

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041623**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.15

(51) Int. Cl. **C03C 4/08** (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)

(21) Номер заявки
202192623

(22) Дата подачи заявки
2020.03.24

(54) **ЛИСТ СТЕКЛА С ВЫСОКИМ ПРОПУСКАНИЕМ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ И
ОЧЕНЬ НИЗКИМ ПРОПУСКАНИЕМ В ВИДИМОМ ДИАПАЗОНЕ**

(31) **19167080.1**

(56) **US-A1-2014154440**
SU-A1-1706979

(32) **2019.04.03**

(33) **EP**

(43) **2021.12.20**

(86) **PCT/EP2020/058175**

(87) **WO 2020/200920 2020.10.08**

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

(72) Изобретатель:
Богерт Мишель (BE)

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(57) Изобретение относится к листу стекла силикатного типа, который имеет (i) состав, содержащий, причем содержание выражено в процентах по весу от общего веса стекла: общее железо (в пересчете на Fe_2O_3) - 0,02-1, хром (в пересчете на Cr_2O_3) - 0,05-0,8, кобальт (в пересчете на Co) - 0,03-0,175, и (ii) при этом $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 1-5,5 * \text{Co}$, $1,2 < \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2,7$. Такой лист стекла показывает в сущности очень низкое пропускание в видимом диапазоне вместе с (i) высоким пропусканием в ИК-области на представляющих интерес длинах волн (т.е. 850, 900 и 950 нм) и (ii) низким содержанием частиц Cr^{6+} , тем самым является ценным в контексте самоуправляемых автомобилей, в частности тех, в которые полностью встроены системы LiDAR.

B1**041623****041623****B1**

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.

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

Описание предшествующего уровня техники

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 одного или нескольких из его элементов остекления (заднего окна/заднего ветрового стекла/тылового ветрового стекла и/или стеклянной отделки). Последние разработки в технологиях LiDAR для самоуправляемых автомобилей используют два основных представляющих интерес диапазона длин волн, а именно 800-1100 нм (особенно 850, 950 и 1050 нм) и 1500-2000 нм (особенно 1550 нм).

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 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 800-1100 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 PCT WO 2018/015312 A1. 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 WO 2018/015313 A1 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 требует 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, т.е. в автотранспортной сфере.

Специально разработанный состав натриево-известково-силикатного стекла описан в заявке на европейский патент № 18194808.4 в том же контексте. Он содержит в матрице на основе натриево-известково-силикатного стекла железо, марганец и необязательно хром в определенных количествах и показывает очень насыщенный цвет до непрозрачности вместе с хорошими характеристиками с точки зрения пропускания в ближней ИК-области. К сожалению, его пропускание в ИК-области достигает вы-

соких значений только в ограниченном диапазоне длин волн, особенно 1050-1550 нм, что предотвращает его использование для технологий LIDAR, требующих высокого пропускания в ИК-области для меньших длин волн, т.е. 850-950 нм.

Специально разработанный состав натриево-известково-силикатного стекла описан в документе WO 2015/091106 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 для длин волн в диапазоне 850-950 нм. В частности, подходящие составы стекла, пропускающего в ИК-области, из примеров в документе WO 2015/091106 содержат высокое содержание хрома для того, чтобы достичь/приблизиться к прозрачности при сохранении низкого содержания общего железа (ниже 600 ppm). К сожалению, такие диапазоны приводят к значительному содержанию частиц шестивалентного хрома или Cr^{6+} в конечном составе/изделии из стекла. Таким образом, Cr^{6+} в целом является нежелательной частью в продукте, главным образом, в связи с риском для окружающей среды и здоровья. Концентрации Cr^{6+} в продуктах ограничены нормативными требованиями (директивой RoHS (2011/65/EC, (EC)2015/863 и директивой ELV (2000/53/EC, (EC)2016/774)) и установлены на уровне: $\text{Cr}^{6+} < 0,1$ вес.%. Рассчитанные содержания Cr^{6+} в примерах 6 и 7 из документа WO 2015/091106 достигают приблизительно 467 и 339 ppm соответственно. Эти содержания ниже ограничений, наложенных существующими нормативными требованиями, но (i) эти ограничения, вероятно, станут более строгими в ближайшем будущем, и (ii) некоторые клиенты в настоящее время требуют практически полного отсутствия Cr^{6+} в изделии из стекла.

Следовательно, уровень техники не предусматривает какого-либо решения для предоставления стекла (натриево-известково-)силикатного типа с высоким пропусканием в ближней ИК-области в конкретном диапазоне 850-950 нм, вместе с очень низким или нулевым пропусканием в видимом диапазоне без необходимости дополнительного черного/непрозрачного слоя, дополнительной черной/непрозрачной пленки и с низким содержанием Cr^{6+} (по меньшей мере более низким в сравнении со стеклом известного уровня техники с эквивалентными характеристиками пропускания в ИК-области).

Тем не менее в контексте быстрого развития и значительного спроса рынка 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 850-950 нм, имеющего в сущности очень низкое или близкое к нулю пропускание в видимом диапазоне (что означает интенсивную окраску до непрозрачности в общем объеме) и показывающего низкое содержание Cr^{6+} . Такой лист стекла, установленный в автомобиле (т.е. в виде отделки), затем позволяет поместить систему LIDAR (например, используя диапазон длины (длин) волны 850-950 нм) за его внутренней поверхностью, при этом одновременно:

- обеспечивая хорошие характеристики системы LIDAR;
- скрывая неэстетичный элемент (неэстетичные элементы) указанной системы снаружи автомобиля;
- сохраняя уровень собственной стойкости (механической, химической, к износу) обычного стекла;
- обладающая ограниченными рисками для окружающей среды и здоровья;
- обеспечивая разумные затраты.

Помимо этого, в связи с его низким пропусканием в видимом диапазоне такой лист стекла также принесет дополнительные преимущества в виде улучшения характеристик самого датчика, встроенного в систему LIDAR. Действительно, обычно используемые датчики ИК-излучения также чувствительны к некоторому видимому излучению, тем самым страдая от нежелательного фоновых шума, если лист стекла перед системой LIDAR обладает слишком большой пропускной способностью в видимой области.

В заключение, в качестве альтернативы или в сочетании с приведенными ранее применениями такой лист стекла также может быть 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 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 более низкого СТЕ является более подходящим при нагреве, т.е. при сочетании с системой оттаивания в автотранспортном применении.

Цели изобретения

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

Более конкретно, одной целью изобретения является предоставление листа стекла силикатного типа с высоким пропусканием в ближней ИК-области 850-950 нм вместе с (i) очень низким пропусканием в видимом диапазоне, в то же время без ухудшения свойств устойчивости листа, и с (ii) ограниченными рисками для окружающей среды и здоровья.

В частности, целью изобретения является обеспечение листа стекла силикатного типа с высоким

пропусканием в ближней ИК-области в диапазоне 850-950 нм вместе с (i) очень низким пропусканием в видимом диапазоне вследствие его собственных свойств, таким образом, без необходимости дополнительного черного/непрозрачного слоя, дополнительной черной/непрозрачной пленки и с (ii) низким содержанием шестивалентного хрома, Cr^{6+} .

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

Подробное описание изобретения

Изобретение относится к листу стекла силикатного типа, который имеет состав, содержащий, причем содержание выражено в процентах по весу от общего веса стекла:

общее железо (в пересчете на Fe_2O_3)	0,02 – 1 %,
хром (в пересчете на Cr_2O_3)	0,05–0,8 %,
кобальт (в пересчете на Co)	0,03–0,175 %,

при этом

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 < 1,5 \cdot \text{Co}, \\ 1,2 < \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2,7.$$

Следовательно, изобретение основано на новом и изобретательском подходе, поскольку оно позволяет найти решение, устраняющее недостатки предшествующего уровня техники. Автор настоящего изобретения в действительности обнаружил, что получение листа стекла, демонстрирующего одновременно (i) очень низкое собственное пропускание в видимом диапазоне, (ii) высокое пропускание в ИК-области 850-950 нм и (iii) низкое содержание частиц Cr^{6+} , возможно за счет использования в стеклянной матрице на основе железа в определенных количествах хрома и кобальта при тщательном контроле в узком диапазоне соотношения между хромом и общим железом.

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. 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, хром добавляют в количестве, приспособленном для окисления всех Fe^{2+} 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 высокий уровень пропускания в ИК-области, поскольку количество Fe^{2+} составляет ноль, как описано в документе WO 2015/091106. Однако в этих стеклах содержание Cr^{6+} в составе является высоким (выше 300 ppm). Автором настоящего изобретения было неожиданно обнаружено, что существенное уменьшение содержания Cr^{6+} (при сохранении высокого уровня пропускания в ИК-области) возможно за счет тщательного контроля соотношения $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в более богатой железом матрице, вследствие чего конечное стекло имеет низкие концентрации как Fe^{2+} , так и Cr^{6+} .

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 до 780 нм, который пропущен через лист стекла.

В настоящем описании и формуле изобретения также для количественного выражения пропускания в ИК-области 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 850 нм (T_{850}), 900 нм (T_{900}) и 950 нм (T_{950}), который пропущен через лист стекла.

Другие признаки и преимущества настоящего изобретения будут более понятными после прочтения следующего описания предпочтительных вариантов осуществления, 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 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.

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).

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 предусматривает следующее содержание общего железа (в пересчете на Fe_2O_3): 0,02-1%. 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 . Согласно преимущественному варианту осуществления состав предусматривает содержание общего железа $\leq 0,8\%$. Предпочтительно состав предусматривает содержание общего железа $\leq 0,6\%$ или даже лучше $\leq 0,4\%$. Более предпочтительно состав предусматривает содержание общего железа $\leq 0,3\%$ или даже лучше $\leq 0,2\%$. Согласно другому преимущественному варианту осуществления состав предусматривает содержание общего железа $\geq 0,03\%$. Предпочтительно состав предусматривает содержание общего железа $\geq 0,04\%$ или даже лучше $\geq 0,05\%$. Более предпочтительно состав предусматривает содержание общего железа $\geq 0,06\%$.

Согласно варианту осуществления изобретения состав листа стекла не содержит марганец. Под "не содержит марганец" согласно изобретению следует понимать, что состав предусматривает содержание марганца (в пересчете на MnO) $\leq 0,02\%$. Более предпочтительно состав предусматривает содержание марганца (в пересчете на MnO) $\leq 0,01\%$, даже $\leq 0,005\%$.

Согласно другому варианту осуществления изобретения состав листа стекла не содержит литий. Под "не содержит литий" согласно изобретению следует понимать, что состав предусматривает содержание лития (в пересчете на Li_2O) $\leq 0,1\%$.

Более предпочтительно состав предусматривает содержание лития (в пересчете на Li_2O) $\leq 0,05\%$, даже $\leq 0,01\%$.

Согласно другому варианту осуществления изобретения состав листа стекла не содержит барий. Под "не содержит барий" согласно изобретению следует понимать, что состав предусматривает содержание бария (в пересчете на BaO) $\leq 0,1\%$. Более предпочтительно состав предусматривает содержание бария (в пересчете на BaO) $\leq 0,05\%$, даже $\leq 0,01\%$.

Согласно изобретению состав предусматривает следующее содержание хрома (в пересчете на Cr_2O_3): 0,05-0,8%. Предпочтительно состав предусматривает содержание хрома (в пересчете на Cr_2O_3) $\leq 0,5\%$, даже более предпочтительно $\leq 0,4\%$. Более предпочтительно состав предусматривает содержание хрома (в пересчете на Cr_2O_3) $\leq 0,3\%$, даже еще более предпочтительно $\leq 0,25\%$. Предпочтительно состав предусматривает содержание хрома (в пересчете на Cr_2O_3) $\geq 0,08\%$, даже более предпочтительно $\geq 0,1\%$. Более предпочтительно состав предусматривает содержание хрома (в пересчете на Cr_2O_3) $\geq 0,15\%$.

Согласно изобретению состав предусматривает следующее содержание кобальта (в пересчете на Co): 0,03-0,175%. Предпочтительно состав предусматривает содержание кобальта (в пересчете на Co) $\leq 0,15\%$, даже $\leq 0,12\%$. Более предпочтительно состав предусматривает содержание кобальта (в пересчете на Co) $\leq 0,1\%$.

Согласно варианту осуществления изобретения состав предусматривает содержание Fe^{2+} (в пересчете на FeO), составляющее менее 40 ppm. Этот диапазон значений содержания обеспечивает возможность получения высоко удовлетворительных свойств в отношении пропускания ИК-излучения. Предпочтительно состав предусматривает содержание Fe^{2+} (в пересчете на FeO), составляющее менее 30 ppm, даже менее 20 ppm. Очень предпочтительно состав предусматривает содержание Fe^{2+} (в пересчете на FeO), составляющее менее 10 ppm и даже более предпочтительно менее 5 ppm.

Согласно варианту осуществления изобретения состав предусматривает следующее содержание SO_3 : 0,1-0,2%.

Согласно другому варианту осуществления изобретения лист стекла имеет пропускание в видимом диапазоне TLD4 ниже 15% и предпочтительно ниже 12% или даже ниже 10%. Более предпочтительно лист стекла имеет пропускание в видимом диапазоне TLD4 ниже 8%, или даже ниже 7%, или более

предпочтительно ниже 6%, или даже еще более предпочтительно ниже 5%. Непрозрачность улучшается, когда TLD4 все более уменьшается. Оптимально лист стекла имеет пропускание в видимом диапазоне TLD4 ниже 3%, 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_{950} , которое выше 80% и предпочтительно выше 82%. Более предпочтительно лист стекла характеризуется пропусканием T_{950} , которое выше 85% и особенно предпочтительно выше 87%. В особенно предпочтительном варианте осуществления лист стекла характеризуется пропусканием T_{950} , которое выше 90%.

Согласно другому варианту осуществления изобретения лист стекла характеризуется пропусканием T_{900} , которое выше 80% и предпочтительно выше 82%. Более предпочтительно лист стекла характеризуется пропусканием T_{900} , которое выше 85% и особенно предпочтительно выше 87%. В особенно предпочтительном варианте осуществления лист стекла характеризуется пропусканием T_{900} , которое выше 90%.

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения лист стекла характеризуется пропусканием T_{850} , которое выше 80% и предпочтительно выше 85%. Более предпочтительно лист стекла характеризуется пропусканием T_{850} , которое выше 87% и особенно предпочтительно выше 90%.

Согласно еще одному варианту осуществления изобретения состав предусматривает содержание $Cr^{6+} \leq 60$ ppm. Предпочтительно состав предусматривает содержание $Cr^{6+} \leq 40$ ppm, даже ≤ 30 ppm. Более предпочтительно состав предусматривает содержание $Cr^{6+} \leq 20$ ppm, даже ≤ 10 ppm. В наиболее предпочтительном варианте осуществления состав не содержит Cr^{6+} . Содержание Cr^{6+} в стекле может быть рассчитано известным способом на основе спектров пропускания и линейных коэффициентов поглощения катиона. Эти коэффициенты поглощения основаны на данных от Bamford (Bamford, C.R. (1977). Colour generation and control in Glass. Glass Science and Technology, 2, p. 224, Elsevier Scientific Publishing Company).

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 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, известным образом, "оловянную поверхность", т.е. 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).

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_2O_3	0–18 %;
B_2O_3	0–18 %;
Na_2O	0–20 %;
CaO	0–15 %;
MgO	0–10 %;
K_2O	0–10 %;
BaO	0–5 %.

В варианте осуществления состав листа стекла содержит $MgO \geq 0,1\%$ и 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 предусматривает следующее содержание, выраженное в процентах по весу, 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. %;
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 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. %;
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:

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

В частности, примеры основных стеклянных матриц для состава согласно изобретению описаны в опубликованных РСТ заявках на патент WO 2015/150207 A1, WO 2015/150403 A1, WO 2016/091672, WO 2016/169823 и WO 2018/001965.

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.

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

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 (т.е. слой на основе SnO₂:F, SnO₂:Sb или ITO (оксид индия и олова), ZnO:Al или также ZnO:Ga);

противоотражающий слой;

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;

сеть с серебряным отпечатком для функции нагрева и/или

защита 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.

Лист стекла изобретения может преимущественно быть использован в качестве остекления авто-

транспортного 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 указанного остекления.

Таким образом, изобретение также относится к использованию листа стекла согласно изобретению: в качестве автомобильного остекления, предпочтительно в качестве элемента отделки; или 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 850-950 нм. Например, он может иметь высокую ценность в оптической технологии "определения давления с помощью планарного рассеивания света" (PSD) или "эффекта нарушенного полного 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.

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 возможным хороший результат от указанного нагрева;

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

(3) в качестве варочной панели вместо обычно используемых дорогих специальных стекол (стекло-керамики, или борофлоата, или даже пирекса);

(4) в качестве указательного устройства на портативных компьютерах (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, 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 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 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.

Примеры

Различные листы/образцы стекла согласно изобретению или сравнительные листы/образцы стекла либо (i) получали в лабораторных условиях ("лаб."), либо (ii) рассчитывали/моделировали ("модел.") с различными значениями содержания общего железа, хрома, кобальта.

Для получения в лабораторных условиях листов стекла исходные материалы смешивали в порошковой форме для производства приблизительно 240 г партии, подвергнутой восстановлению, согласно следующей далее таблице, к которой добавляли исходные материалы, содержащие общее железо, хром и кобальт в разных количествах в зависимости от целевого содержания в конечном составе (следует отметить, что железо уже, по меньшей мере частично, присутствует в исходных материалах основного состава в качестве примеси):

Исходные материалы	Содержание (г)
песок	141–146
известняк	0–10,3
доломит	39–52
натрий	47–48
окись алюминия (Al_2O_3)	0–2
кокс	0,1–0,12
сульфат (Na_2SO_4)	1,4

Смесь была помещена в тигель, а затем нагрета в электрической печи до температуры, обеспечивающей полное расплавление смеси.

Окончательно полученный базовый состав стекла содержал:

SiO_2 (вес. %)	70,8–72,2
Al_2O_3	0–0,62
CaO	8,7–9,2
MgO	4,1–5,5
Na_2O	13,7–14,3
SO_3	0,15 – 0,19

Оптические свойства каждого образца, формованного и обработанного в виде листа, были определены на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950, оснащенном 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 850 нм (T_{850}), 900 нм (T_{900}) и 950 нм (T_{950});

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.

* Для моделирования/расчета листов стекла выполняли следующее: оптические свойства рассчитывали на основе оптических свойств разных красителей стекла (используя линейный коэффициент поглощения, определяемый для рассматриваемой основной матрицы стекла, для построения полных оптических спектров и вычисления параметров, представляющих интерес). Основная матрица стекла, рассматриваемая при расчете, такая же, как и для лабораторных образцов.

В таблице представлены характеристики состава и оптические свойства для примеров 1-12.

Примеры 1-4 и 11, 12 соответствуют сравнительным примерам, при этом примеры 5-10 соответствуют листам стекла согласно настоящему изобретению.

Каждый из примеров 5-10 согласно настоящему изобретению был оптимизирован так, чтобы:

1) максимально увеличить пропускание ближнего инфракрасного излучения, особенно на 850, 900 и/или 950 нм, для достижения, в частности, значений выше 80% и более предпочтительно выше 85%;

при этом

2) сводя к минимуму его пропускание в видимом диапазоне TL, в частности, для достижения значений $<15\%$ и более предпочтительно значений ниже 10, 5% (достигая затем почти непрозрачности), и

3) достичь низких содержаний шестивалентного хрома, Cr^{6+} (особенно ниже 30 ppm, и лучше ниже 20 ppm, и еще лучше близко к 10 ppm).

	Прим. 1 лаб.	Прим. 2 лаб.	Прим. 3 лаб.	Прим. 4 лаб.	Прим. 5 лаб.	Прим. 6 лаб	Прим. 7 лаб.	Прим. 8 лаб.	Прим. 9 модел.	Прим. 10 лаб.	Прим. 11 лаб.	Прим. 12 лаб.
Fe_2O_3 (вес. %)	0,038	0,10	0,053	0,066	0,076	0,086	0,11	0,18	0,26	0,146	0,26	0,195
Cr_2O_3 (вес. %)	0,19	0,37	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,28	0,40	0,19	0,28	0,19
Co (вес. %)	0,10	0,07	0,10	0,10	0,12	0,10	0,10	0,10	0,07	0,10	0,10	0,10
TLD4 (%)	2,16	3,7	2,22	2,25	1,4	2,27	2,47	1,97	3,8	2,24	1,9	2,27
T_{850} (%)	88,04	86,2	87,88	87,96	87,70	87,76	87,51	84,2	87,8	87,6	72,8	70,8
T_{900} @ (%)	87,73	87,5	87,69	87,69	87,20	87,64	87,34	84,4	88,7	87,5	71,8	69,2
T_{950} @ (%)	86,26	86,4	86,23	86,24	84,70	86,16	85,87	83,06	86,3	86,1	70,1	67,3
1- 5,5*[Co]	0,45	0,62	0,45	0,45	0,34	0,45	0,45	0,45	0,62	0,45	0,45	0,45
$\text{Cr}_2\text{O}_3/$	5,02	3,70	3,59	2,90	2,50	2,23	1,75	1,56	1,55	1,30	1,08	0,98
Fe_2O_3												
Cr^{6+} (ppm)	52	51	47	39	26	24	12	4	11	18	0	0
FeO (ppm)	1	2	1	1	2	2	3	13	9	10	233	315

Цель изобретения, а именно получение 1), 2) и 3) в листе стекла, может быть достигнута, как показано в результатах из таблицы с признаками п.1 формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Лист стекла силикатного типа, который имеет:

(i) состав, содержащий, причем содержание выражено в процентах по весу от общего веса стекла:
общее железо (в пересчете на Fe_2O_3) - 0,02-1,
хром (в пересчете на Cr_2O_3) - 0,05-0,8,
кобальт (в пересчете на Co) - 0,03-0,175,

(ii) при этом:

$\text{Cr}_2\text{O}_3 < 1-5,5 * \text{Co}$,

$1,2 < \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 2,7$.

2. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав предусматривает содержание хрома (в пересчете на Cr_2O_3) $\leq 0,5\%$.

3. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав предусматривает содержание хрома (в пересчете на Cr_2O_3) $\leq 0,3\%$.

4. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав предусматривает содержа-

ние хрома (в пересчете на Cr_2O_3) $\geq 0,1\%$.

5. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что состав предусматривает содержание общего железа (в пересчете на Fe_2O_3) $\leq 0,8\%$.

6. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что состав предусматривает содержание общего железа (в пересчете на Fe_2O_3) $\geq 0,04\%$.

7. Лист стекла по предыдущему пункту, отличающийся тем, что состав предусматривает содержание общего железа (в пересчете на Fe_2O_3) $\geq 0,06\%$.

8. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что состав предусматривает содержание кобальта (в пересчете на Co) $\leq 0,12\%$.

9. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что состав предусматривает содержание Fe^{2+} (в пересчете на FeO), составляющее менее 40 ppm.

10. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он характеризуется TLD4 ниже 10%.

11. Лист стекла по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что он характеризуется T_{850} выше 80%.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2
