

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202190503 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.06.17(51) Int. Cl. C03C 3/087 (2006.01)
C03C 4/10 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2019.08.28(54) ЛИСТ СТЕКЛА С ВЫСОКИМ ПРОПУСКАНИЕМ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ И
ОЧЕНЬ НИЗКИМ ПРОПУСКАНИЕМ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ

(31) 18194808.4

(72) Изобретатель:

(32) 2018.09.17

Богерт Мишель, Сартенер Янник,
Болан Франсуа (BE)

(33) EP

(86) PCT/EP2019/072990

(74) Представитель:

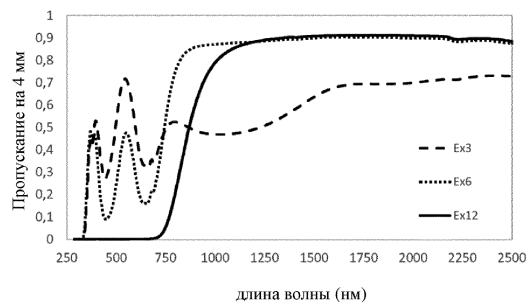
(87) WO 2020/057926 2020.03.26

Квашнин В.П. (RU)

(71) Заявитель:

АГК ГЛАСС ЮРОП (BE)

(57) Настоящее изобретение относится к листу стекла силикатного типа, который имеет состав (i), содержащий, причем содержание выражено в процентах по весу от общего веса стекла: общее железо (в пересчете на Fe_2O_3) - 0,002-1,1%; марганец (в пересчете на MnO) - $\geq 0,005\%$; и необязательно хром (в пересчете на Cr_2O_3) - 0-1,3% и характеризующийся суммой компонентов ($Fe_2O_3+MnO+Cr_2O_3$), представляющих собой общее железо, марганец и хром, выраженной в процентах по весу, $\geq 1\%$ отношением R1, определяемым как $Fe_2O_3^*/(49+0,43(Cr_2O_3^*-MnO^*)) < 1$; отношением R2, определяемым как $Fe_2O_3^*/(34+0,3(Cr_2O_3^*-MnO^*)) < 1$; при этом $Fe_2O_3^*$, MnO^* и $Cr_2O_3^*$ соответствуют относительному процентному содержанию относительно суммы ($Fe_2O_3+MnO+Cr_2O_3$). Такой лист стекла показывает в сущности очень низкое пропускание в видимом диапазоне вместе с высоким ИК-пропусканием в области 1000-2000 нм, особенно на представляющих интерес длинах волн 1050 и 1550 нм, тем самым является ценным в контексте самоуправляемых автомобилей, в частности тех, в которые полностью встроены системы LiDAR.



A1

202190503

202190503

A1

Лист стекла с высоким пропусканием в ближней ИК области и очень низким пропусканием в видимом диапазоне

1. Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к листу силикатного стекла с высоким пропусканием в ближней инфракрасной области, но с очень низким пропусканием в видимом диапазоне.

5 Это изобретение является особенно подходящим в контексте самоуправляемых автомобилей, в частности, тех, в которые полностью встроены системы LiDAR.

2. Описание предшествующего уровня техники

10 Необходимость в применении ИК техники непрерывно растет, в частности, при текущем впечатляющем развитии самоуправляемых автомобилей, большей частью полагающихся на системы LiDAR. Сегодня тенденции и спрос на рынке ведут к полному встраиванию этих систем LiDAR в автомобиль (по многим очевидным причинам, таким как эстетические показатели и предотвращение повреждения системы) и, в частности, установке за внутренней поверхностью одним или нескольких из его элементов остекления (заднего окна/заднего ветрового стекла/тылового ветрового стекла и/или
15 стеклянной отделки). Последние разработки в технологиях LiDAR для самоуправляемых автомобилей используют два основных представляющих интерес диапазона длин волн, а именно 1000–1100 нм (особенно 1050 нм) и 1500–2000 нм (особенно 1550 нм).

20 Обычные стекла, используемые в автотранспорте (бесцветное, цветное, с покрытием и т. п.) являются стеклами натриево-известково-силикатного типа и имеют преимущества, среди прочего, заключающиеся в высокой механической, химической стойкости и стойкости к износу при ограниченных затратах. Однако эти стекла показывают настолько слабое пропускание в ближней ИК области, что использование систем LiDAR, установленных за ними, является не целесообразным вследствие сильного
25 ослабления ИК-сигнала посредством поглощения указанным стеклом.

В последнее время было предложено использовать определенный состав стекла, который позволяет получать элемент остекления со значительно более высоким пропусканием в ближней ИК области, в частности, в диапазоне 750–1050 нм

(коэффициент поглощения $< 5 \text{ м}^{-1}$) при сохранении высокого уровня пропускания в видимом диапазоне, требуемого для смотрового элемента остекления в автомобилях (заднего окна/заднего ветрового стекла/тылового ветрового стекла). Это решение, в частности, описано в публикации РСТ WO2018/015312A1. Однако поскольку эти описанные составы стекла показывают высокое пропускание в видимом диапазоне, любой элемент, размещенный за ним, такой как система LIDAR, видим снаружи автомобиля и тем самым значительно ухудшает его эстетические показатели.

Недавно было предложено в документе WO2018/015313A1 сочетать известный пропускающий ИК излучение лист стекла с прозрачным для ИК излучения тонированным/непрозрачным покрытием, чтобы скрыть неэстетичный элемент системы LIDAR снаружи, в то же время обеспечивая хороший уровень рабочих характеристик указанной системы. Это покрытие может, например, быть слоем черной краски или черной пленки, не пропускающим (или очень слабо пропускающим) в видимом диапазоне, но имеющим высокое пропускание в представляющем интерес для применения инфракрасном диапазоне. Такая краска или пленка обычно выполнена из органических соединений. К сожалению, это решение, которое заключается в сочетании «бесцветного» или прозрачного листа стекла с черным слоем/черной пленкой, имеет несколько недостатков, таких как слабая устойчивость слоя/пленки (по сравнению с самим стеклом), которая тем самым ослабляет сборку, и также тот факт, что требуется наслаивание другого листа на этот лист стекла с покрытием. Наконец, действительно сложно закруглять/сгибать в различные формы лист стекла, покрытый таким черным слоем/такой черной пленкой.

Вне контекста самоуправляемых автомобилей и технологий LIDAR уровень техники также предлагает некоторые стекла, которые интенсивно окрашены до непрозрачности в общем объеме и показывают также очень хорошие характеристики пропускания в ближнем ИК диапазоне:

- Специальные стекла, называемые халькогенидные стекла, основаны на халькогенах (сера S, селен Se или теллур Te) и не содержат кислород. Халькогенидные стекла действительно известны как имеющие большое окно прозрачности в инфракрасной области, и некоторые составы могут быть непрозрачными для видимого излучения. Однако такие стекла имеют два основных недостатка. Во-первых, халькогенидные стекла имеют очень слабую механическую стойкость. Например, приведенные значения твердости для халькогенидных стекол находятся в диапазоне 0,39–2,35 ГПа (по сравнению

с 4,8–5,0 ГПа для натриево-известково-силикатных стекол). Во вторых, халькогенидные стекла известны своей дороговизной: в дополнение к очень дорогим сырьевым материалам, загрязнение кислородом не допустимо во время синтеза халькогенидного стекла, которое требуют сложных производственных печей с неотъемлемым ограничением с точки зрения размера, количества и цены фрагментов стекла. Наконец, халькогенидные стекла создают также некоторые крупные проблемы охраны окружающей среды. Эти недостатки определенно предотвращают их использование для замены традиционно используемых натриево-известково-силикатных стекол, то есть в автотранспортной сфере.

10 - Специально разработанный состав натриево-известково-силикатного стекла описан в документе WO2015/091106 в контексте ИК сенсорных дисплеев. Он содержит в матрице на основе натриево-известково-силикатного стекла хром и кобальт в определенных количествах и показывает очень насыщенный цвет до непрозрачности вместе с хорошими характеристиками с точки зрения пропускания в ближней ИК области.

15 К сожалению, его ИК пропускание достигает высоких значений только в ограниченном диапазоне длин волн 850–950 нм, что предотвращает его использование для технологий LIDAR, требующих высокого ИК пропускания для больших длин волн, то есть 1000–1100 и/или 1500–2000 нм, особенно 1050 нм и 1550 нм, например, для требований по защите глаз. В частности, состав этого известного стекла содержит общее железо в диапазоне

20 0,002–0,06 вес. %; хром (в пересчете на Cr_2O_3) от 0,0015 % до 1 % и кобальт (в пересчете на Co) от 0,0001 % до 1 %, при этом содержание хрома является таким, что: $\text{Cr}_2\text{O}_3 > (-17 \cdot \text{Co}) + 0,0535$.

Следовательно, уровень техники не предусматривает какого-либо решения для предоставления стекла (натриево-известково-)силикатного типа с высоким

25 пропусканием в ближней ИК области, особенно в диапазоне 1000–2000 нм, вместе с очень низким или нулевым пропусканием в видимом диапазоне без необходимости дополнительного черного/непрозрачного слоя, дополнительной черной/непрозрачной пленки.

Тем не менее, в контексте быстрого развития и значительного спроса рынка

30 на рабочие самоуправляемые автомобили в сочетании с увеличенным спросом потребителей на эстетические показатели определенно существует необходимость наличия листа стекла силикатного типа, показывающего высокое пропускание в ближнем ИК диапазоне, и особенно 1000–2000 нм, и имеющего в сущности очень низкое или

близкое к нулю пропускание в видимом диапазоне (что означает интенсивную окраску до непрозрачности в общем объеме). Такой лист стекла, установленный в автомобиле (то есть в виде отделки), затем позволяет поместить систему LIDAR (например, используя диапазон 1000–2000 нм) за его внутренней поверхностью, при этом одновременно:

- 5 - обеспечивая хорошие характеристики системы LIDAR;
- скрывая неэстетичный элемент (неэстетичные элементы) указанной системы снаружи автомобиля; и
- сохраняя уровень собственной стойкости (механической, химической, к износу) обычного стекла; и
- 10 - обеспечивая разумные затраты.

Такой лист стекла также является очень полезным в качестве покрывающей линзы для самих датчиков LIDAR. Обычные покрывающие линзы выполнены из пластмассы, что обеспечивает надлежащее пропускание инфракрасного излучения, но делает их очень некачественными с точки зрения долговечности. Пластмассы предлагают

15 действительно слабую механическую и химическую стойкость. В целом, стекло является предпочтительным материалом в результате его механических свойств, его долговечности, его стойкости к царапинам и также, поскольку оно может быть, при необходимости, упрочнено химическим или термическим образом. Кроме того, по сравнению с пластиком стекло, вследствие его более высокой температуры плавления и

20 более низкого СТЕ, является более подходящим при нагреве, то есть при сочетании с системой оттаивания в автотранспортном применении.

3. Цели изобретения

Целью настоящего изобретения является, в частности, устранение приведенных недостатков предшествующего уровня техники.

25 Более конкретно, одной целью изобретения является предоставление листа стекла силикатного типа с высоким пропусканием в ближней ИК области, особенно в области 1000–2000 нм, вместе с очень низким или нулевым пропусканием в видимом диапазоне, в то же время без ухудшения свойств устойчивости листа.

В частности, целью изобретения является обеспечение листа стекла

30 силикатного типа с высоким пропусканием в ближней ИК области, особенно в диапазоне 1000–2000 нм, вместе с очень низким или нулевым пропусканием в видимом диапазоне, вследствие его собственных свойств, таким образом, без необходимости дополнительного черного/непрозрачного слоя, дополнительной черной/непрозрачной пленки.

Другой целью изобретения является предоставление решения, устраняющего недостатки предшествующего уровня техники, и являющегося простым в изготовлении и недорогим.

4. Подробное описание изобретения

Изобретение относится к листу стекла силикатного типа, который имеет состав:

(i) содержащий, причем содержание выражено в процентах по весу от общего веса стекла:

- общее железо (в пересчете на Fe_2O_3) 0,002–1,1 %;

10 - марганец (в пересчете на MnO) $\geq 0,005$ %;
и необязательно,

- хром (в пересчете на Cr_2O_3) 0–1,3 %,

и

(ii) характеризующийся:

15 - суммой компонентов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$), представляющих собой общее железо, марганец и хром, выраженной в процентах по весу, ≥ 1 %

- отношением R1, определяемым как $\text{Fe}_2\text{O}_3^* / (49 + 0,43(\text{Cr}_2\text{O}_3^* - \text{MnO}^*)) < 1$;

20 - отношением R2, определяемым как $\text{Fe}_2\text{O}_3^* / (34 + 0,3(\text{Cr}_2\text{O}_3^* - \text{MnO}^*)) < 1$; при этом Fe_2O_3^* , MnO^* и Cr_2O_3^* соответствуют относительному процентному содержанию относительно суммы ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Следовательно, изобретение основано на новом и изобретательском подходе, поскольку оно позволяет найти решение, устраняющее недостатки предшествующего уровня техники. Авторы действительно обнаружили, что, как ни странно, добавление марганца в определенном количестве в стеклянную матрицу с низким/средним содержанием железа (общего железа от 20 до 1000 ppm) с учетом конкретных отношений R1 и R2 позволяет получить лист стекла, показывающий в сущности очень низкое пропускание в видимом диапазоне вместе с высоким ИК пропусканием в области 1000–2000 нм, особенно на представляющих интерес длинах волн 1050 и 1550 нм.

Для получения высокого пропускания в инфракрасной области натриево-известково-силикатные стекла содержат в себе некоторое количества железа, идущего в качестве примеси в большинстве используемых исходных материалов, которое, как известно, максимально уменьшает количество ионов двухвалентного железа Fe^{2+} в стекле.

5 Действительно, ионы двухвалентного железа (иногда в пересчете на FeO) в натриево-известково-силикатных стеклах поглощают в ближней инфракрасной области вследствие их широкой полосы поглощения с центром на 1050 нм. В известных стеклах с низким содержанием железа, содержащих хром, как описано, например, в документе WO2015/091106, хром добавляют в количестве, приспособленном для окисления всех Fe^{2+}
10 в Fe^{3+} , для получения высокого пропускания в ближней ИК области. Поскольку хром известен уже много лет в качестве классического сильного красителя для стекла, увеличение дополнительно содержания хрома в стекле выше порога, требуемого для полного окисления железа, приведет к значительному уменьшению пропускания в видимом диапазоне, в то же время сохранится низкий уровень ИК пропускания, поскольку
15 количество Fe^{2+} составляет ноль, и поскольку известно, что поглощение ионов Cr^{3+} или Cr^{6+} не происходит выше 850 нм (по Bamford). Однако авторы неожиданно наблюдали, что этот ожидаемый результат на основе того, что известно в уровне техники, не был получен. Действительно, начиная со стекла, содержащего хром, без обнаруженных Fe^{2+} и постепенно добавляя дополнительно Cr_2O_3 уменьшают пропускание в ближней ИК
20 области (особенно на 1050 и 1550 нм). В качестве иллюстрации, в таком стекле, содержащем хром, действительно получают низкое пропускание в видимом диапазоне ($TL < 10\%$) с количеством $Cr_2O_3 > 1,3$ вес. %, но ИК пропускание на 1050 нм (T_{1050}) падет ниже 88 %.

Авторы наблюдали, что добавление значительного количества марганца в
25 стекло, необязательно в сочетании с некоторым количеством хрома, имеет значительно большую эффективность для достижения цели изобретения по сравнению со стеклами, содержащими только хром в больших количествах. Марганец со степенью окисления Mn^{3+} поглощает видимое излучение благодаря широкой полосе поглощения на ~ 490 нм и имеет приведенную малую полосу поглощения на около 1000 нм (по Bamford). Другая
30 приведенная валентность марганца в стекле при условиях плавления, получаемых в промышленных печах, составляет Mn^{2+} , она почти не обеспечивает поглощения при длинах волн видимого диапазона и ближней ИК области. Тот факт, что окрашивание/обеспечение непрозрачности стекла с марганцем дает лучшее пропускание в

ближней ИК области для подобного уровня пропускания в видимом диапазоне, был тогда неожиданным.

5 В настоящем описании и формуле изобретения для количественного выражения пропускания в видимом диапазоне (также называемого светопропусканием/светопрозрачностью или TL) листа стекла учитывают пропускание в видимом диапазоне с источником света D65 для толщины листа 4 мм (TLD4) при телесном угле обзора 2° (согласно стандарту ISO9050). Пропускание в видимом диапазоне (TL) представляет процент потока излучения, испускаемого в диапазоне длин волн от 380 нм до 780 нм, который пропущен через лист стекла.

10 В настоящем описании и формуле изобретения также для количественного выражения ИК пропускания, учитывают пропускание для толщины листа 4 мм при телесном угле обзора 2° (согласно стандарту ISO9050), которое представляет процент потока излучения, испускаемого на конкретной длине волны в ближнем ИК диапазоне, а именно 1050 нм (T_{1050}) и 1550 нм (T_{1550}), который пропущен через лист стекла.

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

20 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 диапазоне включены безоговорочно, как если бы они были указаны явным образом. Также в настоящем тексте значения содержания приведены в процентах по весу в пересчете на общий вес стекла (также указываемого как вес. %) за исключением явного указания иного (т. е. в ppm). Более того, если приведен состав стекла, это относится к общему составу стекла.

25 Термин «стекло» в контексте изобретения следует понимать как означающий полностью аморфный материал, таким образом исключая любой кристаллический материал, даже частично кристаллический материал (такой как, например, стеклокристаллические или стеклокерамические материалы).

30 Лист стекла изобретения может быть изготовлен начиная с плавления партии сырьевых материалов стекла в стеклоплавильной печи/стеклоплавильном бассейне и затем создания из получаемого в результате плавленого стекла желаемой формы с

использованием флоат-процесса, процесса вытягивания, процесса проката или любого другого известного процесса для изготовления листа стекла, начиная с расплавленного состава стекла. В варианте осуществления изобретения лист стекла является листом флоат-стекла. Термин «лист флоат-стекла» следует понимать как лист стекла, образованный известным процессом изготовления флоат-стекла. Другая формовочная/технологическая обработка может следовать за процессом изготовления.

Под «листом стекла» в настоящем изобретении следует понимать стеклянное изделие листовидной формы, включая плоское стекло, закругленное стекло, гнутое стекло, линзу и т. п.

Лист стекла согласно изобретению может иметь различные размеры, от малых размеров (например, для покрывающих линз), средних размеров (например, для остекления автотранспортных средств) до очень больших размеров (до «DLF» или «PLF» размеров). Лист стекла согласно изобретению может также иметь толщину от 0,1 до 25 мм в зависимости от целевого применения. Предпочтительно лист стекла согласно изобретению имеет толщину от 1 до 8 мм, и более предпочтительно от 1,5 до 5 мм.

Согласно изобретению состав изобретения содержит общее железо (в пересчете на Fe_2O_3) в следующем количестве: 0,002–1,1 вес. %. В настоящем описании, когда речь идет об общем железе в составе стекла, также используют «общее железо» и « Fe_2O_3 », и общее железо выражают в пересчете на Fe_2O_3 . Минимальное значение 0,002 вес. % делает возможным не превышать чрезмерно затраты на стекло, поскольку такие низкие значения железа часто требуют дорогих исходных материалов высокой чистоты и/или их дорогой очистки. Согласно варианту осуществления состав содержит общее железо в следующем количестве: 0,002–0,6 вес. %. Предпочтительно состав содержит общее железо в следующем количестве: 0,002–0,4 вес. %. Более предпочтительно состав содержит общее железо в следующем количестве: 0,002–0,2 вес. % или даже 0,002–0,1 вес. %. В более предпочтительном варианте осуществления состав содержит общее железо в следующем количестве: 0,002–0,08 вес. % или даже 0,002–0,06 вес. %. В наиболее предпочтительном варианте осуществления состав содержит общее железо в следующем количестве: 0,002–0,04 вес. % или даже 0,002–0,02 вес. %. Уменьшение максимального значения общего железа позволяет достигать более низкого пропускания в видимом диапазоне для заданного количества марганца.

Согласно варианту осуществления изобретения лист стекла содержит марганец (в пересчете на MnO) $\leq 5\%$. Предпочтительно состав содержит марганец (в пересчете на MnO) $\leq 4\%$. Более предпочтительно состав содержит марганец (в пересчете на MnO) $\leq 3\%$.

5 Согласно изобретению состав характеризуется суммой компонентов ($Fe_2O_3 + MnO + Cr_2O_3$), представляющих собой общее железо, марганец и хром, выраженной в процентах по весу, $\geq 1\%$. Предпочтительно сумма компонентов ($Fe_2O_3 + MnO + Cr_2O_3$), представляющих собой общее железо, марганец и хром, выражена в процентах по весу, $\geq 1,1\%$. Более предпочтительно сумма компонентов ($Fe_2O_3 + MnO + Cr_2O_3$),
10 представляющих собой общее железо, марганец и хром, выражена в процентах по весу, $\geq 1,2\%$. Эти варианты осуществления имеют преимущества для уменьшения пропускания в видимом диапазоне.

Согласно изобретению состав характеризуется отношением R1, определяемым как $Fe_2O_3^* / (49 + 0,43(Cr_2O_3^* - MnO^*)) < 1$. Такие значения R1 позволяют
15 достигать полного окисления железа до Fe^{3+} , чтобы тем самым избежать наличия частиц Fe^{2+} , которые обеспечивают поглощение в ближней инфракрасной области.

Согласно изобретению состав характеризуется отношением R2, определяемым как $Fe_2O_3^* / (34 + 0,3(Cr_2O_3^* - MnO^*)) < 1$. Такие значения R2 позволяют достигать очень низкого пропускания в видимом диапазоне даже до непрозрачности.

20 Согласно варианту осуществления изобретения лист стекла имеет пропускание в видимом диапазоне TLD4 ниже 20% и предпочтительно ниже 15% или даже ниже 12% . Более предпочтительно лист стекла имеет пропускание в видимом диапазоне TLD4 ниже 10% или даже ниже 8% , или лучше ниже 6% , или даже еще лучше ниже 5% . Непрозрачность улучшается, когда TLD4 все более уменьшается. Оптимально
25 лист стекла имеет пропускание в видимом диапазоне TLD4 ниже 2% , даже ниже 1% . Полной непрозрачности достигают, когда значение TLD4 приближается близко к 0 или равно ему.

Согласно другому варианту осуществления изобретения лист стекла характеризуется пропусканием T_{1050} , которое выше 80% и предпочтительно выше 82% .
30 Более предпочтительно лист стекла характеризуется пропусканием T_{1050} , которое выше

85 % и особенно предпочтительно выше 87 %. В особенно предпочтительном варианте осуществления лист стекла характеризуется пропусканием T_{1050} , которое выше 90 %.

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения лист стекла характеризуется пропусканием T_{1550} , которое выше 80 % и предпочтительно выше 85 %.

- 5 Более предпочтительно лист стекла характеризуется пропусканием T_{1550} , которое выше 87 % и особенно предпочтительно выше 90 %.

В изобретении состав содержит необязательно хром в пересчете на Cr_2O_3 в следующем количестве: 0–1,3 %. В данном документе термин «необязательно», связанный с хромом, означает, что (i) содержание в Cr_2O_3 может быть 0 вес. % (состав не
10 содержит хрома в пределах обнаружения обычно используемых методик для анализа составов стекла), и (ii) состав может содержать Cr_2O_3 до количества 1,3 вес. %.

Согласно изобретению состав изобретения содержит марганец (в пересчете на MnO) $\geq 0,005$ %. Предпочтительно состав содержит марганец (в пересчете на MnO) $\geq 0,01$ %. Более предпочтительно состав содержит марганец (в пересчете на MnO) $\geq 0,02$ %
15 или лучше $\geq 0,02$ %, при этом увеличение минимального значения марганца позволяет достигать низкого пропускания в видимом диапазоне для заданного количества общего железа, даже если это умеренным образом отрицательно влияет на пропускание в ближней ИК области.

Предпочтительно состав необязательно содержит хром в пересчете на Cr_2O_3
20 в следующем количестве: 0–0,8 % или даже 0–0,5 % или даже лучше 0–0,3 %. Более предпочтительно состав необязательно содержит хром в пересчете на Cr_2O_3 в следующем количестве: 0–0,15 % или даже 0–0,1 % или даже лучше 0–0,06 %. В наиболее предпочтительном варианте осуществления состав необязательно содержит хрома в пересчете на Cr_2O_3 в следующем количестве: 0–0,02 % или даже 0–0,01 %. Такое
25 уменьшение верхнего предела Cr_2O_3 позволяет получать лучшие характеристики пропускания на 1050 и 1550 нм.

Преимущественно состав листа стекла не содержит Cr_2O_3 . Под отсутствием содержания Cr_2O_3 подразумевают, что состав имеет содержание $Cr_2O_3 < 0,0005$ вес. %, предпочтительно $< 0,0003$ вес. %. Этот вариант осуществления является
30 преимущественным в том, что:

- хром является химической частицей, использования которой предпочтительно избегают в потребительских товарах в целом по медицинским причинам и по причинам охраны окружающей среды; и
- получают лучшие результаты: для заданного пропускания в видимом диапазоне T1050 и T1550 выше.

5

Согласно первой основной альтернативе изобретения состав содержит:

марганец (в пересчете на MnO)	> 1 %; и
хром (в пересчете на Cr ₂ O ₃)	0–0,15 %.

Такой вариант осуществления является особенно предпочтительным, поскольку он позволяет достигать низкого пропускания в видимом диапазоне с очень высоким пропусканием на 1050 и 1550 нм. Согласно этой первой основной альтернативе изобретения предпочтительно состав содержит общее железо (в пересчете на Fe₂O₃) в следующем количестве: 0,002–0,2 % и более предпочтительно 0,002–0,1 % или даже 0,002–0,04 %. Согласно этой первой основной альтернативе изобретения предпочтительно также состав содержит марганец в пересчете на MnO в следующем количестве: $\geq 1,1$ % или даже $\geq 1,2$ или даже лучше $\geq 1,3$ %. Согласно этой первой основной альтернативе изобретения предпочтительно также состав содержит хром в пересчете на Cr₂O₃ в следующем количестве: 0–0,1 % или даже 0–0,06 %, или даже 0–0,02 %, или даже лучше 0–0,01 %. В наиболее предпочтительном варианте осуществления согласно этой первой основной альтернативе состав не содержит Cr₂O₃. Альтернативно, согласно этой первой основной альтернативе изобретения состав содержит хром в пересчете на Cr₂O₃ в следующем количестве: 0,0005–0,15 % или даже 0,001–0,15 %, или даже 0,002–0,15 %.

15

20

Согласно второй основной альтернативе изобретения состав содержит:

марганец (в пересчете на MnO)	0,005–1 %; и
хром (в пересчете на Cr ₂ O ₃)	0,2–1,3 %.

25

Такой вариант осуществления является особенно предпочтительным, поскольку он позволяет достичь низкого пропускания в видимом диапазоне с высоким пропусканием на 1050 и 1550 нм. Согласно этой второй основной альтернативе изобретения предпочтительно состав содержит марганец (в пересчете на MnO) в следующем количестве: 0,01–1 % или даже 0,05–1 %, или даже лучше 0,1–1 %. Более предпочтительно состав содержит марганец (в пересчете на MnO) в следующем количестве: 0,2–1 % или даже 0,3–1 %, или даже лучше 0,4–1 %. Согласно этой второй

30

основной альтернативе изобретения предпочтительно также состав содержит хром в пересчете на Cr_2O_3 в следующем количестве: 0,2–1,1 % или даже 0,2–1 %, или даже 0,2–0,8 %, или даже лучше 0,2–0,7 %.

5 Первая и вторая основные альтернативы изобретения могут сочетаться при совместимости с одним или несколькими конкретными вариантами осуществления, описанными в данном документе.

Преимущественно состав листа стекла имеет отношение $R3$, определяемое как $\text{MnO} / (\text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3) > 0,3$, при этом каждое содержание выражено в вес. %. Предпочтительно отношение $R3 > 0,5$ или лучше $R3 > 0,7$. Более предпочтительно $R3 >$
10 0,9. Такое увеличение более низкого диапазона в $R3$ позволяет получать лучшие характеристики пропускания на 1050 и 1550 нм, в то же время сохраняя TL очень низким.

Согласно преимущественному варианту осуществления изобретения состав содержит ванадий (в пересчете на V_2O_5) в следующем количестве: 0,005–0,3 %. Такой вариант осуществления позволяет придавать листу стекла свойства УФ-фильтра, означая,
15 что присутствие ванадия в составе приводит в результате к значительному поглощению излучения в УФ диапазоне.

Лист стекла согласно изобретению может быть листом стекла, полученным посредством флоат-процесса, процесса вытягивания или процесса проката, или любого другого известного процесса для изготовления листа стекла из расплавленного состава
20 стекла. Согласно предпочтительному варианту осуществления согласно данному изобретению лист стекла является листом флоат-стекла. Термин «лист флоат-стекла» следует понимать как означающий лист стекла, образованный посредством флоат-процесса, который заключается в выливании расплавленного стекла в ванну расплавленного олова при восстанавливающих условиях. Лист флоат-стекла содержит,
25 известным образом, «оловянную поверхность», то есть поверхность, обогащенную оловом, в теле стекла возле поверхности листа. Под термином «обогащенный оловом» следует понимать увеличение концентрации олова по отношению к составу стекла во внутренней части, которая может или не может быть по существу им заполнена (лишенная олова).

30 Лист силикатного стекла согласно изобретению выполнен из стекла, которое может принадлежать к различным категориям. Стекло может, таким образом, быть

стеклом натриево-известково-силикатного, алюмосиликатного или боросиликатного типа и подобным. Предпочтительно состав листа стекла содержит следующее, выраженное в процентах по весу, 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 %;
5	CaO	0–15 %;
	MgO	0–10 %;
	K ₂ O	0–10 %;
	BaO	0–5 %.

В варианте осуществления состав листа стекла содержит MgO \geq 0,1 % и
10 предпочтительно MgO \geq 0,5 %.

Более предпочтительно особенно по причине низких производственных
затрат состав стекла представляет собой стекло натриево-известково-силикатного типа.
Согласно этому варианту осуществления под «стеклом натриево-известково-силикатного
типа» подразумевают, что состав содержит следующее, выраженное в процентах по весу,
15 в пересчете на общий вес стекла:

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

Согласно этому варианту осуществления предпочтительно состав стекла
25 содержит следующее, выраженное в процентах по весу, в пересчете на общий вес стекла:

	SiO ₂	60–78 вес. %;
	Al ₂ O ₃	0–6 вес. %;
	B ₂ O ₃	0–1 вес. %;
	CaO	5–15 вес. %;
30	MgO	0–8 вес. %
	Na ₂ O	10–20 вес. %;
	K ₂ O	0–10 вес. %;

BaO 0–1 вес. %.

В другом варианте осуществления изобретения состав содержит следующее, выраженное в весовых процентах в пересчете на общий вес стекла:

- 5 $65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78$ вес. %;
- $5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20$ вес. %;
- $0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5$ вес. %
- $1 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 6$ вес. %;
- $0 \leq \text{CaO} < 4,5$ вес. %;
- $4 \leq \text{MgO} \leq 12$ вес. %;
- 10 $(\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO})) \geq 0,5$.

В частности, примеры основных стеклянных матриц для состава согласно изобретению описаны в опубликованных РСТ заявках на патент WO2015/150207A1, WO2015/150403A1, WO2016/091672, WO2016/169823 и WO2018/001965.

- 15 Состав листа стекла может содержать помимо примесей, присутствующих, в частности, в исходных материалах, низкую долю добавок (таких как средства, которые способствуют плавлению или осветлению стекла) или компоненты, возникающие при растворении футеровки, составляющей печи для плавления.

- 20 Состав стекла изобретения может также содержать некоторые другие красители, чем те, которые описаны в отношении настоящего изобретения (а именно железо, марганец и хром), поскольку примеси обусловлены в основном конкретными загрязненными сырьевыми материалами. Примерами таких примесей являются молибден, кобальт, никель, медь.

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

Согласно одному варианту осуществления изобретения лист стекла изобретения может быть покрыт по меньшей мере одним покрытием. Примерами такого покрытия являются:

- прозрачный и электропроводящий тонкий слой (то есть слой на основе SnO₂:F, SnO₂:Sb или ITO (оксида индия и олова), ZnO:Al или также ZnO:Ga);
- противоотражающий слой;
- 5 - слой, не оставляющий отпечатков пальцев, или обработанный таким образом, чтобы уменьшить или предотвратить фиксирование отпечатков пальцев;
- нанесение черной эмали для эстетических показателей и улучшения соединения;
- 10 - сеть с серебряным отпечатком для функции нагрева; и/или
- защищающий от загрязнения и/или гидрофобный слой.

Согласно желаемым целевым применениям и/или свойствам другой (другие) слой (слои)/обработка (обработки) может быть (могут быть) нанесен (нанесены)/выполнен (выполнены) на одной и/или другой поверхности листа стекла согласно изобретению.

- 15 Лист стекла изобретения может преимущественно быть использован в качестве остекления автотранспортного средства, особенно в виде отделки. В таком случае, в контексте самоуправляемых автомобилей система LIDAR может быть полностью встроена в автомобиль (тем самым гарантируя эстетические показатели и предотвращая повреждение системы) с установкой за внутренней поверхностью
- 20 указанного остекления.

Таким образом, изобретение также относится к использованию листа стекла согласно изобретению:

- в качестве автомобильного остекления, предпочтительно в качестве элемента отделки; или
- 25 - в качестве покрывающей линзы для датчика LIDAR.

Даже если контекст настоящего изобретения был описан с конкретным применением встроенных в автомобиль систем LIDAR, лист стекла изобретения может также преимущественно быть использован в любой другой технологии, требующей очень низкое пропускание или очень насыщенный цвет для стекла вместе с очень хорошими характеристиками в ближнем ИК диапазоне, особенно для 1000–1550 нм. Например, он может иметь высокую ценность в оптической технологии «определения давления с помощью планарного рассеивания света» (PSD) или «эффекта нарушенного полного

30

внутреннего отражения» (FTIR) для определения положения одного или нескольких объектов (например, пальца или стилуса) на поверхности указанного листа, который, с учетом его цвета от более или менее насыщенного до непрозрачного, способен частично или полностью скрывать объекты/компоненты, находящиеся за/под ним.

5 Тем не менее, в качестве примеров использования лист стекла изобретения может также иметь высокую ценность:

(1) в качестве декоративной панели, расположенной перед источником нагрева излучением (вокруг него), скрывая (частично или полностью) непривлекательную сторону источника нагрева, но позволяя ИК излучению пройти, и, таким образом, делая
10 возможным хороший результат от указанного нагрева;

(2) в качестве архитектурного или декоративного стекла для перемишки;

(3) в качестве варочной панели вместо обычно используемых дорогих специальных стекол (стеклокерамики или борфлотоата, или даже пирекса);

(4) в качестве указательного устройства на портативных компьютерах
15 (обычно известного как «сенсорная панель»), иногда использующего технологию, требующую инфракрасного излучения. В этом случае лист стекла является предпочтительно очень темным, в действительности даже непрозрачным, по цвету и, таким образом, скрывает электронные компоненты, расположенные под ним;

(5) в качестве элемента передней поверхности мебели и, в частности,
20 мебели, предназначенной для встраивания дистанционно управляемых электрических/электронных приборов, скрывающего из вида непривлекательную сторону таких приборов, но позволяющего проходить сигналу, испускаемому устройствами дистанционного управления. Это связано с тем, что большинство бытовых электрических/электронных приборов (телевизоров, устройств с высокой точностью
25 воспроизведения звука, DVD-плееров, игровых приставок и подобного) являются дистанционно управляемыми, использующими корпус, который испускает сигналы в ближней инфракрасной области. Однако эта дистанционная система управления демонстрирует, в частности, два недостатка: (i) сигнал часто искажается присутствием вторичного излучения в видимой области (солнцем, осветительные устройства), что
30 делает ее менее чувствительной, и (ii) это требует, чтобы приборы были досягаемы посредством ИК сигнала дистанционного управления, и, таким образом, они не могут быть скрыты внутри предмета мебели, даже если спрос, тем не менее, растет в этом направлении по эстетическим причинам.

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

5 Примеры

Различные листы/образцы стекла согласно изобретению и не согласно изобретению (сравнительные) были приготовлены с разным количеством общего железа, марганца и хрома в виде 3 наборов примеров.

10 Для получения образцов стекла из наборов#1-2 исходные материалы были смешаны в виде порошка и помещены в тигель для плавления согласно идентичному основному составу, указанному в таблице ниже, и в который были добавлены исходные материалы, имеющие общее железо, марганец и хром в разном количестве в качестве целевой функции содержания конечного состава (следует отметить, что железо уже, по меньшей мере частично, присутствует в исходных материалах основного состава в
15 качестве примеси).

<i>Основной состав для наборов № 1–2</i>	Содержание [% по весу]
CaO	8,86
K ₂ O	0,01
Na ₂ O	12,96
SO ₃	0,41
Al ₂ O ₃	0,03
MgO	4,07
SiO ₂	до 100 %

Для получения образцов стекла из набора#3 исходные материалы были смешаны в виде порошка и помещены в тигель для плавления согласно изменяемым основным составам, и к которым были добавлены исходные материалы, имеющие общее железо, марганец и хром в фиксированных количествах.

20 Оптические свойства каждого образца, формованного и обработанного в виде листа, были определены на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950, оснащенный интегрирующей сферой с диаметром 150 мм, и, в частности:

- пропускание в ближней инфракрасной области было определено согласно стандарту ISO9050 для толщины 4 мм при телесном угле обзора 2° и для конкретных длин волн, а именно 1050 нм (T_{1050}) и 1550 нм (T_{1550});

5 - пропускание света TL было также определено согласно стандарту ISO9050 для толщины 4 мм при телесном угле обзора 2° (с источником света D65) и для диапазона длины волны от 380 до 780 нм.

Набор № 1

Примеры от 9 до 13 соответствуют листам стекла согласно изобретению.

Пример 1 (сравнительный) соответствует стеклу с низким содержанием железа, содержащему хром и кобальт согласно WO2015/091106. Примеры 2–7 (сравнительные)

5 соответствуют листам стекла с марганцем и хромом не в соответствии с изобретением.

Пример 8 (сравнительный) соответствует листу стекла с марганцем не в соответствии с изобретением.

Каждый пример 9–13 согласно изобретению был оптимизирован так, чтобы:

10 - максимально увеличить пропускание ближнего инфракрасного излучения, особенно на 1050 и 1550 нм, для достижения, в частности, значений выше 80 % и лучше выше 85–90 %;

- в то же время сводя к минимуму его пропускание в видимом диапазоне ТЛ, в частности, для достижения значений <20 % и более предпочтительно значений ниже 10 %, 5 % (достигая затем необходимой непрозрачности).

15 Таблица 1 представляет оптические свойства для примеров 1–13, их соответствующие количества железа, марганца и хрома (и кобальта), их сумму ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, упоминаемую как «Сумма») и их определенные отношения R1 и R2.

Таблица 1

	EX 1	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6	EX 7	EX 8	EX9	EX1 0	EX1 1	EX1 2	EX1 3
Fe₂O₃ (вес. %)	0,0 1	1,2	0,6	0,8 5	0,6	0,4	0,3	0,1 1	0,01 5	0,01 3	0,01 5	0,01 5	0,18 7
MnO (вес. %)	/	0,2	0,3	0,4	0,8	0,3	0,5	1,4	2,36	1,4	1,4	0,8	0,73
Cr₂O₃	0,0	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0	0	0	0,14	0,6	0,27

(вс. %)	7	2	6	1									
Co (вс. %)	0,21	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
Сумма	0,08	1,72	1,06	1,36	1,50	1,00	1,00	1,51	2,38	1,41	1,56	1,42	1,19
Fe₂O₃* (%)	/	70	57	63	40	40	30	7	1	1	1	1	16
Cr₂O₃* (%)	/	19	15	8	7	30	20	0	0	0	9	42	23
MnO* (%)	/	12	28	29	53	30	50	93	99	99	90	57	61
R1	/	1,34	1,31	1,57	1,38	0,82	0,83	0,80	0,10	0,14	0,07	0,02	0,49
R2	/	1,93	1,88	2,26	2,00	1,18	1,20	1,18	0,15	0,22	0,10	0,04	0,70
TL (%)	0,4	39,3	59,3	61,6	66,0	35,9	40,5	32,0	4,5	11,9	1,3	0	0,8
T₁₀₅₀ (%)	54,8	28,7	46,9	33,4	50,1	87,6	89,8	90,8	88,9	90,0	87,6	83,0	86,9
T₁₅₅₀	0,1	51,	65,	55,	68,	90,	91,	91,	91,7	91,8	91,6	90,9	91,5

(%)		9	8	6	1	2	3	8					
-----	--	---	---	---	---	---	---	---	--	--	--	--	--

Таблица 1 показывает, что присутствие общего железа, марганца и необязательно хрома в содержании согласно изобретению, в то же время с учетом условий обозначенных в «сумме», R1 и R2 делают возможным получение листа стекла с пропусканием в видимом диапазоне, которое является очень низким (от 11,9 до 0 %), и с высоким пропусканием на 1050 нм (83–90 %) и 1550 нм (90,9–91,8 %). Невыполнение одного из условий изобретения приводит к значительному ухудшению по меньшей мере одного из TL или $T_{1050, 1550}$.

Сначала в отношении примера 1, результаты показывают что, даже если это стекло является «непрозрачным», вследствие того, что его TL очень близко к 0, его пропускание на представляющих интерес длинах волн (1050 и 1550 нм) является неудовлетворительным: низкие характеристики на 1050 нм ($T_{1050} = 54,8 \%$) и почти полное поглощение излучения на 1550 нм ($T_{1550} = 0,1 \%$). Этот лист стекла был выполнен, чтобы быть эффективным для пропускания меньших длин волн в ИК области, около 850-950 нм ($T_{850} EX1 = 87,5 \%$).

На фиг. 1 представлены кривые пропускания в диапазоне длин волн от 300 до 2000 нм (вмещающем видимую и ближнюю инфракрасную области) для примеров 3, 6 и 12.

Набор № 2

Примеры 14–23 соответствуют листам стекла согласно изобретению.

5 Таблица 2 представляет оптические свойства для примеров 14–23, их соответствующие количества железа, марганца и хрома, их сумму ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, упомянутую как «Сумма») и также их определенные отношения R1, R2 и R3.

Таблица 2

	EX1 4	EX1 5	EX1 6	EX1 7	EX 18	EX19	EX2 0	EX2 1	EX2 2	EX2 3
Fe₂O₃ (вес. %)	0,58	0,01 5	0,58	0,06	0,58 1	0,015	0,29 7	0,01 5	0,01 5	0,01 5
MnO (вес. %)	0,07	1,39	0,12	1,38	0,17	3,5	0,26	2,5	0,75	2,5
Cr₂O₃ (вес. %)	0,74	0,05	0,73	0,09	0,73	0	0,56	0,05	0,3	0,1
Fe₂O₃* (%)	41,7	1,0	40,6	3,9	39,2	0,4	26,6	0,6	1,4	0,6
Cr₂O₃* (%)	53,2	3,4	51,0	5,9	49,3	0,0	50,1	1,9	28,2	3,8
MnO* (%)	5,0	95,5	8,4	90,2	11,5	99,6	23,3	97,5	70,4	95,6
Сумма	1,39	1,46	1,43	1,53	1,48	3,52	1,12	2,57	1,07	2,62

R1	0,60	0,11	0,60	0,31	0,60	0,07	0,44	0,07	0,05	0,06
R2	0,86	0,16	0,87	0,45	0,87	0,10	0,63	0,11	0,07	0,09
R3	0,09	0,97	0,14	0,94	0,19	1,00	0,32	0,98	0,71	0,96
TL (%)	8	6,7	4,5	4,3	2,7	2,1	1,47	1,71	0,3	0,63
T₁₀₅₀ (%)	87,5	89,3	87	88,8	86,6	87,9	87,8	88,1	86	86,6
T₁₅₅₀ (%)	90,6	91,7	90,6	91,7	90,6	91,5	91	91,6	91,4	91,5

Результаты из этого набора примеров (таблица 2) показывают, что для листов стекла с подобным уровнем TL лучшие характеристики пропускания на 1050 и/или 1550 нм могут быть достигнуты с отношением R3, которое увеличивается (R3 определяют как $MnO/(MnO + Cr_2O_3)$), при этом каждое содержание выражено в вес. %).

- 5 Следует отметить, что увеличение T_{1050} или T_{1550} , составляющее 0,5 %, является уже значительным и ценным в большинстве описанных применений (то есть систем LIDAR).

Набор № 3

10 Примеры 24–26 соответствуют листам стекла согласно изобретению с разными основными составами (стеклянной матрицей) и фиксированными количествами общего железа, марганца и хрома. Пример 24 соответствует стеклу натриево-известково-силикатного типа, пример 25 соответствует стеклу алюмосиликатного типа и пример 26 соответствует стеклу боросиликатного типа.

15 Таблица 3 представляет оптические свойства для примеров 24–26, их соответствующие основной состав и количества железа, марганца и хрома, и также их определенные отношения R1 и R2.

	EX24	EX25	EX26
SiO₂	71,4	65,4	65,7
Al₂O₃	0	7,93	0
B₂O₃	0	0	6
CaO	9,03	8,35	9,21
MgO	4,22	3,86	4,18
Na₂O	13,49	12,78	13,02
K₂O (век. %)	0,013	0,014	0,013
TiO₂	0,016	0,015	0,016
Fe₂O₃	0,194	0,192	0,2
MnO	0,75	0,75	0,75
Cr₂O₃	0,55	0,55	0,55
SO₃ (век. %)	0,29	0,20	0,34
Fe₂O₃* (%)	13	13	13
Cr₂O₃* (%)	37	37	37
MnO* (%)	50	50	50
R1	0,30	0,30	0,31
R2	0,43	0,43	0,44
TL (%)	0	0,1	0
T₁₀₅₀ (%)	84,3	82,2	80,4
T₁₅₅₀ (%)	91,2	89,8	90,7

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Лист стекла силикатного типа, который имеет состав,
 (i) содержащий, причем содержание выражено в процентах по весу от общего веса стекла:

5 - общее железо (в пересчете на Fe_2O_3) 0,002–1,1 %;
 - марганец (в пересчете на MnO) $\geq 0,005$ %;

и необязательно,

- хром (в пересчете на Cr_2O_3) 0–1,3 %,

и

- 10 (ii) характеризующийся:
 - - суммой компонентов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$), представляющих собой общее железо, марганец и хром, выраженной в процентах по весу, ≥ 1 %
 - - отношением R1, определяемым как $\text{Fe}_2\text{O}_3^* / (49 + 0,43(\text{Cr}_2\text{O}_3^* - \text{MnO}^*)) < 1$; и
 15 - - отношением R2, определяемым как $\text{Fe}_2\text{O}_3^* / (34 + 0,3(\text{Cr}_2\text{O}_3^* - \text{MnO}^*)) < 1$; при этом Fe_2O_3^* , MnO^* и Cr_2O_3^* соответствуют относительному процентному содержанию относительно суммы ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

- 20 2. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав содержит марганец (в пересчете на MnO) ≤ 4 %.

3. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав содержит марганец (в пересчете на MnO) ≤ 3 %.

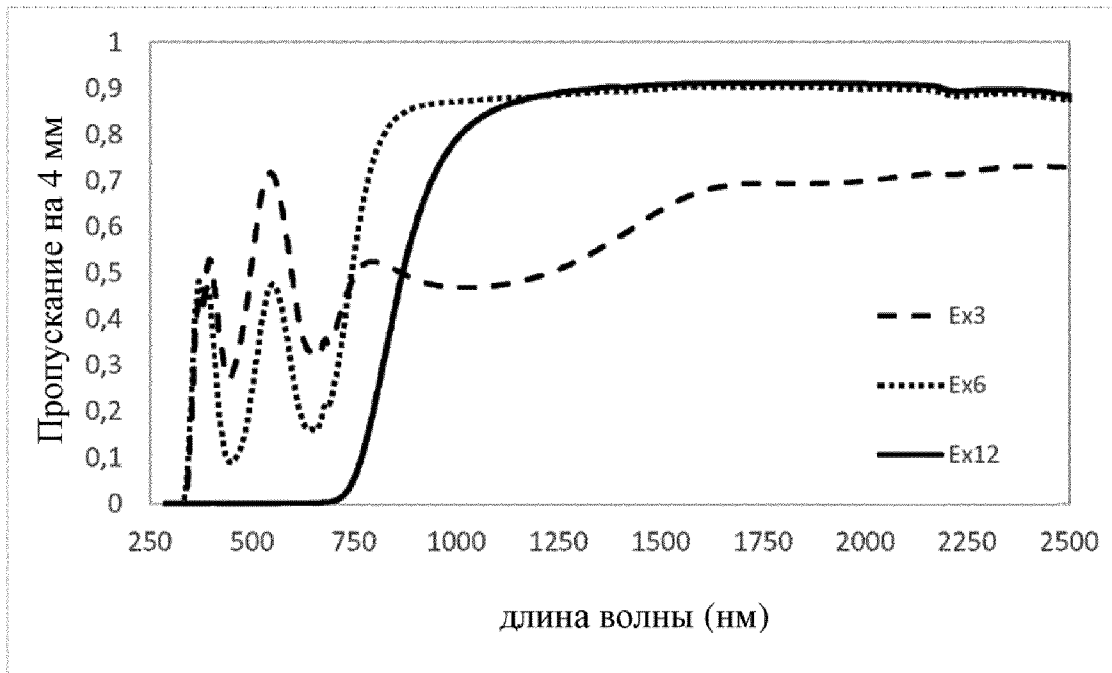
- 25 4. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что состав характеризуется суммой ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) $\geq 1,1$ %.

5. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что состав содержит:

- марганец (в пересчете на MnO) > 1 %; и
 - хром (в пересчете на Cr_2O_3) 0–0,15 %.

- 30 6. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав содержит общее железо (в пересчете на Fe_2O_3) в количестве 0,002–0,1 %.

7. Лист стекла по п. 5 или п. 6, отличающийся тем, что состав содержит хром (в пересчете на Cr_2O_3) в количестве 0–0,1 %.
8. Лист стекла по пп. 5–7, отличающийся тем, что состав не содержит Cr_2O_3 .
- 5 9. Лист стекла по пп. 1–4, отличающийся тем, что состав содержит:
- марганец (в пересчете на MnO) 0,005–1 %; и
- хром (в пересчете на Cr_2O_3) 0,2–1,3 %.
- 10 10. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав содержит марганец (в пересчете на MnO) в количестве 0,03–1 %.
- 10 11. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что состав характеризуется отношением R_3 , определяемым как $\text{MnO} / (\text{MnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3) > 0,7$.
12. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав характеризуется $R_3 > 0,9$.
- 15 13. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он характеризуется TLD4 ниже 5 %.
14. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он характеризуется T_{1050} выше 82 %.
- 20 15. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он характеризуется T_{1550} выше 85 %.



Фиг. 1