D65, 2°)	91,57	91,26	90,95	90,64	90,33	90,03	89,72
	a* (D65, 10°)	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
	b* (D65, 10°)	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15	0,17	0,19
	N	0,10	0,12	0,13	0,15	0,16	0,18	0,19
	N _x	0,01	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11

Можно наблюдать известным и предсказуемым образом, что значительный сдвиг в окраске (a*, b*) происходит при увеличении толщины стекла в случае листов стекла, изготовленных по передовой технологии. Кроме того, даже те листы стекла, которые описываются как "нейтральные" (низкий показатель N, т.е. N = 0,09), в действительности нейтральны только при определенной толщине (в данном случае 5 мм) и быстро становятся менее нейтральными (более высокий показатель N), чем другое более тонкое классическое стекло с низким содержанием железа, изготовленное по передовой технологии. И наоборот, лист стекла данного изобретения с очень низким показателем N*₅ (0,01) и также очень близкий к нейтральности (низкий показатель N) остается практически нейтральным и в значительной степени сохраняет свой цвет вне зависимости от толщины (a*, b* и показатель N остаются постоянными в пределах точности измерения при увеличении толщины, в основном по сравнению с листами из уровня техники). Это особенно хорошо видно при рассмотрении фиг. 2.

Это наблюдение также справедливо при любом пути достижения целевого N*₅ данного изобретения, однако ниже приведены несколько путей достижения желаемых величин этого показателя.

Листы стекла с определенными составами и их оценка

Различные листы стекла согласно данному изобретению или сравнительные листы были приготовлены в лаборатории или в промышленных условиях или путем вычислений/моделирования в виде трех групп примеров.

Оптические свойства при измерениях на приготовленных/изготовленных образцах определяли на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950, оснащенного интегрирующей сферой диаметром 150 мм и, в частности:

светопроницаемость LTD определяли в соответствии со стандартом ISO9050 при пространственном угле обзора 2° (источник света D65) и для диапазона длин волн от 380 до 780 нм;

параметры CIE L* a*b* определяли при прохождении со следующими параметрами: Источник света (D65, 10°).

В случае полученных промышленным способом листов обе их поверхности были отполированы известным образом до проведения измерений.

Для лабораторного получения листов стекла: порошкообразные исходные материалы смешивали в количествах, соответствующих целевой композиции и помещали в тигли для плавления. Смесь исходных материалов затем нагревали в электрической печи до температуры, обеспечивающей полное расплавление.

ние исходного материала.

Промышленно изготовленные листы стекла: их изготавливали традиционным способом в термополировочной печи поточного производства.

Моделирование/вычисление: оптические свойства рассчитывали на основе оптических свойств разных красителей стекла (используя линейный коэффициент поглощения, определяемый для выбранной основной стеклянной матрицы для построения полных оптических спектров и вычисления интересных параметров).

Листы стекла, полученные по передовой технологии ПР1.х примеры (сравнительные) соответствуют классическим прозрачным листам стекла (суммарное содержание железа ~0,1 вес.%) с различной толщиной.

ПР2.х примеры (сравнительные) соответствуют классическим листам стекла с низким содержанием железа (суммарное содержание железа ~0,012 вес.%) с различной толщиной: ПР2.1-2.4 соответствует солнцезащитному типу стекла с низким содержанием железа и ПР2.5-2.10 соответствует листам стекла с низким содержанием железа с кобальтом (как те, которые описаны в DE 29819347U1).

Листы стекла примеров ПР1.х, ПР2.х были получены в промышленных условиях и их оптические свойства были измерены. Параметры N^* при 5 мм (N^*_5) для ПР1.х и ПР2.х вычисляли путем линейной экстраполяции значений N^* при различных доступных толщинах.

В табл. 2(а)-(с) приведены композиции и измеренные оптические свойства сравнительных примеров ПР1.х (табл. 2(а)) и сравнительных примеров ПР2.х (табл. 2(б) и (с)).

Таблица 2(а)

Сравнительные примеры: Прозрачные листы стекла	ПР1.1	ПР1.2	ПР1.3	ПР1.4	ПР1.5	ПР1.6	ПР1.7
Толщина (мм)	0,53	0,72	0,99	1,2	1,57	1,87	2,08
CaO (вес.%)	7,86	7,82	7,91	7,87	7,92	8,00	7,95
K ₂ O (вес.%)	0,35	0,38	0,23	0,24	0,20	0,20	0,20
Na ₂ O (вес.%)	13,36	13,38	13,95	13,91	13,89	13,93	13,90
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,1030	0,1040	0,1040	0,1040	0,1030	0,1030	0,1040
Al ₂ O ₃ (вес.%)	1,92	1,91	1,34	1,36	1,26	1,28	1,28
MgO (вес.%)	4,71	4,68	4,46	4,51	4,50	4,51	4,51
Co (м.л.)	-	-	-	-	-	-	-
Er ₂ O ₃ (м.л.)	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃ (м.л.)	-	-	-	-	-	-	-
LTD (% D65, 2°)	91,67	91,45	91,23	91,02	90,80	90,58	90,37
a* (D65, 10°)	-0,09	-0,21	-0,33	-0,45	-0,57	-0,69	-0,81
b* (D65, 10°)	0,15	0,22	0,29	0,36	0,43	0,51	0,58
N	0,17	0,30	0,44	0,58	0,72	0,86	0,99
N ₅ [*]	0,26	0,31	0,35	0,43	0,52	0,64	0,67
N ₅ [*] (экстраполирован)	1,47						

Таблица 2(б)

Сравнительные примеры: Листы солнцезащитного стекла с низким содержанием железа	ПР2.1	ПР2.2	ПР2.3	ПР2.4	ПР2.4
Толщина (мм)	0,72	0,98	2,09	3,79	3,99
СаО (вес.%)	7,93	7,90	7,93	7,90	7,93
К ₂ О (вес.%)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Na ₂ О (вес.%)	13,96	13,91	13,91	13,91	13,95
Fe ₂ О ₃ (вес.%)	0,0120	0,0116	0,0120	0,0116	0,0128
Al ₂ О ₃ (вес.%)	1,34	1,33	1,32	1,34	1,33
MgO (вес.%)	4,46	4,45	4,46	4,44	4,53
Co (м.д.)	-	-	-	-	-
Er ₂ О ₃ (м.д.)	-	-	-	-	-
Cr ₂ О ₃ (м.д.)	-	-	-	-	-
LTD (% D65, 2°)	91,75	91,80	91,67	91,45	91,57
a* (D65, 10°)	-0,03	-0,02	-0,07	-0,16	-0,14
b* (D65, 10°)	0,20	0,19	0,19	0,15	0,15
N	0,20	0,19	0,20	0,22	0,21
N _x ⁻	0,13	0,12	0,15	0,20	0,18
N ₅ ⁻ (экстраполирован)	0,21				

Таблица 2(с)

Сравнительные примеры:	ПР2.6	ПР2.7	ПР2.8	ПР2.9	ПР2.10
Листы стекла с низким содержанием железа с кобальтом					
Толщина (мм)	3,86	5,87	7,69	9,75	11,95
CaO (вес.%)	7,93	7,93	7,93	7,93	7,93
K ₂ O (вес.%)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Na ₂ O (вес.%)	13,95	13,95	13,95	13,95	13,95
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,0121	0,0122	0,0121	0,0132	0,0120
Al ₂ O ₃ (вес.%)	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
MgO (вес.%)	4,53	4,53	4,53	4,53	4,53
Co (м.д.)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Er ₂ O ₃ (м.д.)	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃ (м.д.)	-	-	-	-	-
LTD (%, D65, 2°)	91,6	91,5	91,4	91,2	91,0
a* (D65, 10°)	-0,15	-0,25	-0,33	-0,43	-0,53
b* (D65, 10°)	0,09	0,07	0,07	0,05	0,09
N	0,17	0,26	0,34	0,43	0,54
N _x [*]	0,19	0,29	0,37	0,47	0,57
N ₅ [*] (экстраполирован)	2,23				

Группа 1: Лист стекла, содержащий эрбий

ПР3 пример соответствует листу стекла согласно настоящему изобретению толщиной 2 мм с суммарным содержанием железа (~0,015 вес.%), сходным с содержанием в стеклах с низким содержанием железа, изготовленных по передовой технологии, и в который был добавлен эрбий в соответствии с настоящим изобретением.

Лист стекла ПР3 был изготовлен в промышленных условиях и его оптические свойства были измерены и приведены в табл. 2(d).

ПР4.x пример соответствует листам стекла согласно настоящему изобретению с различной толщиной с суммарным содержанием железа (~0,01 вес.%), сходным с содержанием в стеклах с низким содержанием железа, изготовленных по передовой технологии и которые содержат эрбий (0,025 вес.%) в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения. Оптические свойства листов стекла ПР4.x вычисляли, как описано выше и приведено в табл. 2(e).

ПР5.x пример (сравнительный) соответствует листам стекла (с классической известково-натриевой стеклянной матрицей) с различной толщиной с суммарным содержанием железа (0,011 вес.%), сходным с содержанием в стеклах с низким содержанием железа, изготовленных по передовой технологии и которые содержат эрбий (0,098 вес.%). Оптические свойства листов стекла ПР5.x измеряли (ПР5.1) или вычисляли (ПР5.2-5.7), как описано выше и приведено в табл. 2(f).

На фиг. 3 показано изменение a*, b* в зависимости от толщины для каждого ПР1.x (прозрачное стекло); ПР2.x (стекла с низким содержанием железа), ПР3 (по изобретению). Изменение a*, b* в зависимости от толщины для ПР4.x уже показано на фиг. 2, чтобы проиллюстрировать общую концепцию изобретения.

Из этих результатов ясно видно, что известным и предсказуемым образом, в случае прозрачного листа стекла, а также для листа стекла с низким содержанием железа окраска в значительной степени изменилась (в этом случае в направлении зеленоватого оттенка) при увеличении толщины. И, наоборот, в листе стекла данного изобретения с очень низким показателем N* при толщинах, которые получают в промышленном производстве (1,99 мм), сохраняется такой низкий показатель N* при толщине 5 мм (a*,

b* остаются постоянными в пределах точности измерения при увеличении толщины, в основном по сравнению с листами из уровня техники). Это можно увидеть при рассмотрении фиг. 2 и 3. В табл. 2(f), где представлены ПР5.х, также показано, что, если не принимать во внимание низкие значения показателя N*, то невозможно получить постоянную окраску/нейтральность независимо от толщины стекла.

Таблица 2(d)

Пример согласно данному изобретению	ПРЗ
Толщина (мм)	1,99
CaO (вес.%)	0,96
K ₂ O (вес.%)	1,06
Na ₂ O (вес.%)	15,81
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,0147
Al ₂ O ₃ (вес.%)	5,79
MgO (вес.%)	9,52
Co (м.л.)	1,0
Er ₂ O ₃ (м.л.)	479
Cr ₂ O ₃ (м.л.)	7,0
LTD (%, D65, 2°)	91,61
a* (D65, 10°)	0,04
b* (D65,10°)	0,11
N	0,12
N _x [*]	0,03

Таблица 2(e)

Примеры согласно данному изобретению	ПР4.1	ПР4.2	ПР4.3	ПР4.4	ПР4.5	ПР4.6	ПР4.7
Толщина (мм)	5	10	15	20	25	30	35
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Er ₂ O ₃ (м.л.)	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
LTD (%, D65, 2°)	91,57	91,26	90,95	90,64	90,33	90,03	89,72
a* (D65, 10°)	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
b* (D65,10°)	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15	0,17	0,19
N	0,10	0,12	0,13	0,15	0,16	0,18	0,19
N _x [*]	0,01	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,11

Таблица 2(f)

Сравнительные примеры: Листы стекла с низким содержанием железа с эрбием	ПР5.1	ПР5.2	ПР5.3	ПР5.4	ПР5.5	ПР5.6	ПР5.7
Толщина (мм)	5	10	15	20	25	30	35
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
Er ₂ O ₃ (м.л.)	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098
LTD (%, D65, 2°)	83,0	75,2	68,0	61,6	55,8	50,6	45,9
a* (D65, 10°)	1,96	3,74	5,41	6,96	8,40	9,73	10,96
b* (D65, 10°)	1,13	2,09	2,97	3,77	4,49	5,14	5,72
N	2,26	4,29	6,17	7,91	9,52	11,00	12,37
N _x	2,19	4,22	6,10	7,84	9,45	10,93	12,30

Группа 2. Листы стекла, содержащие селен и кобальт

Здесь и далее показано, как применение селена в сочетании с кобальтом при низком N*₅ в соответствии с изобретением позволяет достичь практически постоянной окраски листа при любой толщине.

ПР6.1 и 6.2 примеры, приготовленные в лаборатории, соответствуют натрий-кальций-силикатным листам стекла согласно настоящему изобретению толщиной 5 мм с суммарным содержанием железа (~0,01 вес.%), сходным с содержанием в стеклах с низким содержанием железа, изготовленных по передовой технологии, и в которые были добавлены селен и кобальт в соответствии с вариантом осуществления данного изобретения.

Оптические свойства листов стекла ПР6.1 и 6.2 измеряли на лабораторных образцах. Эффект от некоторой добавки кобальта вычисляли, как описано выше. Результаты показаны в табл. 3(a).

ПР6.3-6.9 примеры (сравнительные) соответствуют листам стекла (с классической известково-натриевой матрицей стекла) с различной толщиной с суммарным содержанием железа (0,01 вес.%), сходным с содержанием в стеклах с низким содержанием железа, изготовленных по передовой технологии, и которые содержат селен и кобальт. Оптические свойства листов стекла измеряли (ПР6.3) или вычисляли (ПР6.4-6.9), как описано выше и приведено в табл. 3(b).

Таблица 3(a)

Примеры согласно данному изобретению	ПР6.1	ПР6.2
Толщина (мм)	5	5
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,0102	0,0102
Se (м.л.)	6	7
Co (м.л.)	0,4	0,5
LTD (%, D65, 2°)	90,95	90,94
a* (D65, 10°)	0,01	0,01
b* (D65, 10°)	0,08	0,08
N	0,08	0,08
N _x	0,02	0,02

Таблица 3(b)

Сравнительные примеры:							
Листы стекла с низким содержанием железа с селеном и кобальтом	ПР6.3	ПР6.4	ПР6.5	ПР6.6	ПР6.7	ПР6.8	ПР6.9
Толщина (мм)	5	10	15	20	25	30	35
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Se (м.л.)	9	9	9	9	9	9	9
Co (м.л.)	3	3	3	3	3	3	3
LTD (%, D65, 2°)	90,3	88,7	87,2	85,7	84,3	82,8	81,4
a* (D65, 10°)	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,11
b* (D65, 10°)	-0,20	-0,47	-0,75	-1,02	-1,28	-1,55	-1,81
N	0,20	0,48	0,75	1,02	1,29	1,55	1,81
N _x [*]	0,28	0,55	0,83	1,10	1,37	1,63	1,89

Группа 3. Листы стекла, содержащие хром и марганец

Здесь и далее показано, как применение хрома в сочетании с марганцем при низком N*₅ в соответствии с изобретением позволяет достичь практически постоянной окраски листа при любой толщине.

ПР7 и ПР8 примеры, приготовленные в лаборатории, соответствуют натрий-кальций-силикатным листам стекла согласно настоящему изобретению толщиной 5 мм с низким суммарным содержанием железа и содержат хром, марганец и кобальт в соответствии с вариантом осуществления данного изобретения. ПР9 и ПР10 примеры, приготовленные в лаборатории, соответствуют сравнительным натрий-кальций-силикатным листам стекла толщиной 5 мм. Оптические свойства листов стекла ПР7-10 измеряли и эффект от добавки кобальта вычисляли, как описано выше. Результаты показаны в табл. 4(a).

ПР11.x примеры (сравнительные) соответствуют листам стекла (с классической известково-натриевой матрицей стекла) с различной толщиной с суммарным содержанием железа (0,011 вес.%), сходным с содержанием в стеклах с низким содержанием железа, изготовленных по передовой технологии, и которые содержат хром и марганец. Оптические свойства листов стекла ПР11.x измеряли (ПР11.1) или вычисляли (ПР11.2-11.7), как описано выше и приведено в табл. 4(b).

Таблица 4(a)

	ПР7	ПР8	ПР9	ПР10
Толщина (мм)	5	5	5	5
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,0246	0,0107	0,0116	0,0101
Cr ₂ O ₃ (м.л.)	48	9	88	9
MnO (м.л.)	332	300	3740	50
Co (м.л.)	10,1	3,6	19,2	1,9
LTD (%, D65, 2°)	84,87	89,68	34,29	90,66
a* (D65, 10°)	0,03	0,02	20,26	-0,43
b* (D65, 10°)	0,08	0,08	0,08	0,08
N	0,09	0,08	20,26	0,44
N ₅ [*]	0,00	0,01	20,23	0,46

Таблица 4(б)

Сравнительные примеры:							
Листы стекла с низким содержанием железа с хромом и марганцем	ПР11 1	ПР11 2	ПР11 3	ПР11 4	ПР11 5	ПР11 6	ПР11 7
Толщина (мм)	5	10	15	20	25	30	35
Fe ₂ O ₃ (вес.%)	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011
Cr ₂ O ₃ (м.д.)	25	25	25	25	25	25	25
MnO (м.д.)	205	205	205	205	205	205	205
LTD (%, D65, 2°)	91,1	90,4	89,7	89,1	88,4	87,8	87,3
a* (D65, 10°)	0,60	1,12	1,61	2,06	2,48	2,86	3,22
b* (D65, 10°)	-0,11	-0,28	-0,43	-0,57	-0,69	-0,80	-0,90
N	0,61	1,16	1,67	2,14	2,57	2,97	3,34
N ₅ *	0,59	1,15	1,65	2,13	2,56	2,96	3,33

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Лист стекла, композиция которого содержит в качестве основной стеклянной матрицы следующие массовые доли компонентов: SiO₂ 60-78%; CaO 5-15%; Na₂O 10-20%,

а также суммарную массовую долю железа в процентах, рассчитанного как Fe₂O₃, равную 0,002-0,03%, и массовую долю SrO равную менее 0,1%, в каждом случае в пересчете на общий вес стекла, причем N₅* ≤ 0,05;

где N₅* определяется как

$$N_5^* = \sqrt{(a_5^* - a_0^*)^2 + (b_5^* - b_0^*)^2},$$

a₅* и b₅* измерен для листа толщиной 5 мм при пропускании освещения D65, 10°, SCI; a₀* и b₀* рассчитаны для листа толщиной 0 мм при пропускании освещения D65, 10°, SCI.

2. Лист стекла согласно предыдущему пункту, причем его N₅* ≤ 0,03.

3. Лист стекла согласно предыдущему пункту, причем его N₅* ≤ 0,01.

4. Лист стекла согласно любому из предыдущих пунктов, причем в основной стеклянной матрице дополнительно присутствуют следующие компоненты: Al₂O₃ 0-6%, B₂O₃ 0-1%, MgO 0-8%, K₂O 0-10%, BaO 0-1%, в каждом случае в пересчете на общий вес стекла.

5. Лист стекла согласно любому из предыдущих пунктов, причем композиция содержит массовую долю эрбия, рассчитанного как Er₂O₃, как указано далее 0,003-0,5%, или

композиция содержит селен, рассчитанный как Se, как указано далее 3-50 м.д., и кобальт, рассчитанный как Co, как указано далее 0,1-15 м.д., или

композиция содержит хром, рассчитанный как Cr₂O₃, как указано далее 3-75 м.д., и марганец, рассчитанный как MnO, как указано далее 50-1000 м.д.

6. Лист стекла согласно п.5, причем композиция содержит массовую долю эрбия, рассчитанного как Er₂O₃, как указано далее 0,003-0,5%.

7. Лист стекла согласно предыдущему пункту, причем композиция содержит массовую долю эрбия, рассчитанного как Er₂O₃, ≤ 0,1%.

8. Лист стекла согласно пп.6, 7, причем его композиция содержит массовую долю эрбия, рассчитанного как Er₂O₃, ≥ 0,01%.

9. Лист стекла согласно п.5, причем его композиция содержит селен, рассчитанный как Se, как указано далее 3-50 м.д., и кобальт, рассчитанный как Co, как указано далее 0,1-15 м.д.

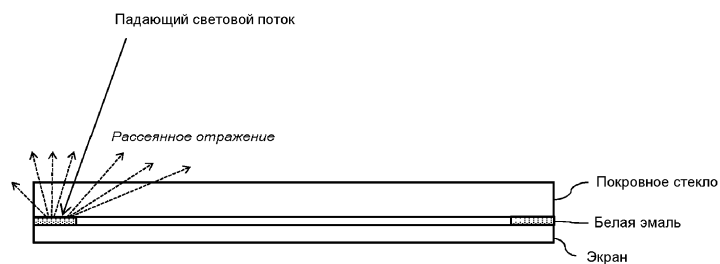
10. Лист стекла согласно п.5, причем его композиция содержит хром, рассчитанный как Cr₂O₃, как указано далее 3-75 м.д., и марганец, рассчитанный как MnO, как указано далее 50-1000 м.д.

11. Лист стекла согласно предыдущему пункту, причем композиция содержит Co, как указано далее 0,25-20 м.д.

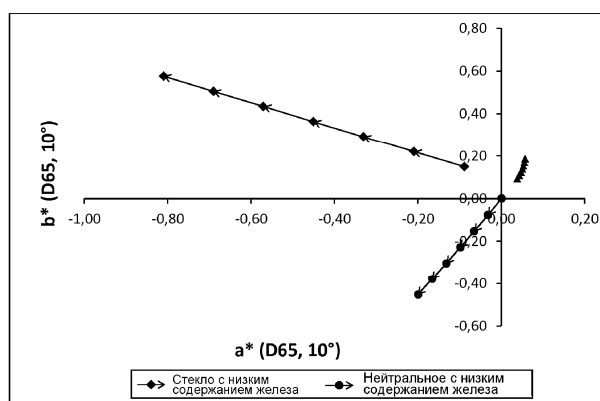
12. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, причем композиция содержит суммарную массовую долю железа 0,002-0,02%.

13. Лист стекла согласно предыдущему пункту, причем композиция содержит суммарную массовую долю железа 0,002-0,015%.

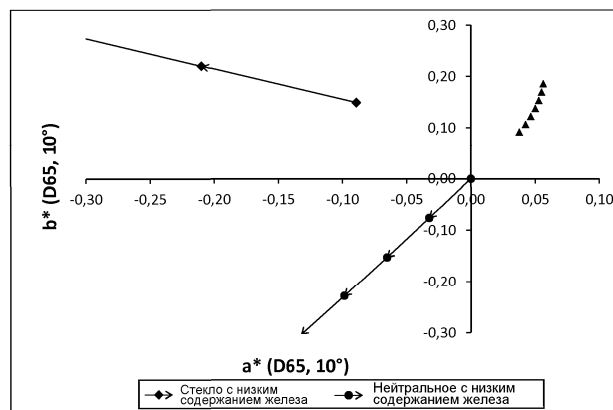
14. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, причем композиция характеризуется окислительно-восстановительным отношением ≤ 32%.



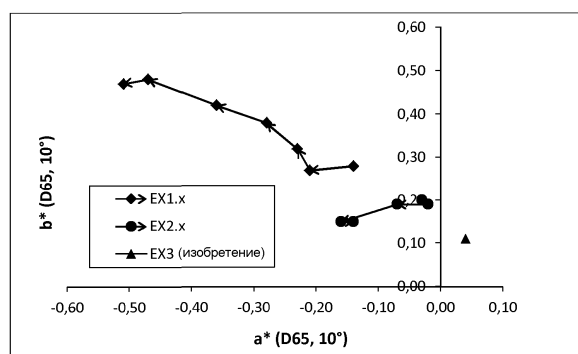
Фиг. 1



Фиг. 2(а)



Фиг. 2(б)



Фиг. 3

