



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104271523 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201280068397. 7

代理人 乐洪咏

(22) 申请日 2012. 11. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/565, 196 2011. 11. 30 US

C03C 3/085 (2006. 01)

C03C 3/087 (2006. 01)

C03C 3/093 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 29

C03C 3/095 (2006. 01)

C03C 3/097 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/066960 2012. 11. 29

C03C 3/11 (2006. 01)

C03C 21/00 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/082225 EN 2013. 06. 06

(71) 申请人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 J·C·莫罗 M·波图扎克

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

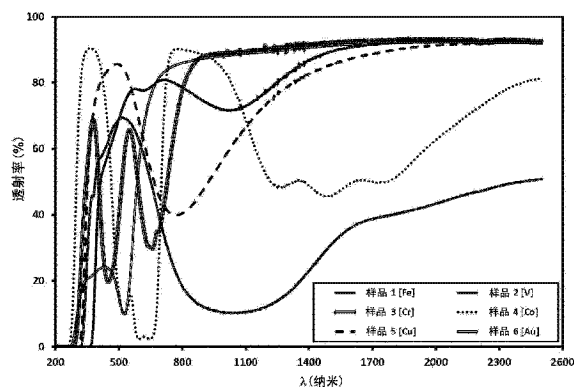
权利要求书5页 说明书33页 附图12页

(54) 发明名称

着色的碱金属铝硅酸盐玻璃制品

(57) 摘要

揭示了一种包含至少约 40 摩尔%的 SiO_2 以及任选的赋予预选颜色的着色剂的玻璃制品。一般来说,所述玻璃按摩尔%计包含约 40-70 的 SiO_2 、0-25 的 Al_2O_3 、0-10 的 B_2O_3 、5-35 的 Na_2O 、0-2.5 的 K_2O 、0-8.5 的 MgO 、0-2 的 ZnO 、0-10% 的 P_2O_5 和 0-1.5 的 CaO 。进行离子交换的结果是,所述玻璃在至少一个表面中产生一定的压缩应力 (σ_s),并且任选地具有一定颜色。在一种方法中,使着色玻璃与离子交换浴进行交换以产生 σ_s ,而在另一种方法中,进行交换以产生 σ_s 和预选颜色。在前一种方法中,着色剂是玻璃批料的一部分,而在后一种方法中,着色剂是浴的一部分。在这两种方法中,所述着色剂都包含一种或多种配制成赋予预选颜色的含金属掺杂剂。所述一种或多种含金属掺杂剂的例子包括一种或多种过渡金属以及 / 或者一种或多种稀土金属。



1. 一种配制成可进行离子交换的着色的玻璃,其包含:
 - a. 一种或多种配制成赋予预选颜色的含金属掺杂剂;
 - b. 在进行最长约 64 小时的离子交换处理 (IOX) 之后:
 - i. 具有处于至少约 500 兆帕的压缩应力 (σ_s) 下的至少一个表面;
 - ii. 所述至少一个处于压缩应力 (σ_s) 下的表面具有至少约 15 微米的层深度 (DOL);并且
 - iii. 使用分光光度计通过镜面透射率测量确定的着色玻璃在 IOX 处理之后和 IOX 处理之前的预选颜色在 CIELAB 颜色空间坐标系中的颜色差异 ($\Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$) 包括:
7. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 A,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 8.2 ;或
8. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 F02,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 9.1 ;或
9. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 D65,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 8.4 ;或
10. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 A,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 5.2 ;或
11. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 F02,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.3 ;或
12. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 D65,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.5 ;和
- c. 含量至少约为 40 摩尔%的 SiO_2 。
2. 如权利要求 1 所述的着色玻璃,其特征在于,所述着色玻璃还包含 Al_2O_3 ;至少一种 R_2O 形式的碱金属氧化物,其中 R 包含 Li、Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种;以及 B_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 ZnO 和 P_2O_5 中的一种或多种。
3. 如权利要求 1 和 2 中任一项所述的着色玻璃,其特征在于,
 - c. SiO_2 含量约为 40-70 摩尔%;
 - d. Al_2O_3 含量约为 0-25 摩尔%;
 - e. B_2O_3 含量约为 0-10 摩尔%;
 - f. Na_2O 含量约为 5-35 摩尔%;
 - g. K_2O 含量约为 0-2.5 摩尔%;
 - h. MgO 含量约为 0-8.5 摩尔%;
 - i. ZnO 含量约为 0-2 摩尔%;
 - j. P_2O_5 含量约为 0-10 摩尔%;
 - k. CaO 含量约为 0-1.5 摩尔%;
 - l. Li_2O 含量约为 0-20 摩尔%;
 - m. Rb_2O 含量约为 0-20 摩尔%;和
 - n. Cs_2O 含量约为 0-20 摩尔%。
4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的着色玻璃,其特征在于,所述一种或多种配制成赋

予预选颜色的含金属掺杂剂包含一种或多种过渡金属以及 / 或者一种或多种稀土金属。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的着色玻璃,其特征在於,所述一种或多种含金属掺杂剂源包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的一种或多种。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的着色玻璃,其特征在於,所述一种或多种配制成赋予预选颜色的含金属掺杂剂包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V 中的一种或多种。

7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的着色玻璃,其特征在於, $R_2O+Al_2O_3+MgO+ZnO$ 的摩尔%之和至少约为 25 摩尔%。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的着色玻璃,其特征在於,所述离子交换处理 (IOX) 在约 350-500°C 进行约 1-64 小时。

9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的着色玻璃,其特征在於,

iii. 使用分光光度计通过镜面透射率测量确定的着色玻璃在 IOX 处理之后和 IOX 处理之前的预选颜色在 CIELAB 颜色空间坐标系中的颜色差异 ($\Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$) 包括:

7. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 A,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 3.5 ;或

8. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 F02,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 3.6 ;或

9. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 D65,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 3.3 ;或

10. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 A,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 5.2 ;或

11. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 F02,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.3 ;或

12. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 D65,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.5。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的着色玻璃,其特征在於,所述着色玻璃包括厚度最多约为 1 毫米的玻璃制品。

11. 如权利要求 1-10 中任一项所述的着色玻璃,其特征在於,所述着色玻璃还包含至少一种澄清剂,所述澄清剂包含 F、Cl、Br、I、As₂O₃、Sb₂O₃、CeO₂、SnO₂ 及其组合中的一种或多种。

12. 一种制造具有至少一个处于压缩应力 (σ_s) 下的表面、所述至少一个处于所述压缩应力 (σ_s) 下的表面具有层深度 (DOL) 并且在至少一个表面上具有预选颜色的玻璃制品的方法,该方法包括使 SiO₂ 含量至少约为 40 摩尔%的铝硅酸盐玻璃制品的至少一个表面与包含一种或多种含金属掺杂剂源的浴进行交换,从而通过所述铝硅酸盐玻璃制品在约 350-500°C 之间的温度下进行最长约 64 小时的足够时间的离子交换处理来向所述铝硅酸盐玻璃制品赋予预选颜色,从而在所述铝硅酸盐玻璃的至少一个表面上产生所述压缩应力 (σ_s)、所述层深度 (DOL) 和所述预选颜色。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在於,所述压缩应力 (σ_s) 至少约为 500 兆帕,

处于所述压缩应力 (σ_s) 下的所述至少一个表面具有至少约为 15 微米的层深度 (DOL)。

14. 如权利要求 12 和 13 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述铝硅酸盐玻璃包含:

- a. SiO_2 含量约为 40-70 摩尔%;
- b. Al_2O_3 含量约为 0-25 摩尔%;
- c. B_2O_3 含量约为 0-10 摩尔%;
- d. Na_2O 含量约为 5-35 摩尔%;
- e. K_2O 含量约为 0-2.5 摩尔%;
- f. MgO 含量约为 0-8.5 摩尔%;
- g. ZnO 含量约为 0-2 摩尔%;
- h. P_2O_5 含量约为 0-10 摩尔%;
- i. CaO 含量约为 0-1.5 摩尔%;
- j. Li_2O 含量约为 0-20 摩尔%;
- k. Rb_2O 含量约为 0-20 摩尔%; 和
- l. Cs_2O 含量约为 0-20 摩尔%。

15. 如权利要求 12-14 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述浴具有: (1) 一种或多种含强化离子源的盐, 任选为: (a) 当所述铝硅酸盐玻璃包含铝硅酸锂玻璃时, 所述一种或多种强化离子源包含钠 (Na^+)、钾 (K^+)、铷 (Rb^+) 和 / 或铯 (Cs^+) 中的一种或多种离子, 这些离子可用于交换锂 (Li^+) 离子; 或者 (b) 当所述铝硅酸盐玻璃包含铝硅酸钠玻璃时, 所述一种或多种强化离子源包含钾 (K^+)、铷 (Rb^+) 和 / 或铯 (Cs^+) 中的一种或多种离子, 这些离子可用于交换锂 (Li^+) 离子; 或者 (c) 当所述铝硅酸盐玻璃包含铝硅酸钾玻璃时, 所述一种或多种强化离子源包含铷 (Rb^+) 和 / 或铯 (Cs^+) 中的一种或多种离子, 这些离子可用于交换锂 (K^+) 离子; (2) 所述一种或多种含金属掺杂剂源, 以及 (3) 小于或等于所述离子交换处理温度的熔融温度。

16. 如权利要求 12-15 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述一种或多种含金属掺杂剂源包含一种或多种过渡金属以及 / 或者一种或多种稀土金属。

17. 如权利要求 12-15 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述一种或多种含金属掺杂剂源包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的一种或多种。

18. 如权利要求 12-17 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述一种或多种含金属掺杂剂源包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V 中的一种或多种。

19. 如权利要求 12-18 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述一种或多种盐具有包含以下物质的配方: 卤化物、氰化物、碳酸盐、铬酸盐、含氮氧基的盐、锰酸盐、钼酸盐、氯酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐、含氧钒基的盐、钒酸盐、钨酸盐以及以上两种或更多种的组合中的一种或多种。

20. 如权利要求 12-19 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述一种或多种盐具有包含以下物质的配方: 金属卤化物、碳酸盐、铬酸盐、硝酸盐、锰酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐、含氧钒基的盐、钒酸盐以及以上两种或更多种的组合中的一种或多种。

21. 一种制造色牢性的可离子交换的玻璃的方法, 其包括:

- a. 形成一种玻璃组合物, 其包含:

- i. 含量至少约为 40 摩尔%的 SiO_2 ;
 - ii. Al_2O_3 ;和
 - iii. 含量配制成赋予预选颜色的一种或多种含金属掺杂剂,
- 其中,进行最长约 64 小时的离子交换处理 (IOX) 之后,经离子交换的玻璃制品具有 :
1. 至少一个处于至少约 500 兆帕的压缩应力 (σ_s) 下的表面 ;
 2. 所述至少一个处于所述压缩应力 (σ_s) 下的表面具有至少约为 15 微米的层深度 (DOL) ;和
3. 使用分光光度计通过镜面透射率测量确定的着色玻璃在 IOX 处理之后和 IOX 处理之前的预选颜色在 CIELAB 颜色空间坐标系中的颜色差异 ($\Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$) 包括 :
- a. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 A,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 8.2 ;或
 - b. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 F02,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 9.1 ;或
 - c. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 D65,将约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 8.4 ;或
 - d. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 A,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 5.2 ;或
 - e. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 F02,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.3 ;或
 - f. 对于 10° 观测角和 CIE 光源 D65,将约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.5。
22. 如权利要求 21 所述的制造色牢性的可离子交换的玻璃的方法,其特征在于,所述玻璃组合物还包含至少一种 R_2O 形式的碱金属氧化物,其中 R 包含 Li、Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种 ;以及 B_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 ZnO 和 P_2O_5 中的一种或多种。
23. 如权利要求 21 和 22 中任一项所述的制造色牢性的可离子交换的玻璃的方法,其特征在于 :
- i. SiO_2 含量约为 40-70 摩尔% ;
 - ii. Al_2O_3 含量约为 0-25 摩尔% ;
 - iii. B_2O_3 含量约为 0-10 摩尔% ;
 - iv. Na_2O 含量约为 5-35 摩尔% ;
 - v. K_2O 含量约为 0-2.5 摩尔% ;
 - vi. MgO 含量约为 0-8.5 摩尔% ;
 - vii. ZnO 含量约为 0-2 摩尔% ;
 - viii. P_2O_5 含量约为 0-10 摩尔% ;
 - ix. CaO 含量约为 0-1.5 摩尔% ;
 - x. Li_2O 含量约为 0-20 摩尔% ;
 - xi. Rb_2O 含量约为 0-20 摩尔% ;和
 - xii. Cs_2O 含量约为 0-20 摩尔%。

24. 如权利要求 21-23 中任一项所述的制造色牢性的可离子交换的玻璃的方法, 其特征在于, 所述一种或多种配制成赋予预选颜色的含金属掺杂剂包含一种或多种过渡金属以及 / 或者一种或多种稀土金属。

25. 如权利要求 21-24 中任一项所述的制造色牢性的可离子交换的玻璃的方法, 其特征在于, 所述一种或多种含金属掺杂剂源包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的一种或多种。

26. 如权利要求 21-25 中任一项所述的制造色牢性的可离子交换的玻璃的方法, 其特征在于, 所述一种或多种配制成赋予预选颜色的含金属掺杂剂包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V 中的一种或多种。

27. 如权利要求 21-26 中任一项所述的制造色牢性的可离子交换的玻璃的方法, 其特征在于, $R_2O+Al_2O_3+MgO+ZnO$ 的摩尔%之和至少约为 25 摩尔%。

着色的碱金属铝硅酸盐玻璃制品

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请根据 35 U.S.C. § 119 要求 2011 年 11 月 30 日提交的美国临时申请序列第 61/565196 号的优先权,以其内容为基础并通过参考全文结合于此。

发明领域

[0003] 本发明实施方式的各方面和 / 或实施方式一般涉及玻璃材料技术领域,更具体涉及碱金属铝硅酸盐玻璃材料技术领域。而且,本发明实施方式的各方面和 / 或实施方式涉及以下的一种或多种:可离子交换的着色的玻璃组合物,其在离子交换处理之后基本保持其原始颜色;可离子交换的可着色的玻璃组合物,可通过离子交换处理赋予其预选颜色;经离子交换 (IOX) 着色的玻璃组合物;关于经 IOX 着色的玻璃组合物的制品或机器或设备或者包含经 IOX 着色的玻璃组合物的制品或机器或设备;以及制备经 IOX 着色的玻璃组合物的一种或多种方法。

技术背景

[0004] 玻璃制品通常用于多种消费和商业应用中,例如电子应用、汽车应用以及建筑应用。例如,诸如移动电话、计算机显示器、GPS 装置、电视机等消费电子装置通常结合玻璃基板作为显示器的一部分。在一些这样的装置中,玻璃基板还用于触摸功能,例如当显示器为触摸屏时。由于许多这样的装置是便携式的,所以希望这些装置中结合的玻璃制品具有足够的牢固性来承受使用和运输过程中的冲击和 / 或损伤 (如擦伤等)。

[0005] 康宁公司的 GORILLA® 玻璃是一种透明的碱金属铝硅酸盐玻璃,因其能实现高强度和耐损性,已经成为一种成功的产品。到目前为止,这种碱金属铝硅酸盐玻璃已经主要用于需要传输可见光的应用。但是,透明的碱金属铝硅酸盐玻璃没有解决涉及产品颜色和 / 或美观性的新的潜在应用。

[0006] 通过以下方式能解决获得产品颜色和 / 或美观性的问题:一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物,其在离子交换处理 (IOX) 之后能基本保持其原始颜色;一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物,通过离子交换处理 (IOX) 赋予其一种或多种预选颜色;一种或多种经离子交换 (IOX) 着色的玻璃组合物;以及制备一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的一种或多种方法。所述一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物可以将 GORILLA® 玻璃的可离子交换性与彩色艺术玻璃中各种深浅浓淡的颜色组合起来。在各方面中,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物在离子交换处理 (IOX) 之后表现出色牢度。而且,这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物将 GORILLA® 玻璃的高强度和耐损性与彩色艺术玻璃中各种深浅浓淡的颜色组合起来。为了达到这个目的,可将上述一种或多种玻璃组合物用于和 / 或结合到例如个人电子装置中作为内面或背板以及 / 或者家用器具中作为保护壳 / 套。

[0007] 而且,通过能与目前制造薄玻璃基板 (例如用于结合到电子装置中) 时常用的大规模片材玻璃制造方法 (例如下拉法和狭缝拉制法) 相容的上述一种或多种玻璃组合物,

能解决以工业规模获得产品颜色和 / 或美观性的问题。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明实施方式的各方面和 / 或实施方式涉及一种或多种可离子交换的着色的组合物,其在离子交换处理 (IOX) 之后基本保持其原始颜色;一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物,通过离子交换处理 (IOX) 赋予其一种或多种预选颜色;一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物;以及制备一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的一种或多种方法。

[0010] 对于一些涉及组合物的方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物包含至少约 40 摩尔%的 SiO_2 。对于另一些方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物包含一种或多种含金属掺杂剂,所述掺杂剂经配制用于赋予预选颜色 (例如,任何一种或任何多种预选色调 { 例如红色、橙色、黄色、绿色、蓝色和紫色的色泽 }、预选饱和度、预选明度和 / 或预选光泽度)。

[0011] 对于另一些方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物经过配制,使得在离子交换处理 (IOX) 之后,例如最多约 64 小时,经 IOX 着色的玻璃具有至少一个处于至少约 500 兆帕的压缩应力 (σ_s) 下且层深度 (DOL) 至少约为 15 微米的表面。

[0012] 对于涉及一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物的各方面,这样的组合物经配制,使得在最多约 64 小时的离子交换处理 (IOX) 之后,颜色基本保持其原始色调而不会褪色或消色 (例如,是基本色牢性的)。在涉及基本保持颜色的各方面中,这样的一种或多种可离子交换的玻璃组合物的预选颜色在 IOX 处理之后和 IOX 处理之前在 CIELAB 颜色空间坐标系中的颜色差异可通过使用分光光度计从镜面透射率测量确定的 $\Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$ 来表征。

[0013] 回到涉及组合物的各方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物还可包含:约 40-70 摩尔%的 SiO_2 、约 0-25 摩尔%的 Al_2O_3 、约 0-10 摩尔%的 B_2O_3 、约 5-35 摩尔%的 Na_2O 、约 0-2.5 摩尔%的 K_2O 、约 0-8.5 摩尔%的 MgO 、约 0-2 摩尔%的 ZnO 、约 0-10 摩尔%的 P_2O_5 、约 0-1.5 摩尔%的 CaO 、约 0-20 摩尔%的 Rb_2O 、约 0-20 摩尔%的 Cs_2O 。应理解,可设想上述任何一种或多种范围的一个或多个子范围。

[0014] 本发明实施方式的另一些方面和 / 或实施方式涉及制备着色的玻璃制品的方法,所述制品具有至少一个处于一定的压缩应力 (σ_s) 下并具有一定的层深度 (DOL) 和预选颜色的表面。这种方法可包括使铝硅酸盐玻璃制品的至少一个表面与包含一种或多种含金属掺杂剂来源的浴进行交换,所述玻璃制品包含至少约 40 摩尔%的 SiO_2 ,所述掺杂剂来源的量经过配制从而能通过对所述铝硅酸盐玻璃制品的离子交换处理向所述铝硅酸盐玻璃制品赋予预选颜色,所述离子交换进行的温度是例如约 350-500°C,所述离子交换进行的时间足够长,最多约为 64 小时,从而在所述铝硅酸盐玻璃的至少一个表面上产生一定的压缩应力 (σ_s)、一定的层深度 (DOL) 和预选颜色。应理解,在另一些方面中,所述压缩应力 (σ_s) 可至少约为 500 兆帕,而层深度 (DOL) 可至少约为 15 微米。在一些方面中,配制所述浴时使用:包含一种或多种强化离子来源 (如钾来源) 的一种或多种盐;所述一种或多种含金

属掺杂剂来源；并且熔化温度小于或等于离子交换处理温度。在另一些方面中，所述一种或多种盐可以是以下一种或多种的配制物：金属卤化物、氰化物、碳酸盐、铬酸盐、含氮氧基的盐、锰酸盐、钼酸盐、氯酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐、含氧钒基的盐、钒酸盐、钨酸盐和上述两种或更多种的组合；或者所述一种或多种盐可以是以下一种或多种的配制物：金属卤化物、碳酸盐、铬酸盐、硝酸盐、锰酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐、含氧钒基的盐、钒酸盐和上述两种或更多种的组合。

[0015] 在涉及一种或多种在 IOX 之后能基本保持其原始颜色的可离子交换的着色的玻璃组合物、一种或多种可通过 IOX 赋予其一种或多种预选颜色的可离子交换的可着色的玻璃组合物、一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物以及 / 或者制备一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的一种或多种方法的任何方面中，离子交换处理 (IOX) 可以在约 350–500°C 和 / 或约 1–64 小时条件下进行。

[0016] 同样在涉及这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的任何方面中，可使用这样的组合物制备厚度达约 1 毫米或更多的玻璃制品。

[0017] 在涉及一种或多种在 IOX 之后能基本保持其原始颜色的可离子交换的着色的玻璃组合物、一种或多种可通过 IOX 赋予其一种或多种预选颜色的可离子交换的可着色的玻璃组合物、一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物以及 / 或者制备一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的一种或多种方法的任何方面中，着色剂可包含一种或多种含金属掺杂剂，所述掺杂剂的量经配制以赋予玻璃预选颜色（例如，任何一种或任何多种预选色调 { 例如，红色、橙色、黄色、绿色、蓝色和紫色色泽 }、预选饱和度、预选明度和 / 或预选光泽度）。在一些方面中，这样的一种或多种含金属掺杂剂包含一种或多种过渡金属以及 / 或者一种或多种稀土金属；在另一些方面中，这样的一种或多种含金属掺杂剂包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的一种或多种；在另一些方面中，能赋予预选颜色的一种或多种含金属掺杂剂包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V 中的一种或多种。

[0018] 本发明实施方式的另一些方面和 / 或实施方式涉及制备一种或多种如本文揭示和描述的色牢性可离子交换的玻璃组合物的一种或多种方法。在一些方面中，所述一种或多种方法使一种或多种玻璃制品产生处于一定压缩应力 (σ_s) 下并具有一定层深度 (DOL) 的层，该层从玻璃制品表面延伸到所述层深度。所述一种或多种方法可包括使碱金属铝硅酸盐玻璃制品的一个表面与温度最高约为 500°C 的离子交换浴接触足够长的时间（最多约 64 小时，任选最多约为 16 小时）以形成所述层。在另一些方面中，所述浴可包含至少一种着色剂，所述着色剂包含一种或多种含金属掺杂剂，所述掺杂剂经配制以赋予如本文揭示和描述的预选颜色。

[0019] 通过以下说明书和附图，本发明的各种其他方面的实施方式、特性和优点将是显而易见的。在说明书和 / 或附图中，本发明各示例性方面的实施方式可通过单独或互相任意组合的方式进行参考。这些方面的实施方式并不代表本发明的全部范围。因此，要解释本发明的全部范围应参考权利要求书。为了行文的简单明了，本说明书中提出的任何数值范围都考虑了该范围内的所有数值，应理解为支持对所关心的指定范围内以实数为端点的

任何子范围要求的权利。作为假设性的示例,本发明中引用的约 1-5 的范围,应理解为支持对以下任何范围要求的权利:1-5、1-4、1-3、1-2、2-5、2-4、2-3、3-5、3-4 和 4-5。同样为了行文的简单明了,应理解,术语“是”、“包括”、“具有”、“包含”等是方便用语,不应理解为限制性术语,而是可在适当时包括术语“由……组成”、“基本由……组成”等。

[0020] 通过以下说明书、附图和所附权利要求书,本发明的这些和其他方面、优点和特征将是显而易见的。

[0021] 附图简要描述

[0022] 本文参考的附图构成说明书的一部分。图中显示的特征是对本发明一些而非全部实施方式的示例,除非有另外的明确指示,否则不应有相反的暗示。在附图中,相像的附图标记对应于类似但不一定相同的部件和/或特征,为了简洁起见,具有之前描述过的功能的附图标记或特征不一定在显示这些部件和/或特征的其他图中再进行描述。

[0023] 图 1 显示照片矩阵(将其从彩色转换成黑白灰),说明根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式制备的可离子交换的着色的玻璃组合物和经 IOX 着色的玻璃组合物保持原始色调而没有褪色或消色(如,色牢性);

[0024] 图 2 显示对于根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式的经 IOX 着色的玻璃组合物的基板(即,样品 1-18),压缩应力(σ_s)随着在 410°C 进行离子交换处理(IOX)的时间($t[h]$)变化;

[0025] 图 3 显示对于图 2 中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式的经 IOX 着色的玻璃组合物的基板(即,样品 1-18),层深度(DOL)随着在 410°C 进行的 IOX 时间($t[h]$)变化;

[0026] 图 4 显示对于根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式通过在 410°C 进行 2[h] 的 IOX 而制备的经 IOX 着色的玻璃组合物的基板(即,样品 1-6),透射率[%]随着波长 $\lambda [nm]$ 变化;

[0027] 图 5 显示对于图 1 中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用铁(Fe)掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 A 以及相应的在 450°C 进行 2[h] 的 IOX、在 410°C 进行 32[h] 的 IOX 和在 410°C 进行 64[h] 的 IOX 的经 IOX 着色的玻璃组合物(即,分别为样品 19、25 和 31)的基板,透射率[%]随着波长 $\lambda [nm]$ 变化;

[0028] 图 6 显示对于图 1 中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用钒(V)掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 B 以及相应的在 450°C 进行 2[h] 的 IOX、在 410°C 进行 32[h] 的 IOX 和在 410°C 进行 64[h] 的 IOX 的经 IOX 着色的玻璃组合物(即,分别为样品 20、26 和 32)的基板,透射率[%]随着波长 $\lambda [nm]$ 变化;

[0029] 图 7 显示对于图 1 中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用铬(Cr)掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 C 以及相应的在 450°C 进行 2[h] 的 IOX、在 410°C 进行 32[h] 的 IOX 和在 410°C 进行 64[h] 的 IOX 的经 IOX 着色的玻璃组合物(即,分别为样品 21、27 和 33)的基板,透射率[%]随着波长 $\lambda [nm]$ 变化;

[0030] 图 8 显示对于图 1 中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用钴(Co)掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 D 以及相应的在 450°C 进行 2[h] 的 IOX、在 410°C 进行 32[h] 的 IOX 和在 410°C 进行 64[h] 的 IOX 的经 IOX 着色的玻璃组合物(即,分别为样品 22、28 和 34)的基板,透射率[%]随着波长 $\lambda [nm]$ 变化;

[0031] 图9显示对于图1中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用铜(Co)掺杂剂着色的可离子交换的玻璃E以及相应的在450℃进行2[h]的IOX、在410℃进行32[h]的IOX和在410℃进行64[h]的IOX的经IOX着色的玻璃组合物(即,分别为样品23、29和35)的基板,透射率[%]随着波长 λ [nm]变化;

[0032] 图10显示对于图1中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用金(Au)掺杂剂着色的可离子交换的玻璃F以及相应的在450℃进行2[h]的IOX、在410℃进行32[h]的IOX和在410℃进行64[h]的IOX的经IOX着色的玻璃组合物(即,分别为样品24、30和36)的基板,透射率[%]随着波长 λ [nm]变化;

[0033] 图11显示对于根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用银(Ag)掺杂剂通过在5重量%的 AgNO_3 -95重量%的 KNO_3 浴中在410℃进行8[h]的IOX着色的IOX玻璃组合物的基板(即,使用可离子交换的透明玻璃G制备的样品37-61),1毫米通路长度的固有吸光率[%]随着波长 λ [nm]变化;

[0034] 图12显示对于图11中根据本发明实施方式的各方面和/或实施方式使用银(Ag)掺杂剂通过在5重量%的 AgNO_3 -95重量%的 KNO_3 浴中在410℃进行8[h]的IOX着色的IOX玻璃组合物的基板(即,使用可离子交换的透明玻璃G制备的样品37-61),1毫米通路长度的固有吸光率[%]随着波长 λ [nm]变化的详细情况。

[0035] 发明详述

[0036] 在以下对本发明各方面实施方式的说明中,参考构成说明书一部分的附图,附图以示例方式显示可实施本发明的各具体方面。虽然对本发明的这些方面进行了充分详细的说明以使得本领域技术人员能实施本发明,但应理解,并未意图限制本发明的范围。本领域技术人员在掌握本发明内容之后,能想到本文所述特征的变化和进一步修改,以及本文所述原理的其他应用,应理解为包括在本发明范围以内。具体来说,可利用各实施方式的另一些方面,可以在不偏离本发明精神或范围的情况下进行局部变化(例如,不限于任何一种或多种化学、组成{例如不限于任何一种或多种化学、材料等}、电学、电化学、机电、电光、机械、光学、物理、物化等)和其他变化。因此,以下说明不应理解为限制性的,本发明实施方式的各方面和/或实施方式的范围由所附权利要求限定。还应理解,术语如“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等是方便用语,不应理解为限制性术语。而且,除非另外指明,否则,数值的范围包括该范围的上限和下限。例如,约1-10摩尔%的范围包括1摩尔%和10摩尔%的数值。

[0037] 如文中所述,本发明实施方式的各方面和/或实施方式涉及由本发明的一种或多种经IOX着色的玻璃组合物形成以及/或者包含本发明的一种或多种经IOX着色的玻璃组合物的制品,以及/或者其形成机器或设备。例如,可离子交换的着色的玻璃组合物、可离子交换的可着色的玻璃组合物和/或经IOX着色的玻璃组合物可用于多种电子装置或便携式计算装置中,所述装置可构造成用于无线通讯,例如计算机和计算机附件,例如鼠标、键盘、显示器(如液晶显示器(LCD),其可以是任何冷阴极荧光灯(CCFL-背光LCD)、发光二极管(LED-背光LCD)等,等离子体显示平板(PDP)等)、游戏控制器、平板电脑、U盘、外接驱动器、白色书写板等;个人数字助理(PDA);便携式导航装置(PND);便携式盘存装置(PID);娱乐装置和/或中心、装置和/或中心附件,例如调协器、媒体播放器(例如录音、盒式磁带、光盘、固态盘等)、电缆和/或卫星接收器、键盘、监视器(例如液晶显示器(LCD),其可

以是任何冷阴极荧光灯 (CCFL- 背光 LCD)、发光二极管 (LED- 背光 LED) 等,等离子体显示平板 (PDP) 等)、游戏控制器等;电子阅读装置或电子书;移动或智能电话等。再例如,可离子交换的着色的玻璃组合物、可离子交换的可着色的玻璃组合物和 / 或经 IOX 着色的玻璃组合物可用于汽车、器具甚至建筑应用中。为了这个目的,希望对这些可离子交换的着色的玻璃组合物以及可离子交换的可着色的玻璃组合物进行配制,使其具有足够低的软化点和足够低的热膨胀系数,从而能适应形成复杂形状的成形操作。

[0038] 对于涉及组合物的一些方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物包含至少约 40 摩尔%的 SiO_2 。对于另一些方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物包含一种或多种含金属掺杂剂,所述掺杂剂经过配制以赋予预选颜色 (例如,任何一种或任何多种预选色调 { 例如红色、橙色、黄色、绿色、蓝色和紫色色泽 }、预选饱和度、预选明度和 / 或预选光泽度)。

[0039] 对于涉及一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物的方面,这样的组合物经过配制,从而在最多约 64 小时的离子交换处理 (IOX) 之后,颜色基本保持其原始色调而没有褪色或消色 (例如,是基本色牢性的)。在涉及基本颜色保持的方面中,这样的一种或多种可离子交换的玻璃组合物的预选颜色在 IOX 处理之后和在 IOX 处理之前通过使用分光光度计进行镜面透射率测量确定的在 CIELAB 颜色空间坐标系中的颜色差异 ($\Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$) 包括:

[0040] 1. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 A,在约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 8.2 ;或

[0041] 2. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 F02,在约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 9.1 ;或

[0042] 3. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 D65,在约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 8.4 ;或

[0043] 4. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 A,在约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 5.2 ;或

[0044] 5. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 F02,在约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.3 ;或

[0045] 6. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 D65,在约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.5 ;

[0046] 或者,这样的一种或多种可离子交换的玻璃组合物的预选颜色在 IOX 处理之后和在 IOX 处理之前通过使用分光光度计进行镜面透射率测量确定的在 CIELAB 颜色空间坐标系中的颜色差异 ($\Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$) 包括:

[0047] 1. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 A,在约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 3.5 ;或

[0048] 2. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 F02,在约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 3.6 ;或

[0049] 3. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 D65,在约 200-2500 纳米之间获得的测量结果呈现

在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 3.3 ;或

[0050] 4. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 A,在约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 5.2 ;或

[0051] 5. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 F02,在约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.3 ;或

[0052] 6. 对于 10° 观察角和 CIE 光源 D65,在约 360-750 纳米之间获得的测量结果呈现在 CIELAB 颜色空间坐标系中时,最多约为 6.5。

[0053] 回到涉及组合物的方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物可包含 : Al_2O_3 ; R_2O 形式的至少一种碱金属氧化物,其中 R 为 Li、Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种 ;以及 B_2O_3 、 K_2O 、 MgO 、 ZnO 和 P_2O_5 中的一种或多种。在另一些方面中,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物还可包含 :约 40-70 摩尔%的 SiO_2 、约 0-25 摩尔%的 Al_2O_3 、约 0-10 摩尔%的 B_2O_3 、约 5-35 摩尔%的 Na_2O 、约 0-2.5 摩尔%的 K_2O 、约 0-8.5 摩尔%的 MgO 、约 0-2 摩尔%的 ZnO 、约 0-10 摩尔%的 P_2O_5 、约 0-1.5 摩尔%的 CaO 、约 0-20 摩尔%的 Rb_2O 和约 0-20 摩尔%的 Cs_2O 。应理解,可设想上述任何一种或多种范围的一个或多个子范围。在另一些方面中,在这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物中, $\text{R}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{ZnO}$ 的摩尔%之和可至少约为 25 摩尔%。在另一些方面中,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物可包含至少一种澄清剂,该澄清剂是 F、Cl、Br、I、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 及其组合中的一种或多种。

[0054] 在涉及一种或多种在 IOX 之后基本保持其原始颜色的可离子交换的着色的玻璃组合物、一种或多种可通过 IOX 赋予一种或多种预选颜色(例如,任何一种或任何多种预选色调{例如红色、橙色、黄色、绿色、蓝色和紫色色泽}、预选饱和度、预选明度、和 / 或预选光泽度)的可离子交换的可着色的玻璃组合物、一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物以及 / 或者制备一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的一种或多种方法的任何方面中,可配制一定量的包含一种或多种含金属掺杂剂的着色剂以赋予玻璃预选颜色(例如,任何一种或多种预选色调{例如红色、橙色、黄色、绿色、蓝色和紫色色泽}、预选饱和度、预选明度和 / 或预选光泽度)。在一些方面中,这样的一种或多种含金属掺杂剂包含一种或多种过渡金属以及 / 或者一种或多种稀土金属 ;在另一些方面中,这样的一种或多种含金属掺杂剂包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的一种或多种 ;在另一些方面中,经配制以赋予预选颜色的一种或多种含金属掺杂剂包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V 中的一种或多种。

[0055] 本发明实施方式的另一些方面和 / 或实施方式涉及制备具有至少一个处于压缩应力(σ_c)下并具有一定的层深度(DOL)和预选颜色的表面的着色玻璃制品的方法。这样的方法可包括使铝硅酸盐玻璃制品的至少一个表面与一种浴进行交换,所述玻璃制品包含至少约 40 摩尔%的 SiO_2 ,所述浴包含一种或多种含金属掺杂剂源,其量经配制使得能通过

在例如约 350–500°C 的温度下对铝硅酸盐玻璃制品进行最多约 64 小时的足够长时间的离子交换处理以赋予其预选颜色,使得在该铝硅酸盐玻璃的至少一个表面上产生一定的压缩应力 (σ_s)、一定的层深度 (DOL) 和预选颜色。应理解,在另一些方面中,压缩应力 (σ_s) 可至少约为 500 兆帕,而层深度 (DOL) 可至少约为 15 微米。在一些方面中,配制浴时使用:包含一种或多种强化离子源如钾源的一种或多种盐;一种或多种含金属掺杂剂源;以及小于或等于离子交换处理温度的熔化温度。在另一些方面中,一种或多种含金属掺杂剂源包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的一种或多种,或者包含 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V 中的一种或多种。在另一些方面中,一种或多种盐可以是以下一种或多种的配制物:金属卤化物、氰化物、碳酸盐、铬酸盐、含氮氧基的盐、锰酸盐、钼酸盐、氯酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐、含氧钒基的盐、钒酸盐、钨酸盐以及上述两种或更多种的组合;或者一种或多种盐可以是以下一种或多种的配制物:金属卤化物、碳酸盐、铬酸盐、硝酸盐、锰酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐、含氧钒基的盐、钒酸盐以及上述两种或更多种的组合。

[0056] 本发明实施方式的另一些方面和 / 或实施方式涉及制备如本文揭示和描述的一种或多种色牢性的可离子交换的玻璃组合物的一种或多种方法。在一些方面中,所述一种或多种方法使所述一种或多种玻璃制品形成处于压缩应力 (σ_s) 下并具有一定层深度 (DOL) 的层,该层从玻璃制品表面延伸到所述层深度。所述一种或多种方法可包括对碱金属铝硅酸盐玻璃制品的表面用最高约为 500°C 温度的离子交换浴处理最多约 64 小时、任选最多约 16 小时的足够长的时间以形成所述层。在另一些方面中,所述浴可至少包含着色剂,该着色剂包含一种或多种含金属掺杂剂,所述掺杂剂经配制以赋予如本文揭示和描述的预选颜色。

[0057] 对于另一些方面,这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及 / 或者这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物经过配制,从而在例如最多约 64 小时的离子交换处理 (IOX) 之后,经 IOX 着色的玻璃的至少一个表面处于至少约 500 兆帕的压缩应力 (σ_s) 下并具有至少约 15 微米的层深度 (DOL)。

[0058] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物 (例如,一种或多种在 IOX 之后基本保持其原始颜色的可离子交换的着色的玻璃组合物、一种或多种可通过 IOX 赋予一种或多种预选颜色的可离子交换的可着色的玻璃组合物,以及一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物) 以及 / 或者制备一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的一种或多种方法的任何方面中,离子交换处理 (IOX) 可在约 350–500°C 和 / 或约 1–64 小时的条件下进行。

[0059] 同样在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的任何方面中,可使用这些组合物制备厚度约达 1 毫米或以上的玻璃制品。

[0060] 在涉及一种或多种在 IOX 之后基本保持其原始颜色的可离子交换的着色的玻璃组合物的任何方面中,在玻璃组合物中加入着色剂,该着色剂经配制以赋予玻璃制品预选颜色 (例如,任何一种或任何多种预选色调 { 例如红色、橙色、黄色、绿色、蓝色和紫色色泽 }、预选饱和度、预选明度和 / 或预选光泽度)。着色剂可包含一种或多种含金属掺杂剂,其量经配制以赋予这样的预选颜色。在一些方面中,这样的一种或多种含金属掺杂剂可包含一种或多种过渡金属以及 / 或者一种或多种稀土金属。在另一些方面中,这样的一种或多种含金属掺杂剂可包含以下的一种或多种: Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、

Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu；而在另一些方面中，这样的一种或多种含金属掺杂剂可包含以下的一种或多种：Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V。应理解，含金属掺杂剂可以是单质形式（如 Au、Ag 等）和 / 或化合物（如 CuO、V₂O₅、Cr₂O₃、Co₃O₄、Fe₂O₃ 等）。而且，这样的含金属掺杂剂的加入量经配制以赋予预选颜色。这样的量可达 5 摩尔%和以上，可任意地与能赋予预选颜色的掺杂剂组合。应理解，着色剂可作为批料成分加入，该批料经配制用于熔化形成玻璃组合物；以及 / 或者，着色剂可作为离子交换浴的成分加入，该浴经配制用于赋予颜色，同时对可离子交换的可着色的玻璃进行强化。

[0061] 在涉及一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物的任何方面中，存在某些含金属掺杂剂能赋予颜色，同时加强离子交换处理所实现的一种或多种性质。例如，在玻璃中存在铁能赋予颜色，同时通过延长应力弛豫时间而导致压缩应力增大，其方式类似于使用诸如 Mg、Ca 等的一种或多种碱土金属离子所获得的方式。再例如，玻璃中存在钒能赋予颜色，同时导致扩散率增大，其方式类似于在玻璃组合物中使用磷所获得的方式，从而使得层深度 (DOL) 增大。

[0062] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的任何方面中，玻璃组合物中包含以下的任何一种或多种：B₂O₃、P₂O₅、Al₂O₃、氟等，从而能在这样的玻璃组合物的网络中形成带电荷的物质，该物质能以一定方式与 Na⁺ 相互作用，从而改变所得玻璃的一种或多种性质。

[0063] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的任何方面中，SiO₂ 可以是玻璃组合物的主要成分，这样能构成玻璃基质。而且，SiO₂ 能起到粘性促进剂的作用，用于帮助玻璃成形，同时赋予玻璃化学耐久性。一般来说，SiO₂ 的含量约为 40 摩尔%至最多约 70 摩尔%。当 SiO₂ 超过约 70 摩尔%时，对于商用熔化技术和 / 或成形技术而言，玻璃的熔化温度会变得过高而脱离实际。在一些方面中，SiO₂ 的含量可约为 50 摩尔%至最多约 65 摩尔%，或者，甚至为约 50 摩尔%至最多约 55 摩尔%。

[0064] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的任何方面中，这样的玻璃组合物还可包含 Al₂O₃。在一些方面中，Al₂O₃ 的含量可约为 0-25 摩尔%，或者可约为 5 摩尔%至最多约 15 摩尔%，还可约为 10-20 摩尔%。

[0065] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的任何方面中，可向玻璃组合物中加入一定量的一种或多种助熔剂，使得玻璃的熔化温度能适应连续制造工艺，例如熔合下拉成形工艺、狭缝拉制成形工艺等。助熔剂的一个例子包括 Na₂O，以适当量加入时，不仅能降低玻璃的熔化温度，还能降低玻璃的液相线温度，这两种温度的降低有助于方便玻璃制造。另外，玻璃成形之后，加入 Na₂O 能便于通过离子交换处理 (IOX) 对其进行强化。为了这个目的，在一些方面中，Na₂O 的含量可约为 5-35 摩尔%，而在另一些方面中，可约为 15-25 摩尔%。

[0066] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的任何方面中，可加入足够量的 B₂O₃ 来降低玻璃的软化点。为了这个目的，在一些方面中，B₂O₃ 的含量可约为 0-10 摩尔%，而在另一些方面中，可约为 0-5 摩尔%。在另一些方面中，B₂O₃ 的含量可约为 1-10 摩尔%，而在另一些方面中，可约为 1-5 摩尔%。

[0067] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的任何方面中，可加入足够量的 P₂O₅，例如通过使在玻璃表面上获得预先规定的压缩应力 (σ_s) 水平所需的时间缩短，从而提高玻璃的离子交换能力，同时不会减小或明显减小玻璃表面的相应层深度 (DOL)。例如，对于使

用具有规定配方的盐浴在规定温度下进行的离子交换过程,已经发现,在玻璃组合物中加入 P_2O_5 能明显缩短在玻璃表面上获得预先规定的压缩应力 (σ_s) 水平所需的时间,同时不会明显减小玻璃表面的相应层深度 (DOL)。其必然结果是,已经发现,对于使用具有规定配方的盐浴在规定温度下进行的规定时间的离子交换过程,对包含 P_2O_5 的玻璃组合物和不包含 P_2O_5 的相应玻璃组合物实现的层深度 (DOL) 进行比较时,包含 P_2O_5 的玻璃实现的 DOL 明显大于不包含 P_2O_5 的玻璃实现的 DOL。为了这个目的,在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的一些方面中,可以用 P_2O_5 代替一部分或全部的所加 B_2O_3 。在基于这种情况的方面中, P_2O_5 的含量可约为 0-10 摩尔%,或约为 0-5 摩尔%。在涉及一种或多种本文所述的不含 B_2O_3 (即, B_2O_3 浓度为 0 摩尔%) 的玻璃组合物的另一些方面中, P_2O_5 的含量可约为 1-10 摩尔%,或约为 1-5 摩尔%。

[0068] 根据以上内容,应理解,本文所述一种或多种玻璃组合物的组成材料可以任何一种或多种组合的方式配制,从而形成具有与将玻璃制品成形为复杂形状所用的技术和/或工艺相适应的软化点和/或液体热膨胀系数的玻璃组合物。而且,将这样的玻璃组合物配制成能与离子交换强化技术相适应也是有益的,从而能在使用这样的组合物制备的制品的至少一个表面上产生较高的层深度 (DOL) 和/或压缩应力 (σ_s) 的值。本文描述这样的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物、这样的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物以及这样的一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的一些示例性组合物。

[0069] 如上所述,本发明的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物经过配制,能通过离子交换技术进行强化。例如,在一些方面中,从本文所述的这样的示例性一种或多种玻璃组合物形成的玻璃制品可通过离子交换技术进行强化,得到一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物,其具有大于 ($>$) 约 625 兆帕的压缩应力 (σ_s) 和大于约 30 微米的层深度 (DOL),或者这样的压缩应力 (σ_s) 可大于 ($>$) 约 700 兆帕。此外,从这些示例性玻璃组合物形成的玻璃制品可进行离子交换强化,使得一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物的压缩应力 (σ_s) 等于或大于 ($\geq$) 750 兆帕,或者等于或大于 ($\geq$) 800 兆帕,或者等于或大于 ($\geq$) 850 兆帕。

[0070] 如上所述,制品以及/或者机器或设备可由本文揭示或描述的一种或多种玻璃组合物形成,以及/或者可包含本文揭示或描述的一种或多种玻璃组合物。例如,可使用熔合下拉法、狭缝拉制法中的任何一种,或者用于从玻璃原料批料形成玻璃基板的任何其他合适的方法来形成用于电子装置的防护玻璃。具体例如,可使用熔合下拉法将本文揭示和描述的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物成形为玻璃基板。这样的熔合下拉法利用拉制槽,该拉制槽具有用于接收熔融的玻璃原料的通道。所述通道具有沿着其长度在两侧的顶部开放的堰。当通道中盛满熔融玻璃时,熔融玻璃会溢流出堰,由于重力的原因,熔融玻璃作为两个流动的玻璃表面沿拉制槽的外侧表面流下。这些外侧表面向下并向内延伸,在拉制槽下方的边缘处汇合。两个流动的玻璃表面在该边缘处汇合,并熔合形成单独一个熔融玻璃的流动片,可将该流动片进一步拉制成所需的厚度。熔合拉制法形成具有高度均匀性的平坦表面的玻璃片,因为所得玻璃片的表面都没有与熔合设备的任何部分接触。

[0071] 再具体例如,可使用不同于熔合下拉法的狭缝拉制法来形成本文揭示和描述的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组

合物。在狭缝拉制法中,将熔融玻璃输送到拉制槽中。拉制槽的底部具有带喷嘴的开放狭缝,该喷嘴在狭缝长度上延伸。熔融玻璃流过狭缝/喷嘴,并作为连续片向下拉制进入退火区。

[0072] 在涉及一种或多种本文所述的玻璃组合物的一些方面中,形成玻璃基板之后,可将这样的玻璃基板进一步加工并成形为一个或多个复杂的三维形状,例如凹面形状、凸面形状、其他所需的预定几何形状等。通过将一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及/或者一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物配制成以较低的软化点和/或低的液体热膨胀系数,就能将玻璃基板成形为具有任何上述复杂形状的玻璃制品。

[0073] 如本文所用,术语“经离子交换强化的”是指玻璃通过玻璃制造领域中已知的一种或多种离子交换法进行强化。这样的离子交换法可包括但并不限于使玻璃制品的至少一个表面与至少一种离子源进行交换。所述玻璃制品使用本发明的一种或多种可离子交换的着色的玻璃组合物以及/或者一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物制备。所述至少一种离子源提供一种或多种离子,这些离子的离子半径大于玻璃的至少一个表面中存在的一种或多种离子的离子半径。通过这种方式,可以在玻璃的至少一个表面中用具有较大半径的离子来替换或交换具有较小半径的离子。可以在离子间扩散(例如,从至少一种离子源到玻璃表面内的离子以及从玻璃表面被替换的离子的迁移率)足够快速的一定温度范围内进行合理时间的交换(例如,在约 300–500°C 范围内约 1–64 小时)。而且,当希望通过这种交换导致在玻璃的至少一个表面中产生一定的压缩应力(σ_s)和/或层深度(DOL)时,通常这种温度低于玻璃化转变温度(T_g)。而且,离子交换的一些例子包括:用钠离子(Na^+)、钾离子(K^+)、铷离子(Rb^+)和/或铯离子(Cs^+)交换着色的或可着色的含锂玻璃组合物中的锂离子(Li^+);用钾离子(K^+)、铷离子(Rb^+)和/或铯(Cs^+)离子交换着色的或可着色的含钠玻璃组合物中的钠离子(Na^+);用铷离子(Rb^+)和/或铯离子(Cs^+)交换着色的或可着色的含钾玻璃组合物中的钾离子(K^+)等等。至少一种离子源的一些例子包括一种或多种气态离子源、一种或多种液体离子源以及/或者一种或多种固体离子源。所述一种或多种液体离子源中包括液体和液体溶液,例如熔融盐。例如对于上述离子交换的例子,这样的熔融盐可以是一种或多种碱金属盐,例如但并不限于一种或多种卤化物、碳酸盐、氯酸盐、硝酸盐、亚硫酸盐、硫酸盐或者上述两种或更多种的组合。作为上述离子交换例子的另一个例子,这样的一种或多种碱金属盐可包括但并不限于与玻璃的至少一个表面交换的包含硝酸钾(KNO_3)的熔融盐浴。这样的交换可以在预选温度(例如约 300–500°C)进行预选时间(例如约 1–64 小时),从而用钾离子(K^+)交换玻璃的至少一个表面中的锂离子(Li^+)和/或钠离子(Na^+)以进行强化。用于进行交换的预选熔融盐浴组成以及预选温度和预选时间可以变化,取决于需要在玻璃的至少一个表面中获得的压缩应力(σ_s)的量级和/或层深度(DOL)。

[0074] 在涉及一种或多种本文所述的可离子交换的可着色的玻璃组合物的一些方面中,诸如玻璃基板和/或成形的玻璃制品的玻璃制品可通过离子交换工艺同时进行强化和着色。在这样的方面中,所述至少一种离子源不仅提供离子半径大于玻璃的至少一个表面中存在的一种或多种离子的离子半径的一种或离子,还提供包含一种或多种含金属掺杂剂的着色剂,所述掺杂剂经配制以赋予玻璃的至少一个表面预选颜色。这样的一种或多种含金属掺杂剂可选自一种或多种过渡金属以及/或者一种或多种稀土金属(例如, Au、Ag、Cu、

Ni、Co、Fe、Mn、Cr、V、Ti、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 中的一种或多种,或者 Au、Ag、Cu、Ni、Co、Fe、Mn、Cr 和 V 中的一种或多种)。通过这种方式,不仅用具有较大半径的离子替换或交换了具有较小半径的离子,还使能赋予预选颜色的一种或多种预选离子迁移到玻璃的至少一个表面中。如上所述,包含一种或多种含金属掺杂剂的所述至少一种离子源的一些例子包括一种或多种气态离子源、一种或多种液体离子源以及 / 或者一种或多种固体离子源。同样如上所述,所述一种或多种液体离子源中包括液体和液体溶液,例如熔融盐。但是,这样的熔融盐的例子中除了一种或多种碱金属盐以外,还以预选量包含一种或多种过渡金属盐以及 / 或者一种或多种稀土金属盐(例如,)。因此,这样的熔融盐的一些例子可包括但并不限于一种或多种卤化物、氰化物、碳酸盐、铬酸盐、含氮氧基的盐如硝酸盐、锰酸盐、钼酸盐、氯酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫酸盐、含氧钒基的盐、钒酸盐、钨酸盐或者以上两种或更多种的组合。这样的熔融盐的另一些例子可包括以下文献中揭示的具有一种或多种较大半径的离子以及一种或多种含金属掺杂剂的盐:

[0075] [1]G. J. Janz 等,“Molten Salts Data:Diffusion Coefficients in Single and Multi-Component Salt Systems(熔融盐数据:单组分和多组分盐体系中的扩散系数),”J. Phys. Chem. Ref. Data, 第 11 卷,第 3 期,第 505-693 页(1982) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd204.pdf>;

[0076] [2]K. H. Stern, “High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts(无机盐的高温性质和分解),”J. Phys. Chem. Ref. Data, 第 3 卷,第 2 期,第 48 - 526 页(1974) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd51.pdf>;

[0077] [3]G. J. Janz 等,“Molten Salts:Volume 1,Electrical Conductance,Density,and Viscosity Data(熔融盐:第一卷,导电性、密度和粘度数据),”Nat. Stand. Ref. Data Ser.,NBS(US)15,第 139 页(1968 年 10 月) 参见 <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-15.pdf>;

[0078] [4]G. J. Janz 等,“Molten Salts:Volume 2,Section 2,Surface Tension Data(熔融盐:第二卷,第二节,表面张力数据),”Nat. Stand. Ref. Data Ser.,NBS(U. S.)28,第 62 页(1969 年 8 月) 参见 <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-28.pdf>;

[0079] [5]G. J. Janz 等,“Molten Salts:Volume 3,Nitrates,Nitrites and Mixtures,Electrical Conductance,Density,Viscosity and Surface Tension Data(熔融盐:第三卷,硝酸盐、亚硝酸盐和混合物,导电性、密度、粘度和表面张力数据),”J. Phys. Chem. Ref. Data, 第 1 卷,第 3 期,第 581-746 页(1972) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd10.pdf>;

[0080] [6]G. J. Janz 等,“Molten Salts:Volume 4,Part 1,Fluorides and Mixtures,Electrical Conductance,Density,Viscosity and Surface Tension Data(熔融盐:第四卷,第一部分,氟化物和混合物,导电性、密度、粘度和表面张力数据),”J. Phys. Chem. Ref. Data, 第 3 卷,第 1 期,第 1-116 页(1974) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd41.pdf>;

[0081] [7]G. J. Janz 等,“Molten Salts:Volume 4,Part 2,Chlorides and Mixtures,Electrical Conductance,Density,Viscosity and Surface Tension Data(熔

融盐:第四卷,第二部分,氯化物和混合物,导电性、密度、粘度和表面张力数据), "J. Phys. Chem. Ref. Data, 第4卷,第4期,第871-1178页(1975) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd71.pdf> ;

[0082] [8] G. J. Janz 等, "Molten Salts: Volume 4, Part 3, Bromides and Mixtures, Iodides and Mixtures(熔融盐:第四卷,第三部分,溴化物和混合物,碘化物和混合物), "J. Phys. Chem. Ref. Data, 第6卷,第2部分,第409-596页(1977) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd96.pdf> ;

[0083] [9] G. J. Janz 等, "Molten Salts: Volume 4, Part 4, Mixed Halide Melts, Electrical Conductance, Density, Viscosity and Surface Tension Data(熔融盐:第四卷,第四部分,混合的卤化物熔体,导电性、密度、粘度和表面张力数据), "J. Phys. Chem. Ref. Data, 第8卷,第125-302页(1979) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd135.pdf> ;

[0084] [10] G. J. Janz 等, "Molten Salts: Volume 5, Part 1, "Additional Systems with Common Anions ;Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data(熔融盐:第五卷,第一部分,具有常见阴离子的其他体系;导电性、密度、粘度和表面张力数据), "J. Phys. Chem. Ref. Data. 第9卷,第4期,第831-1020页(1980) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd168.pdf> ;

[0085] [11] G. J. Janz 等, "Molten Salts: Volume 5, Part 2, "Additional Systems with Common Anions ;Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data(熔融盐:第五卷,第二部分,具有常见阴离子的其他体系;导电性、密度、粘度和表面张力数据), "J. Phys. Chem. Ref. Data. 第12卷,第3期,第页(1983) 参见 <http://www.nist.gov/data/PDFfiles/jpcrd230.pdf> ;

[0086] [12] G. J. Janz 等, "Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage: I. Molten Salts: Eutectic Data(与储能相关的物理性质数据汇编: I. 熔融盐: 共熔数据), "NSRDS • NBS 61, 第 I 部分, 美国政府印刷办公室, 华盛顿特区 (1978) 参见 <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS-61-1.pdf> ; 以及

[0087] [13] G. J. Janz 等, "Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Systems(与储能相关的物理性质数据汇编. II. 熔融盐: 关于单组分和多组分体系的数据), "NSRDS • NBS 61, 第 II 部分, 美国政府印刷办公室, 华盛顿特区 (1979) 参见 <http://www.nist.gov/data/nsrds/NSRDS-NBS61-II.pdf>,

[0088] 例如但并不限于以下的任何一种: $\text{FeCl}_2\text{-KCl}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Rb}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 KCl-NbOCl_3 、 $\text{KCl-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{FeCl}_2\text{-KCl-NdCl}_3$ 、 KCl-NbOCl_3 、 $\text{Rb}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ 、 CsBr-TiCl_3 、 $\text{KCl-MnCl}_2\text{-NaCl}$ 、 KCl-MnCl_2 、 $\text{MnCl}_2\text{-RbCl}$ 、 CsCl-MnCl_2 、 $\text{CoCl}_2\text{-KCl}$ 、 $\text{CoCl}_2\text{-RbCl}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ 、 $\text{CuCl}_2\text{-KCl}$ 、 $\text{CuSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-MoO}_3$ 、 $\text{AgVO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-KVO}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-AgVO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$ 、 AgCl-KVO_3 、 $\text{CoCl}_2\text{-NaCl}$ 等。与以上类似,可在离子间扩散(例如,从至少一种离子源到玻璃表面内的离子和从玻璃表面被替换的离子的迁移率)足够快速的温度范围内在合理时间内进行交换(例如在约 300-500℃ 范围内约 1-64 小时)。而且,当希望通过这种交换在玻璃的至少一个表面中得到一定的压缩应力 (σ_s) 和 / 或层深度 (DOL) 时,通常这种温度低于玻璃化转变温度 (T_g)。

预选的熔融盐浴组成以及进行交换的预选温度和预选时间可以变化,取决于需要在玻璃的至少一个表面中获得的压缩应力(σ_s)的量级和/或层深度(DOL)和/或颜色。

[0089] 以下参考实施例进一步阐明上述一种或多种玻璃组合物的组成和性质(例如,一种或多种能在 IOX 之后基本保持其原始颜色的可离子交换的着色的玻璃组合物;能通过 IOX 赋予一种或多种预选颜色的一种或多种可离子交换的可着色的玻璃组合物;以及一种或多种经 IOX 着色的玻璃组合物)。

实施例

[0090] 示例玻璃 A-F

[0091] 下述示例玻璃 A-F 是包含 Si(砂)、Al(氧化铝)、Na(纯碱和硝酸钠)、B(硼酸)和 P(偏磷酸铝)的批料。例如玻璃 A-F,配制 6 种不同的组合物,每种组合物中都包含不同的着色剂,该着色剂包含一种或多种含金属掺杂剂,该掺杂剂经配制以赋予批料不同的预选颜色,以 Fe_2O_3 形式加入铁(Fe),以 V_2O_5 形式加入钒(V),以 Cr_2O_3 形式加入铬(Cr),以 Co_3O_4 形式加入钴(Co),以 CuO 形式加入铜(Cu),并以 Au 形式加入金(Au)。将批料在 1600°C 熔化 4 小时,然后倒出,并在 550-650°C 退火。用电感耦合等离子体和/或原子吸收和/或 X 射线荧光(XRF)技术分析示例玻璃 A-F 的组成,确定每种玻璃中组成材料的摩尔%。示例玻璃 A-F 中每种玻璃的具体组成如表 I 所报告。

[0092]

表 I						
示例 玻璃→	以摩尔百分比表示的玻璃组成[Mol%]					
	A	B	C	D	E	F
Al_2O_3	8.28	8.52	8.40	8.51	8.48	8.48
Au	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CaO	0.51	0.48	0.51	0.48	0.48	0.48
Cl	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Co_3O_4	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00
CuO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00
Fe_2O_3	0.70	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
K_2O	1.04	1.13	1.12	1.11	1.12	1.10
MgO	9.27	6.42	7.12	6.73	6.31	6.53
Na_2O	13.69	13.64	14.19	13.81	13.55	13.78
P_2O_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO_3	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
SiO_2	66.34	68.85	68.18	69.04	68.96	69.40
SnO_2	0.15	0.16	0.17	0.17	0.16	0.18
TiO_2	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
V_2O_5	0.00	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00
ZnO	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
总计→	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0093] 通过加入批料中的一种或多种含金属掺杂剂为示例玻璃 A-F 中的每种玻璃赋予颜色,具体如下:具有铁(Fe)掺杂剂的玻璃 A 为橄榄绿色;具有钒(V)掺杂剂的玻璃 B 为黄色;具有铬(Cr)掺杂剂的玻璃 C 为绿色;具有钴(Co)掺杂剂的玻璃 D 为深蓝色;具有铜(Cu)掺杂剂的玻璃 E 为铜锈绿色;具有金(Au)掺杂剂的玻璃 F 为红色。制备示例玻璃 A-F 中每种玻璃的基板,用刚制成的基板进行比较,并对适当数量的基板在各种条件下进行离子交换处理。示例玻璃 A-F 中每种玻璃的照片(已经从彩色转换成黑-灰-白)在图 1 中“刚制成”标题栏中显示。

[0094] 样品 1-18

[0095] 对于示例玻璃 A-F 中的每种玻璃,将每种玻璃的刚制成基板在 KNO_3 盐浴中在约 410°C 的温度下交换 2[h](小时)、4[h] 和 8[h],从而产生样品 1-18。

[0096] 如上所述,用较大的离子替换较小的离子导致在玻璃表面中产生压缩应力(σ_s)

以及 / 或者产生处于压缩或压缩应力 (CS) 中的表面层。这样的表面层从玻璃表面延伸到其内部或体相中, 达到相应的层深度 (DOL)。通过玻璃内部或内区中的拉伸应力或中心张力 (CT) 来平衡这样的表面层中的压缩应力 (CS)。

[0097] 可使用例如但不限于以下的常规光学技术和仪器方便地测量压缩应力 (σ_s)、压缩应力 (CS) 和相应的层深度 (DOL): 商用的表面应力计, 型号为 FSM-30、FSM-60、FSM-6000LE、FSM-7000H 等, 来自伙弗左 (Luceo) 有限公司和 / 或折原 (Orihara) 工业有限公司, 这两家公司都位于日本东京 (参见, 例如 FSM-30 表面应力计手册, 目录号 FS-0013E, 参见 <http://www.orihara-ss.co.jp/catalog/fsm/fsm-30-Ecat.pdf>; FSM-60 表面应力计手册, 目录号 FS-0013E, 参见 <http://www.luceo.co.jp/english/pdf/FSM-60LE%20Ecat.pdf>; FSM-6000LE 表面应力计手册, 修订日期 2009.04, 参见 <http://www.luceo.co.jp/english/pdf/FSM-6000LE%20Ecat.pdf>; FSM-7000H 表面应力计手册, 目录号 FS-00242009.08, 参见 http://www.luceo.co.jp/catalog/catalog-pdf/FSM-7000H_cat.pdf; T. Kishii, “Surface Stress Meters Utilizing the Optical Waveguide Effect of Chemically Tempered Glasses (利用经化学回火玻璃的光波导效应的表面应力计),” *Optics & Lasers in Engineering* 4(1983) 第 25-38 页, 参见 <http://www.orihara-ss.co.jp/data/literature01/A034.pdf>; 以及 K. Kobayashi 等, “Chemical Strengthening of Glass and Industrial Application (玻璃的化学强化和工业应用),” [52(1977)], 第 109-112 页, 参见 <http://www.orihara-ss.co.jp/data/literature01/A001.pdf>, 所有这些都通过参考结合于此。这些常规的光学技术和仪器涉及如下所述的测量压缩应力和层深度的方法: ASTM 1422C-99, 标题为“经化学强化的平面玻璃的标准规格” (Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass); 以及 ASTM 1279.19779, 标题为“用于对经退火、热强化和完全回火的平面玻璃的边缘和表面应力进行非破坏性光弹性测量的标准测试方法” (Standard Test Method for Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass), 其内容通过参考全文结合于此。表面应力的测量依赖于对应力光学系数 (SOC) 的精确测量, 这与玻璃中的应力诱导双折射相关。因此, 通过本领域已知的方法测量 SOC, 例如纤维和四点弯曲方法, 这两种方法见述于 ASTM 标准 C770-98 (2008), 标题为“测量玻璃的应力光学系数的标准测试方法” (Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient), 其内容通过参考全文结合于此; 还可通过本体圆柱体方法 (bulk cylinder method) 测量 SOC。

[0098] 对于样品 1-18 中的各个样品, 采用上述常规的光学技术和仪器来测定压缩应力 (σ_s) 和相应的层深度 (DOL)。对于样品 1-18 中的各个样品, 在表 II-IV 中报告层深度 (DOL) 值 (单位是微米 (μm)) 和压缩应力 (σ_s) 值 (单位是兆帕 (MPa)), 其中表 II 包括样品 1-6 在 410°C 进行 2[h] 的 IOX 的结果; 表 III 包括样品 7-12 在 410°C 进行 4[h] 的 IOX 的结果; 表 IV 包括样品 7-12 在 410°C 进行 8[h] 的 IOX 的结果。

[0099]

表 II						
样品→	在 410° C IOX 2 [h]					
	1	2	2	4	5	6
σ_s 平均	882.8	838.2	866.8	856.2	844.9	844.0
σ_s 标准偏差	5.1	3.2	9.8	1.8	1.5	5.3
DOL 平均	15.6	20.9	19.1	18.9	17.6	20.0
DOL 标准偏差	0.2	0.5	0.4	0.0	0.0	0.2

[0100]

表 III						
样品→	在 410° C IOX 4 [h]					
	7	8	9	10	11	12
σ_s 平均	883.9	837.6	874.9	852.8	842.9	855.0
σ_s 标准偏差	6.0	3.6	6.8	3.8	1.9	2.4
DOL 平均	22.4	29.4	25.5	25.0	24.5	27.0
DOL 标准偏差	0.2	0.2	0.8	0.3	0.0	0.1

[0101]

表 IV						
样品→	在 410° C IOX 8 [h]					
	13	14	15	16	17	18
σ_s 平均	858.2	809.6	850.1	832.1	819.1	827.7
σ_s 标准偏差	7.3	4.0	5.9	2.6	3.3	1.6
DOL 平均	30.8	40.6	37.4	35.0	34.1	37.6
DOL 标准偏差	1.6	0.8	0.7	0.6	0.0	0.9

[0102] 图 2 示出,对于经 IOX 着色的玻璃组合物(即样品 1-18)的基板,压缩应力(σ_s)(单位是兆帕)随着在 KNO_3 浴中在 410°C 进行离子交换处理(IOX)的时间(t [h])变化,并且图中显示制备时使用不同掺杂剂的情况。从图 2 中可看出,不管 IOX 时间和掺杂剂种类如何,所达到的 σ_s 在从约 810 兆帕至大于 880 兆帕的范围内。再参考图 2,其中表明,不管具体的 IOX 时间如何,着色剂中含铁(Fe)的基板得到最高的 σ_s ,而含钒(V)的基板表现出最低的 σ_s 值。具体来说,Fe 掺杂剂基板的 σ_s 值为 880-890 兆帕(对于 2[h] 和 4[h] 的处理)和约 855 兆帕(对于 8[h] 的处理),而 V 掺杂剂基板表现出的 σ_s 值为 830-840 兆帕(对于 2[h] 和 4[h] 的处理)和约 810 兆帕(对于 8[h] 的处理)。

[0103] 图 3 示出,对于经 IOX 着色的玻璃组合物(即样品 1-18)的基板,层深度(DOL)(单位是微米)随着在 KNO_3 浴中在 410°C 进行离子交换处理(IOX)的时间(t [h])变化,并且图

中显示制备时使用不同掺杂剂的情况。从图 3 中可看出,不管 IOX 时间和着色剂种类如何,所达到的 DOL 在从约 15 微米至约 40 微米的范围内。与 σ_s 值进行对比,不管具体的 IOX 时间如何,着色剂中含铁 (Fe) 的基板得到最低的 DOL 值,而含钒 (V) 的基板表现出最高的 DOL 值。具体来说,Fe 掺杂剂基板的 DOL 值为 15-30 微米 (3 个 IOX 时间,410℃),而 V 掺杂剂基板的 DOL 值为 20-40 微米 (3 个 IOX 时间,410℃)。

[0104] 图 4 示出,对于基于示例玻璃 A-F 基板的经 IOX 着色的玻璃组合物样品 (即样品 1-6),使用 KNO_3 浴在 410℃ 进行 2[h] 的 IOX 之后,透射率 [%] 随着波长 λ [nm] (200-2500 纳米) 变化。使用商用的日立 U4001 分光光度计 (配备 60 毫米直径积分球) 获得图 4 中样品 1-6 的透射光谱。将日立 U4001 分光光度计配置成具有以下测量参数: λ [nm] 范围是 200-800,设置为扫描速度:120 纳米/分钟且带宽 -PMT-3.0 纳米,在 800 纳米进行检测器变换, λ [nm] 范围是 800-2500,设置为扫描速度:300 纳米/分钟且带宽 -PbS- 伺服,增益 -4,同时 λ [nm] 范围是 200-340,光源是基于氙的,在 340 纳米进行光源变换, λ [nm] 范围是 340-2500,光源是基于钨卤的。在 200-2500 纳米的整体 λ [nm] 范围内,不使用孔。将各样品的表面抛光到光学光洁度。在测量之前,使用用 1% 微量皂浓缩物在去离子 (DI) 水中的溶液饱和的第一低棉绒拭子清洁各样品的平坦表面;用去离子水冲洗;使用第二棉绒拭子干燥;最后使用用 HPLC 试剂级酒精润湿的第三拭子干燥。

[0105] 样品 19-36

[0106] 对于示例玻璃 A-F 中的各种玻璃,将各种玻璃刚制成的基板在 KNO_3 盐浴中在以下条件进行交换:约 450℃ 进行 2[h] 以及约 410℃ 进行 32[h] 和 64[h],从而产生样品 19-36。

[0107] 回到图 1,图中的基材照片 (已经从彩色转换成黑-灰-白) 显示可离子交换的着色的玻璃组合物和经 IOX 着色的玻璃组合物保持原始色调而不褪色或消色 (例如色牢性)。各种示例玻璃 A-F 的照片 (已经从彩色转换成黑-灰-白) 在图 1 的“刚制成”标题栏中显示,并与以下玻璃样品照片进行比较:在 KNO_3 中在 450℃ 进行 2[h] 的 IOX 处理;在 KNO_3 中在 410℃ 进行 32[h] 的 IOX 处理;以及在 KNO_3 中在 410℃ 进行 64[h] 的 IOX 处理。尽管没有颜色,但图 1 中的照片证明,能保持原始或“刚制成”色调而不褪色和/或消色 (例如色牢性)。要量化这种“刚制成”色调保持,测量并比较例如玻璃 A-F 和样品 19-36 的透射率 [%] 随着波长 λ [nm] 的变化。图 5-10 示出对于以下基板的透射率 [%] 随着波长 λ [nm] 的变化:使用铁 (Fe) 掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 A 和相应的经 IOX 着色的玻璃组合物 (即样品 19、25 和 31);使用钒 (V) 掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 B 和相应的经 IOX 着色的玻璃组合物 (即样品 20、26 和 32);使用铬 (Cr) 掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 C 和相应的经 IOX 着色的玻璃 (即样品 21、27 和 33);使用钴 (Co) 掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 D 和相应的经 IOX 着色的玻璃组合物 (即样品 22、28 和 34);使用铜 (Cu) 掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 E 和相应的经 IOX 着色的玻璃组合物 (即样品 23、29 和 35);以及使用金 (Au) 掺杂剂着色的可离子交换的玻璃 F 和相应的经 IOX 着色的玻璃组合物 (即样品 24、30 和 36)。这些透射光谱使用日立 U4001 分光光度计 (配备 60 毫米直径积分球) 按照上述方式获得。从图 5-10 中可看出,各种刚制成的玻璃组合物及其相应的经 IOX 着色的样品的透射光谱具有类似形状,证明了通过视觉观察得到的保持了原始或“刚制成”色调的结论。还可看出,对于 Fe 掺杂剂和 V 掺杂剂组合物,光谱基本在约 250-500 纳米的波长 λ 范围内重合;对于 Co 掺杂剂和 Cu 掺杂剂组合物,光谱在约 250-800 纳米的波长 λ 范围内重

合；而对于 Cr 掺杂剂和 Au 掺杂剂组合物，似乎在约 250-500 纳米的波长 λ 范围内略有差异。

[0108] 通过分析软件（例如，从美国佛罗里达州西棕榈滩的热科学公司（Thermo Scientific）购得的 GRAMS 光谱软件套装的 UV/VIS/NIR 应用包）将图 5-10 中随着波长 λ [nm] 数据变化的透射率 [%] 转换成 L^* 、 a^* 和 b^* 的 CIELAB 颜色空间坐标，对于 CIE 光源 D65 和 10° 观测器如表 V 中所列，对于 CIE 光源 F02 和 10° 观测器如表 VI 中所列，对于 CIE 光源 A 和 10° 观测器如表 VII 中所列。另外，对于各种 CIE 光源 - 观测器组合，使用对于在 IOX 处理之前刚制成的着色玻璃以及处理后的经 IOX 着色的玻璃获得的 L^* 、 a^* 和 b^* 的 CIELAB 颜色空间坐标来确定颜色差异：

$$[0109] \quad \Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$$

[0110] 也总结在表 V-VII 中。

[0111]

表 V					
日立 U4001 样品厚度：1 [mm] 扫描范围：200-2500 [nm]		CIE 光源 D65 - 10° 观测器			
样品	条件	L^*	a^*	b^*	ΔE
A	玻璃 A - 刚制成	84.83	-8.09	2.56	NA
B	玻璃 B - 刚制成	89.24	-1.64	13.67	NA
C	玻璃 C - 刚制成	76.69	-18.78	33.96	NA
D	玻璃 D - 刚制成	42.24	27.14	-67.02	NA
E	玻璃 E - 刚制成	90.40	-10.21	-5.07	NA
F	玻璃 F - 刚制成	62.24	42.75	12.90	NA

[0112]

表 V					
日立 U4001 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 200-2500 [nm]		CIE 光源 D65 - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
19	玻璃 A - 450° C 处理 2[h]	83.84	-8.10	2.65	1.00
20	玻璃 B - 450° C 处理 2[h]	88.47	-1.65	14.31	1.00
21	玻璃 C - 450° C 处理 2[h]	75.02	-18.83	34.08	1.67
22	玻璃 D - 450° C 处理 2[h]	39.87	30.92	-69.53	5.12
23	玻璃 E - 450° C 处理 2[h]	90.27	-9.93	-4.71	0.48
24	玻璃 F - 450° C 处理 2[h]	63.05	39.77	20.72	8.41
25	玻璃 A - 410° C 处理 32[h]	84.89	-7.61	1.62	1.06
26	玻璃 B - 410° C 处理 32[h]	88.79	-1.71	14.15	0.66
27	玻璃 C - 410° C 处理 32[h]	75.65	-18.39	33.20	1.34
28	玻璃 D - 410° C 处理 32[h]	41.55	28.05	-67.69	1.32
29	玻璃 E - 410° C 处理 32[h]	90.31	-10.11	-5.02	0.15
30	玻璃 F - 410° C 处理 32[h]	62.76	41.63	12.83	1.23
31	玻璃 A - 410° C 处理 64[h]	83.76	-8.42	2.22	1.17
32	玻璃 B - 410° C 处理 64[h]	88.79	-1.71	14.18	0.68
33	玻璃 C - 410° C 处理 64[h]	75.19	-18.57	34.53	1.62
34	玻璃 D - 410° C 处理 64[h]	42.48	26.51	-66.72	0.74
35	玻璃 E - 410° C 处理 64[h]	90.27	-10.10	-5.04	0.18
36	玻璃 F - 410° C 处理 64[h]	61.63	42.12	16.12	3.34
最小		39.87	-18.83	-69.53	0.15
最大		90.40	42.75	34.53	8.41

[0113] 对于 CIE 光源 D65 和 10° 观测器, 颜色差异 ΔE 在约 0.15-8.41 的范围内, 最大值出现在样品 24 中, 该样品是在 450°C 处理 2[h] 的 Au 掺杂剂基板, 最小值出现在样品 29 中, 该样品是在 410°C 处理 32[h] 的 Cu 掺杂剂基板。

[0114]

表 VI					
日立 U4001 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 200-2500 [nm]		CIE 光源 F02 - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	玻璃 A - 刚制成	84.71	-5.51	2.93	NA
B	玻璃 B - 刚制成	89.89	-1.41	15.45	NA
C	玻璃 C - 刚制成	78.25	-15.37	37.61	NA
D	玻璃 D - 刚制成	39.10	17.12	-75.71	NA
E	玻璃 E - 刚制成	89.72	-7.16	-6.09	NA
F	玻璃 F - 刚制成	65.40	30.51	17.76	NA
19	玻璃 A - 450° C 处理 2[h]	83.73	-5.52	3.04	0.99
20	玻璃 B - 450° C 处理 2[h]	89.14	-1.43	16.17	1.04
21	玻璃 C - 450° C 处理 2[h]	76.53	-15.37	37.64	1.72
22	玻璃 D - 450° C 处理 2[h]	36.59	20.54	-78.60	5.13
23	玻璃 E - 450° C 处理 2[h]	89.62	-6.97	-5.66	0.48
24	玻璃 F - 450° C 处理 2[h]	66.62	27.52	26.27	9.10
25	玻璃 A - 410° C 处理 32[h]	84.74	-5.18	1.86	1.12
26	玻璃 B - 410° C 处理 32[h]	89.46	-1.46	16.00	0.70
27	玻璃 C - 410° C 处理 32[h]	77.12	-14.99	36.67	1.52
28	玻璃 D - 410° C 处理 32[h]	38.38	17.97	-76.46	1.35
29	玻璃 E - 410° C 处理 32[h]	89.62	-7.10	-6.03	0.13
30	玻璃 F - 410° C 处理 32[h]	65.88	29.69	17.64	0.96
31	玻璃 A - 410° C 处理 64[h]	83.61	-5.74	2.53	1.20
32	玻璃 B - 410° C 处理 64[h]	89.45	-1.46	16.03	0.72
33	玻璃 C - 410° C 处理 64[h]	76.79	-15.24	38.23	1.59

[0115]

表 VI					
日立 U4001 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 200-2500 [nm]		CIE 光源 F02 - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	Δ E
34	玻璃 D - 410° C 处理 64[h]	39.33	16.68	-75.37	0.60
35	玻璃 E - 410° C 处理 64[h]	89.59	-7.09	-6.06	0.16
36	玻璃 F - 410° C 处理 64[h]	64.97	29.62	21.27	3.64
最小		36.59	-15.37	-78.60	0.13
最大		89.89	30.51	38.23	9.10

[0116] 对于 CIE 光源 F02 和 10° 观测器,颜色差异 ΔE 在约 0.13-9.1 的范围内,最大值出现在样品 24 中,该样品是在 450℃处理 2[h] 的 Au 掺杂剂基板,最小值出现在样品 29 中,该样品是在 410℃处理 32[h] 的 Cu 掺杂剂基板。

[0117]

表 VII					
日立 U4001 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 200-2500 [nm]		CIE 光源 A - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	玻璃 A - 刚制成	84.07	-8.04	0.55	NA
B	玻璃 B - 刚制成	89.96	1.30	13.78	NA
C	玻璃 C - 刚制成	76.61	-16.72	32.70	NA
D	玻璃 D - 刚制成	36.63	-9.41	-72.01	NA
E	玻璃 E - 刚制成	88.84	-12.28	-7.98	NA
F	玻璃 F - 刚制成	68.17	40.24	24.23	NA
19	玻璃 A - 450° C 处理 2[h]	83.08	-8.02	0.64	0.99
20	玻璃 B - 450° C 处理 2[h]	89.22	1.40	14.44	0.99
21	玻璃 C - 450° C 处理 2 [h]	74.93	-16.55	32.68	1.68
22	玻璃 D - 450° C 处理 2[h]	34.04	-7.44	-74.74	4.25
23	玻璃 E - 450° C 处理 2[h]	88.77	-11.88	-7.52	0.61
24	玻璃 F - 450° C 处理 2[h]	68.99	37.80	31.96	8.15
25	玻璃 A - 410° C 处理 32[h]	84.12	-7.76	-0.32	0.92

[0118]

表 VII					
日立 U4001 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 200-2500 [nm]		CIE 光源 A - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
26	玻璃 B - 410° C 处理 32[h]	89.54	1.32	14.27	0.65
27	玻璃 C - 410° C 处理 32[h]	75.57	-16.11	31.84	1.48
28	玻璃 D - 410° C 处理 32[h]	35.87	-9.03	-72.77	1.15
29	玻璃 E - 410° C 处理 32[h]	88.76	-12.15	-7.89	0.18
30	玻璃 F - 410° C 处理 32[h]	68.55	39.31	23.88	1.06
31	玻璃 A - 410° C 处理 64[h]	82.93	-8.47	0.11	1.29
32	玻璃 B - 410° C 处理 64[h]	89.53	1.33	14.29	0.67
33	玻璃 C - 410° C 处理 64[h]	75.14	-16.52	33.31	1.60
34	玻璃 D - 410° C 处理 64[h]	36.85	-9.81	-71.80	0.51
35	玻璃 E - 410° C 处理 64[h]	88.73	-12.14	-7.92	0.20
36	玻璃 F - 410° C 处理 64[h]	67.64	39.68	27.62	3.47
最小		34.04	-16.72	-74.74	0.18
最大		89.96	40.24	33.31	8.15

[0119] 对于 CIE 光源 D65 和 10° 观测器,颜色差异 ΔE 在约 0.15-8.41 的范围内,最大值出现在样品 24 中,该样品是在 450℃处理 2[h] 的 Au 掺杂剂基板,最小值出现在样品 29 中,该样品是在 410℃处理 32[h] 的 Cu 掺杂剂基板。

[0120] 使用配置成以下测量参数的 Hunterlab Ultrascan XE 色度计:λ [nm] 范围是 360-750,光谱带宽为 10 纳米,扫描步阶为 10 纳米,氙闪光灯型光源,二极管阵列检测器,以及 3/4 英寸直径孔。进行测量之前的样品制备基本如上所述。同样将各样品的光谱转换成 L*、a* 和 b* 的 CIELAB 颜色空间坐标,对于 CIE 光源 D65 和 10° 观测器,如表 VIII 中所列;对于 CIE 光源 F02 和 10° 观测器,如表 IX 中所列;对于 CIE 光源 A 和 10° 观测器,如表 X 中所列。同样,确定对于各 CIE 光源-观测器组合的颜色差异: $\Delta E = [\{\Delta L^*\}^2 + \{\Delta a^*\}^2 + \{\Delta b^*\}^2]^{0.5}$ 。另外,对每种示例玻璃 A-F 的光谱测量数次,以建立着色玻璃的测量精确度。

[0121] 对于 CIE 光源 D65 和 10° 观测器,颜色差异 ΔE 在约 0.07-6.5 范围内;但是,约 0.08-0.21 的测量精确度范围导致的 ΔE 范围是约 0.21-6.5。因此,最大的 ΔE 在样品 34 中出现,该样品是在 410℃处理 64[h] 的 Co 掺杂剂基板,而最小值 0.26 在样品 23 中出现,该样品是在 410℃处理 2[h] 的 Cu 掺杂剂基板。

[0122] 对于 CIE 光源 F02 和 10° 观测器,颜色差异 ΔE 在约 0.07-6.33 范围内;但是,约 0.08-0.21 的测量精确度范围导致的 ΔE 范围是约 0.21-6.33。因此,最大的 ΔE 在样品 34

中出现,该样品是在 410℃处理 64[h] 的 Co 掺杂剂基板,而最小值 0.29 在样品 23 中出现,该样品是在 410℃处理 2[h] 的 Cu 掺杂剂基板。

[0123] 对于 CIE 光源 A 和 10° 观测器,颜色差异 ΔE 在约 0.09–5.2 范围内;但是,约 0.08–0.17 的测量精确度范围导致的 ΔE 范围是约 0.17–5.2。因此,最大的 ΔE 值在样品 34 中出现,该样品是在 410℃处理 64[h] 的 Co 掺杂剂基板,而最小值 0.17 在样品 35 中出现,该样品是在 410℃处理 64[h] 的 Cu 掺杂剂基板。

[0124]

表 VIII					
Hunterlab Ultrascan XE 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 360–750 [nm]		CIE 光源 D65 – 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	玻璃 A – 刚制成	85.23	-7.68	1.30	NA
B	玻璃 B – 刚制成	89.17	-1.77	13.70	NA
C	玻璃 C – 刚制成	76.02	-19.65	33.34	NA
D	玻璃 D – 刚制成 – 第一次	39.19	31.85	-70.06	NA
"	" – " – 第二次测量	39.12	31.97	-70.15	0.17
"	" – " – 第三次测量	39.24	31.83	-70.08	0.20
"	" – " – 第四次测量	39.16	31.85	-70.06	0.08
"	" – " – 第五次测量	39.15	32.01	-70.20	0.21
"	最小	39.12	31.83	-70.20	0.08
"	最大	39.24	32.01	-70.06	0.21
E	玻璃 E – 刚制成	90.18	-10.34	-5.24	NA
F	玻璃 F – 刚制成	63.71	41.05	17.21	NA
19	玻璃 A – 450° C 处理 2[h]	84.00	-8.45	2.46	1.86
20	玻璃 B – 450° C 处理 2[h]	88.56	-1.80	14.40	0.93

[0125]

表 VIII					
Hunterlab Ultrascan XE 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 360-750 [nm]		CIE 光源 D65 - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
21	玻璃 C - 450° C 处理 2[h]	75.09	-19.84	33.44	0.95
22	玻璃 D - 450° C 处理 2[h]	39.43	31.41	-69.85	0.54
23	玻璃 E - 450° C 处理 2[h]	90.10	-10.24	-5.01	0.26
24	玻璃 F - 450° C 处理 2[h]	63.79	39.26	22.17	5.27
25	玻璃 A - 410° C 处理 32[h]	84.89	-7.69	1.23	0.35
26	玻璃 B - 410° C 处理 32[h]	88.90	-1.84	14.23	0.60
27	玻璃 C - 410° C 处理 32[h]	41.12	28.58	-68.13	4.26
28	玻璃 D - 410° C 处理 32[h]	75.53	-19.27	32.54	1.01
29	玻璃 E - 410° C 处理 32[h]	90.17	-10.37	-5.30	0.07
30	玻璃 F - 410° C 处理 32[h]	63.67	41.07	13.83	3.38
31	玻璃 A - 410° C 处理 64[h]	83.72	-8.70	2.10	1.99
32	玻璃 B - 410° C 处理 64[h]	88.88	-1.85	14.25	0.63
33	玻璃 C - 410° C 处理 64[h]	74.94	-19.43	33.67	1.15
34	玻璃 D - 410° C 处理 64[h]	42.11	26.88	-67.06	6.50
35	玻璃 E - 410° C 处理 64[h]	90.09	-10.39	-5.32	0.13
36	玻璃 F - 410° C 处理 64[h]	62.14	42.04	17.30	1.86
最小		39.19	-19.84	-70.06	0.07
最大		90.18	42.04	33.67	6.50

[0126]

表 IX					
Hunterlab Ultrascan XE 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 360-750 [nm]		CIE 光源 F02 - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	Δ E
A	玻璃 A - 刚制成	85.06	-5.24	1.53	NA
B	玻璃 B - 刚制成	89.80	-1.53	15.50	NA
C	玻璃 C - 刚制成	77.42	-16.11	36.69	NA
D	玻璃 D - 刚制成 - 第一次	35.79	21.90	-79.56	NA
"	" - " - 第二次测量	35.72	22.01	-79.66	0.16

[0127]

表 IX					
Hunterlab Ultrascan XE 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 360-750 [nm]		CIE 光源 F02 - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
"	" - " - 第三次测量	35.84	21.88	-79.59	0.19
"	" - " - 第四次测量	35.77	21.91	-79.56	0.08
"	" - " - 第五次测量	35.75	22.04	-79.73	0.21
"	最小	35.72	21.88	-79.73	0.08
"	最大	35.84	22.04	-79.56	0.21
E	玻璃 E - 刚制成	89.48	-7.23	-6.28	NA
F	玻璃 F - 刚制成	67.27	28.45	22.67	NA
19	玻璃 A - 450° C 处理 2[h]	83.87	-5.77	2.84	1.85
20	玻璃 B - 450° C 处理 2[h]	89.22	-1.58	16.29	0.98
21	玻璃 C - 450° C 处理 2[h]	76.44	-16.22	36.73	0.99
22	玻璃 D - 450° C 处理 2[h]	36.03	21.55	-79.32	0.49
23	玻璃 E - 450° C 处理 2[h]	89.41	-7.16	-6.01	0.29
24	玻璃 F - 450° C 处理 2[h]	67.45	26.91	27.85	5.41
25	玻璃 A - 410° C 处理 32[h]	84.72	-5.24	1.46	0.35
26	玻璃 B - 410° C 处理 32[h]	89.56	-1.60	16.10	0.65
27	玻璃 C - 410° C 处理 32[h]	37.81	18.99	-77.34	4.18
28	玻璃 D - 410° C 处理 32[h]	76.85	-15.74	35.74	1.17
29	玻璃 E - 410° C 处理 32[h]	89.45	-7.26	-6.34	0.07
30	玻璃 F - 410° C 处理 32[h]	66.88	29.06	18.78	3.96
31	玻璃 A - 410° C 处理 64[h]	83.56	-5.95	2.43	1.89
32	玻璃 B - 410° C 处理 64[h]	89.54	-1.61	16.13	0.69
33	玻璃 C - 410° C 处理 64[h]	76.38	-15.96	37.05	1.11
34	玻璃 D - 410° C 处理 64[h]	38.83	17.54	-76.12	6.33
35	玻璃 E - 410° C 处理 64[h]	89.37	-7.27	-6.38	0.15
36	玻璃 F - 410° C 处理 64[h]	65.61	29.35	22.61	1.89
最小		35.79	-16.22	-79.56	0.07
最大		89.80	29.35	37.05	6.33

[0128]

表 IX					
Hunterlab Ultrascan XE 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 360-750 [nm]		CIE 光源 A - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	ΔE
A	玻璃 A - 刚制成	84.42	-7.93	-0.67	NA
B	玻璃 B - 刚制成	89.88	1.22	13.77	NA
C	玻璃 C - 刚制成	75.82	-17.43	31.84	NA
D	玻璃 D - 刚制成 - 第一次	33.31	-6.52	-75.28	NA
"	" - " - 第二次测量	33.25	-6.45	-75.37	0.13
"	" - " - 第三次测量	33.36	-6.55	-75.31	0.16
"	" - " - 第四次测量	33.29	-6.52	-75.28	0.08
"	" - " - 第五次测量	33.27	-6.45	-75.43	0.17
"	最小	33.25	-6.55	-75.43	0.08
"	最大	33.36	-6.45	-75.28	0.17
E	玻璃 E - 刚制成	88.60	-12.43	-8.19	NA
F	玻璃 F - 刚制成	69.64	38.47	28.59	NA
19	玻璃 A - 450° C 处理 2[h]	83.19	-8.43	0.35	1.67
20	玻璃 B - 450° C 处理 2[h]	89.30	1.31	14.48	0.92
21	玻璃 C - 450° C 处理 2[h]	74.87	-17.43	31.80	0.95
22	玻璃 D - 450° C 处理 2[h]	33.56	-6.77	-75.08	0.41
23	玻璃 E - 450° C 处理 2[h]	88.54	-12.25	-7.92	0.33
24	玻璃 F - 450° C 处理 2[h]	69.73	37.31	33.39	4.94
25	玻璃 A - 410° C 处理 32[h]	84.08	-7.94	-0.75	0.35
26	玻璃 B - 410° C 处理 32[h]	89.64	1.24	14.30	0.58
27	玻璃 C - 410° C 处理 32[h]	35.38	-8.41	-73.27	3.45
28	玻璃 D - 410° C 处理 32[h]	75.33	-16.88	30.97	1.14
29	玻璃 E - 410° C 处理 32[h]	88.57	-12.47	-8.26	0.09

[0129]

表 IX					
Hunterlab Ultrascan XE 样品厚度: 1 [mm] 扫描范围: 360-750 [nm]		CIE 光源 A - 10° 观测器			
样品	条件	L*	a*	b*	Δ E
30	玻璃 F - 410° C 处理 32[h]	69.44	38.73	24.83	3.77
31	玻璃 A - 410° C 处理 64[h]	82.86	-8.80	-0.09	1.88
32	玻璃 B - 410° C 处理 64[h]	89.61	1.23	14.32	0.61
33	玻璃 C - 410° C 处理 64[h]	74.77	-17.21	32.21	1.13
34	玻璃 D - 410° C 处理 64[h]	36.44	-9.29	-72.19	5.20
35	玻璃 E - 410° C 处理 64[h]	88.49	-12.49	-8.30	0.17
36	玻璃 F - 410° C 处理 64[h]	68.20	39.53	28.89	1.81
最小		33.31	-17.43	-75.28	0.09
最大		89.88	39.53	33.39	5.20

[0130] 示例玻璃 G

[0131] 对于以下描述的示例玻璃 G, 使用砂 (Si)、氧化铝 (Al)、纯碱和硝酸钠 (Na)、硼酸 (B) 以及偏磷酸铝 (P) 制备 25 个不同的批料。配制的这 25 个批料的示例玻璃 G 中都没有含金属掺杂剂。将这 25 个批料各自在 1600℃ 熔化 4 小时, 然后倒出并在 550-650℃ 退火。通过电感耦合等离子体和 / 或原子吸收和 / 或 X 射线荧光 (XRF) 技术对这 25 个不同批料所对应的每种示例玻璃 G 的组成进行分析, 以确定各自组成材料的摩尔%。示例玻璃 G 的组成范围报告在表 XI 中。

[0132]

表 XI 以摩尔百分比计的示例玻璃 G 组成 [Mol%]									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SnO ₂	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
范围	68.0	7.0	12.0	0.1	5.0	0.0	0.1	0.0	0.0
	71.0	9.5	15.0	2.0	7.4	1.0	0.2	0.0	0.0

[0133] 实施例 37-61

[0134] 对于各种示例玻璃 G 的批料,将刚制成的基板与 5 重量%的 AgNO₃-95 重量%的 KNO₃ 浴在约 410℃温度下进行 8[h] 的交换,从而产生样品 37-61,对于各样品,通过以下 (1) 和 (2) 的差别确定 1 毫米通路长度的内部吸光率 [%]:(1) IOX 样品的透射率和反射率之和, (2) 相应的刚制成样品的透射率和反射率之和。

[0135] 使用商用日立 U4001 分光光度计 (配备 60 毫米直径积分球) 获得示例玻璃 G 和样品 37-61 的透射光谱。按以下测量参数配置日立 U4001 分光光度计: λ [nm] 范围是 200-800, 设置为扫描速度: 120 纳米 / 分钟且带宽 -PMT-3.0 纳米, 在 800nm 处变换检测器, λ [nm] 范围是 800-2500, 设置为扫描速度: 300 纳米 / 分钟且带宽 -PbS- 伺服, 增益 -4, 同时 λ [nm] 范围是 200-340, 光源是基于氙的, 在 340 纳米处变换光源, λ [nm] 范围是 340-2500, 光源是基于钨卤的。在 200-2500nm 的整体 λ [nm] 范围内不使用孔。将各样品的表面抛光到光学光洁度。在测量之前,使用用 1% 微量皂浓缩物在去离子 (DI) 水中的溶液饱和的第一低棉绒拭子清洁各样品的平坦表面; 用去离子水冲洗; 用第二棉绒拭子干燥; 最后使用用 HPLC 试剂级酒精润湿的第三拭子擦拭。

[0136] 使用商用 Perkin Elmer Lamda 950 分光光度计 (配备 60 毫米直径积分球) 获得示例玻璃 G 和样品 37-61 的反射光谱。按以下测量参数配置 Perkin Elmer Lamda 950 分光光度计: λ [nm] 范围是 200-860, 设置为扫描速度: 480 纳米 / 分钟且带宽 -PMT-3.0 纳米, 在 860nm 处变换检测器, λ [nm] 范围是 860-2500, 设置为扫描速度: 480 纳米 / 分钟且带宽 -PbS- 伺服, 增益 -5, 同时 λ [nm] 范围是 200-340, 光源是基于氙的, 在 340 纳米处变换光源, λ [nm] 范围是 340-2500, 光源是基于钨卤的。在 200-2500nm 的整体 λ [nm] 范围内不使用孔。将各样品的表面抛光到光学光洁度。在测量之前,使用用 1% 微量皂浓缩物在去离子 (DI) 水中的溶液饱和的第一低棉绒拭子清洁各样品的平坦表面; 用去离子水冲洗; 用第二棉绒拭子干燥; 最后使用用 HPLC 试剂级酒精润湿的第三拭子擦拭。

[0137] 表 XII 总结了样品 37-61 的 1 毫米通路长度的平均、最小和最大内部吸光率 [%], 图 11 示出样品 37-61 在约 250-2500 的整体 λ [nm] 范围内的 1 毫米通路长度的内部吸光率 [%], 图 12 示出样品 37-61 在约 250-800 的整体 λ [nm] 范围内的 1 毫米通路长度的内部吸光率 [%]。

[0138]

表XII			
用5重量%的AgNO ₃ -95重量%的KNO ₃ 溶			
将样品37-61			
在410° C处理8[h]			
λ [nm]	1毫米通路长度的内部吸光率[%]		
	平均	最小	最大
250	0.03	0.00	0.07
262	0.02	- 0.06	0.11
274	0.26	0.13	0.41
286	0.67	0.56	0.79
300	0.99	0.91	1.06
312	1.10	0.99	1.17
324	1.11	0.93	1.20
336	1.09	0.89	1.21
350	1.05	0.83	1.20
362	1.00	0.75	1.19
374	0.93	0.63	1.17
386	0.83	0.50	1.13
400	0.69	0.36	1.07
412	0.57	0.26	0.98
424	0.45	0.19	0.87
436	0.35	0.13	0.74
450	0.26	0.09	0.59
462	0.20	0.06	0.48
474	0.16	0.05	0.39
486	0.12	0.03	0.31
500	0.09	0.03	0.24
512	0.08	0.02	0.20

[0139]

表XII			
用5重量%的AgNO ₃ -95重量%的KNO ₃ 浴			
将样品37-61			
在410° C处理8[h]			
λ [nm]	1毫米通路长度的内部吸光率[%]		
	平均	最小	最大
524	0.06	0.02	0.17
536	0.05	0.01	0.14
550	0.04	0.01	0.11
562	0.03	0.01	0.10
574	0.03	0.01	0.08
586	0.02	0.00	0.07
600	0.02	0.00	0.06
612	0.02	0.00	0.05
624	0.01	0.00	0.04
636	0.01	0.00	0.04
650	0.01	0.00	0.03
662	0.01	0.00	0.03
674	0.01	0.00	0.02
686	0.01	0.00	0.02
700	0.00	0.00	0.02
712	0.00	0.00	0.01
724	0.00	0.00	0.01
736	0.00	0.00	0.01
750	0.00	0.00	0.01
762	0.00	0.00	0.01
774	0.00	0.00	0.01
786	0.00	0.00	0.00
800	0.00	0.00	0.00

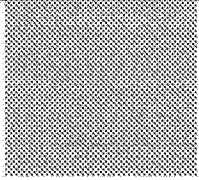
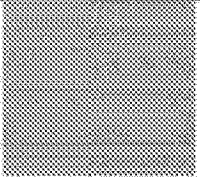
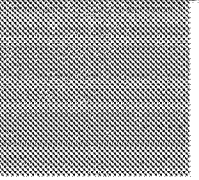
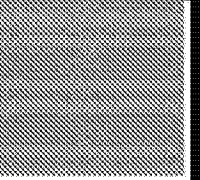
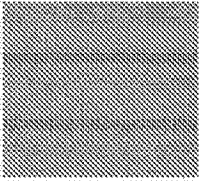
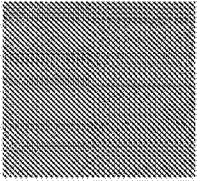
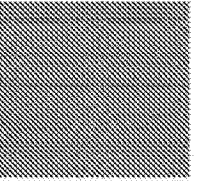
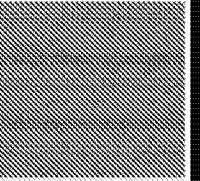
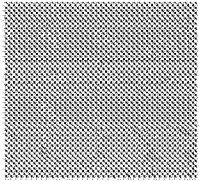
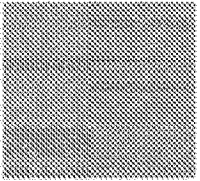
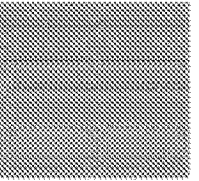
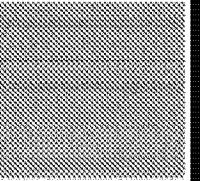
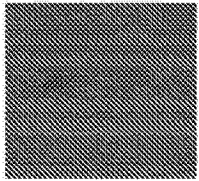
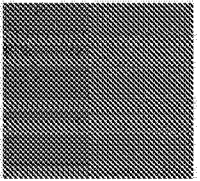
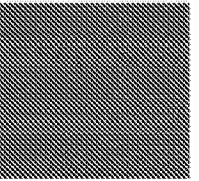
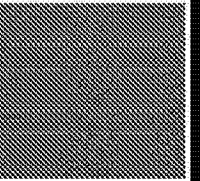
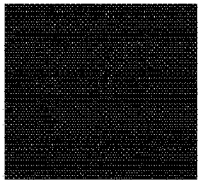
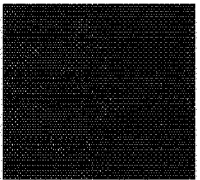
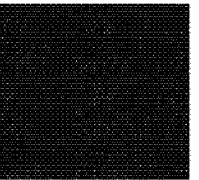
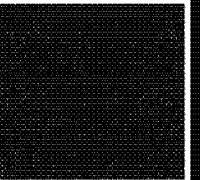
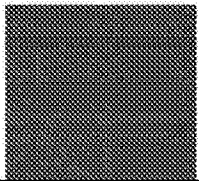
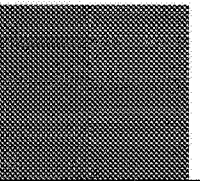
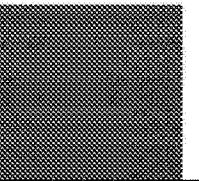
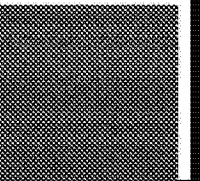
		IOX		
赋予颜色的 掺杂剂	刚制成	450℃ 2小时	410℃ 32小时	410℃ 64小时
Cu				
Fe				
V				
Cr				
Co				
Au				

图 1

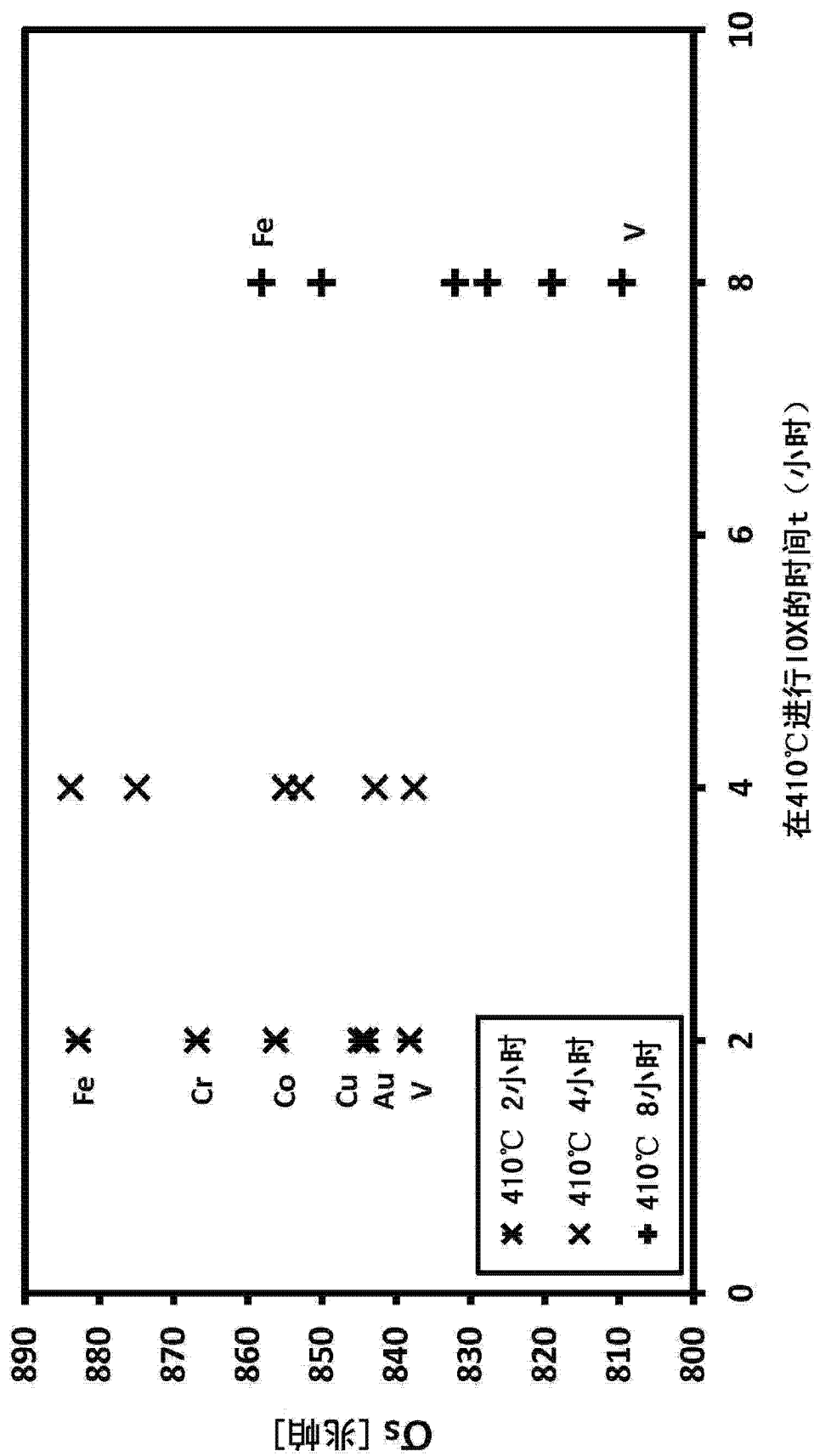


图 2

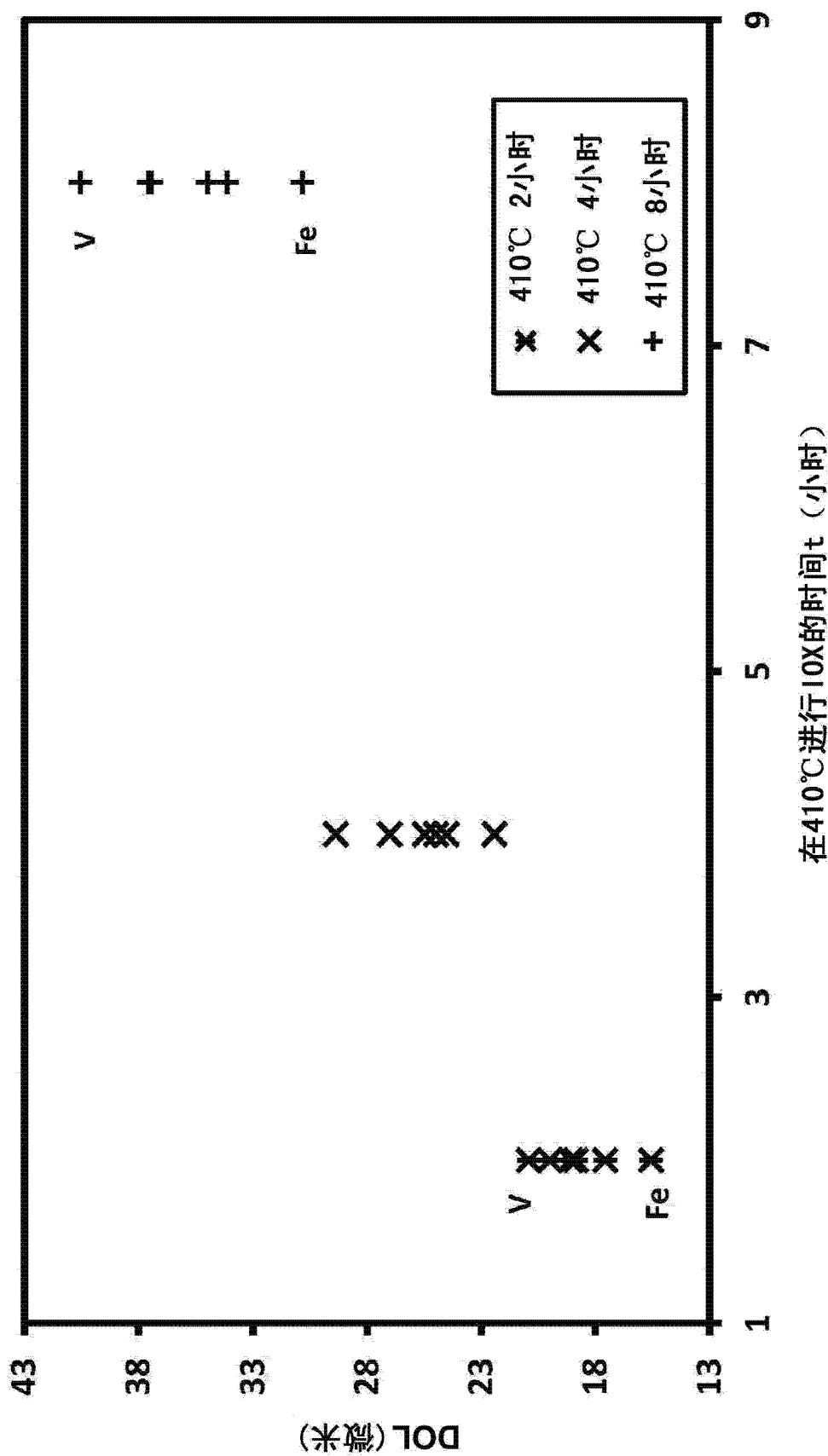


图 3

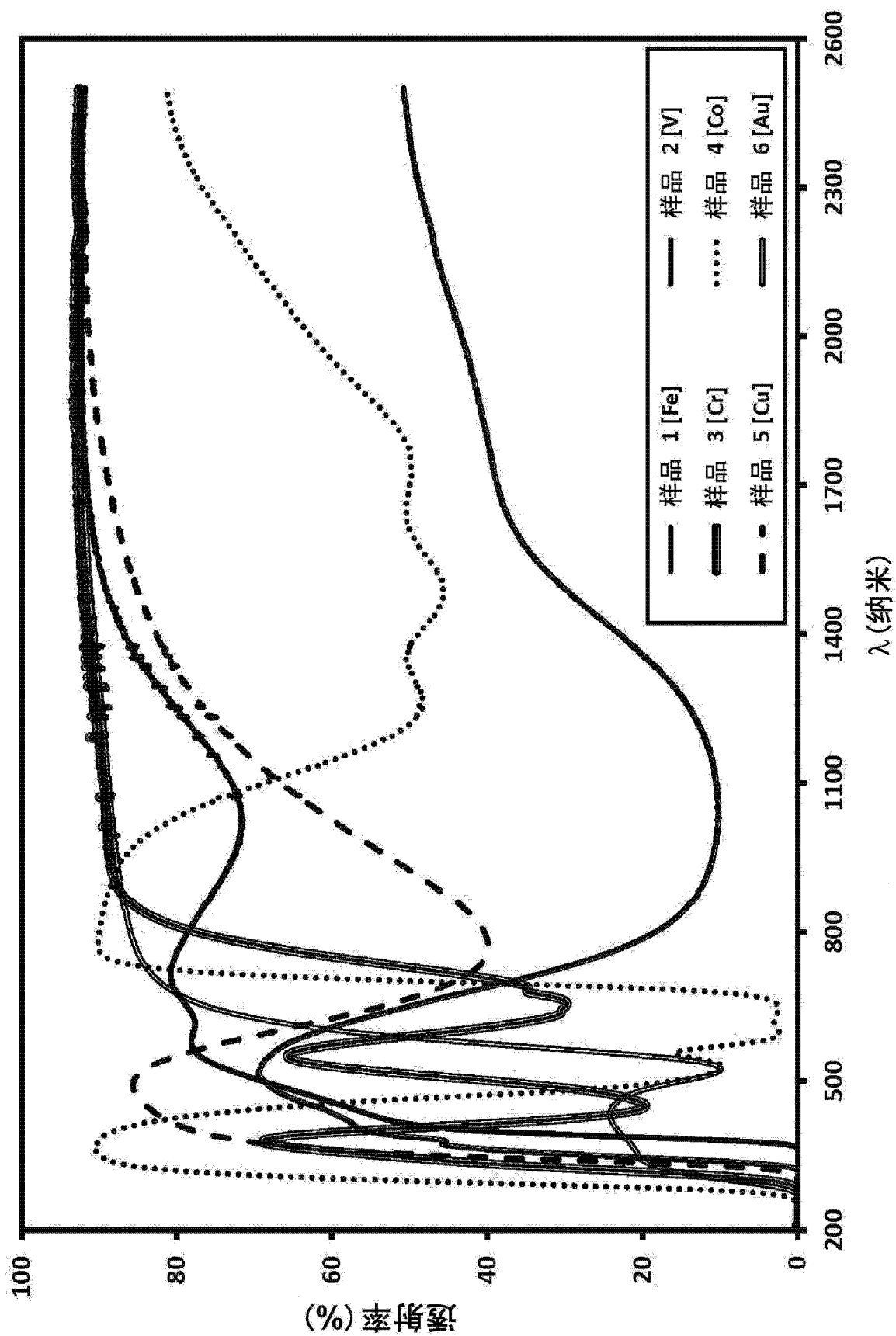


图 4

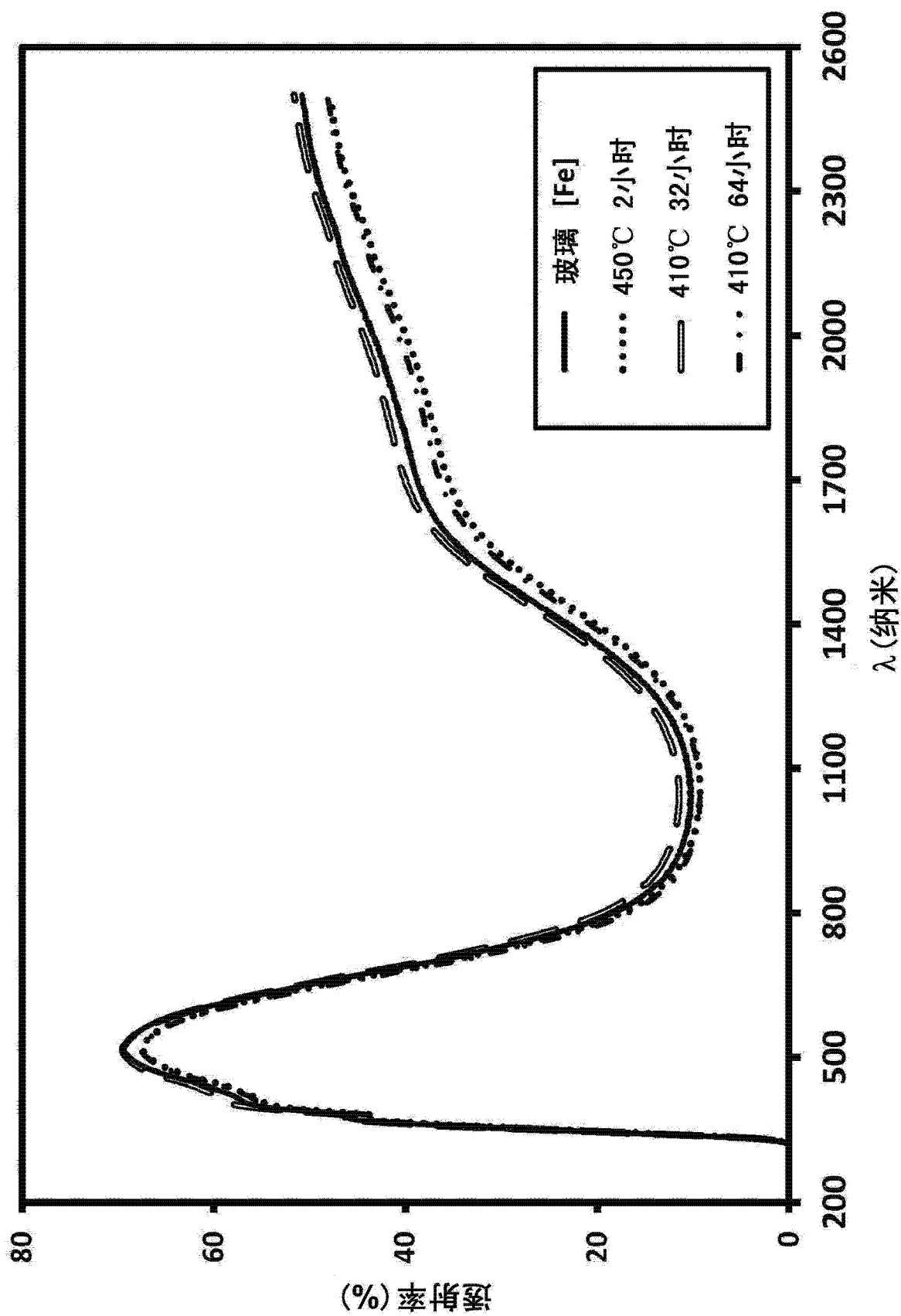


图 5

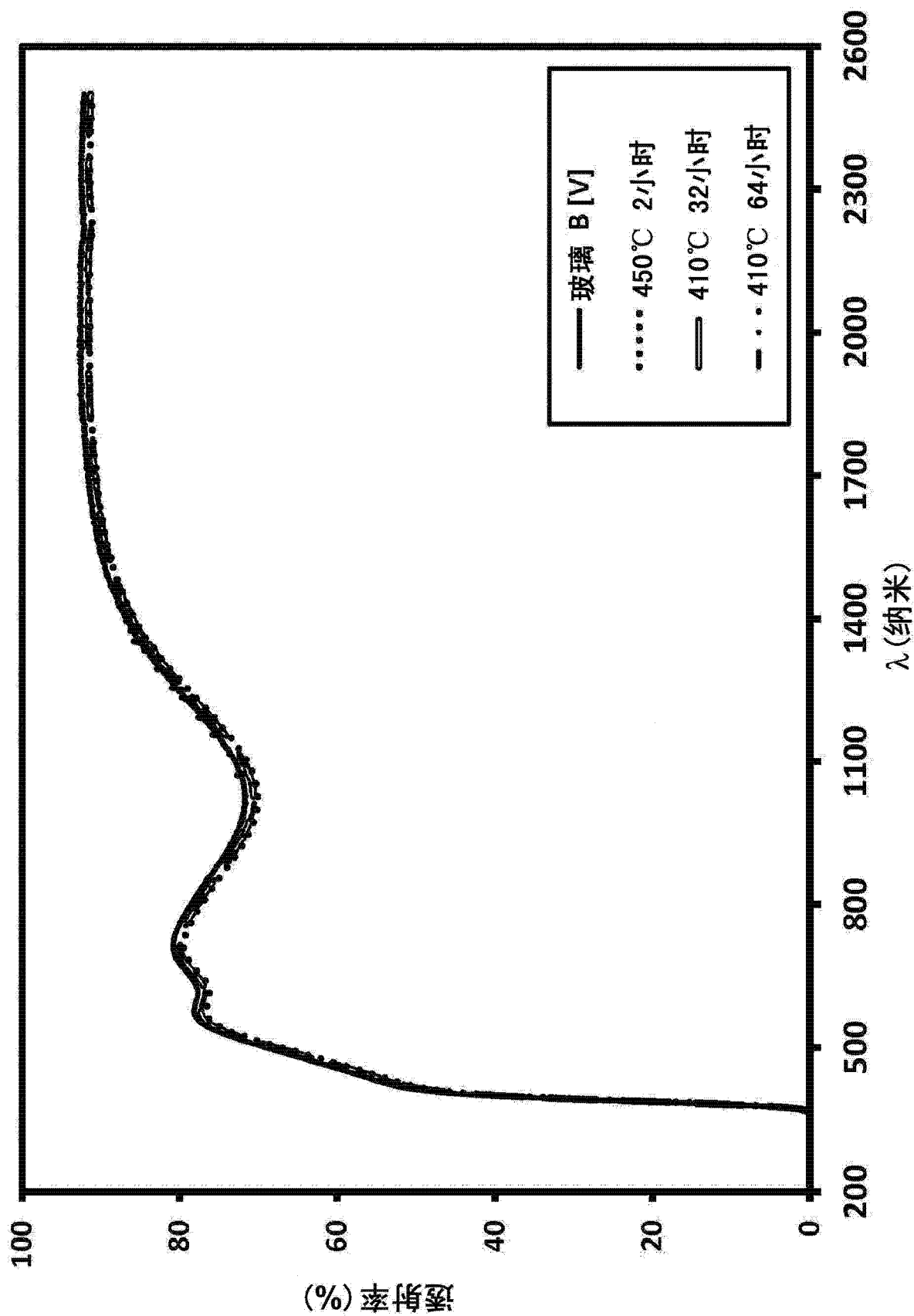


图 6

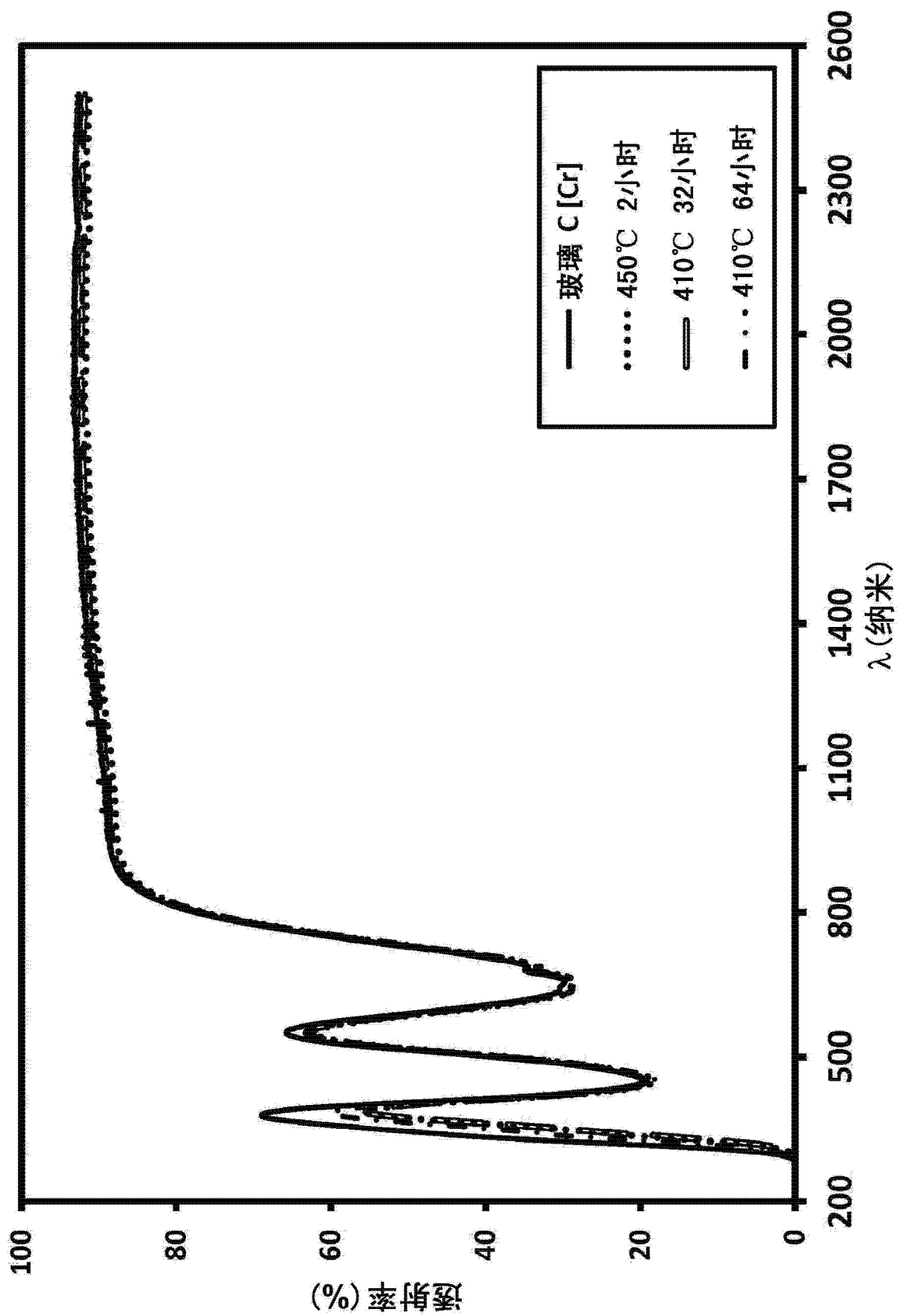


图 7

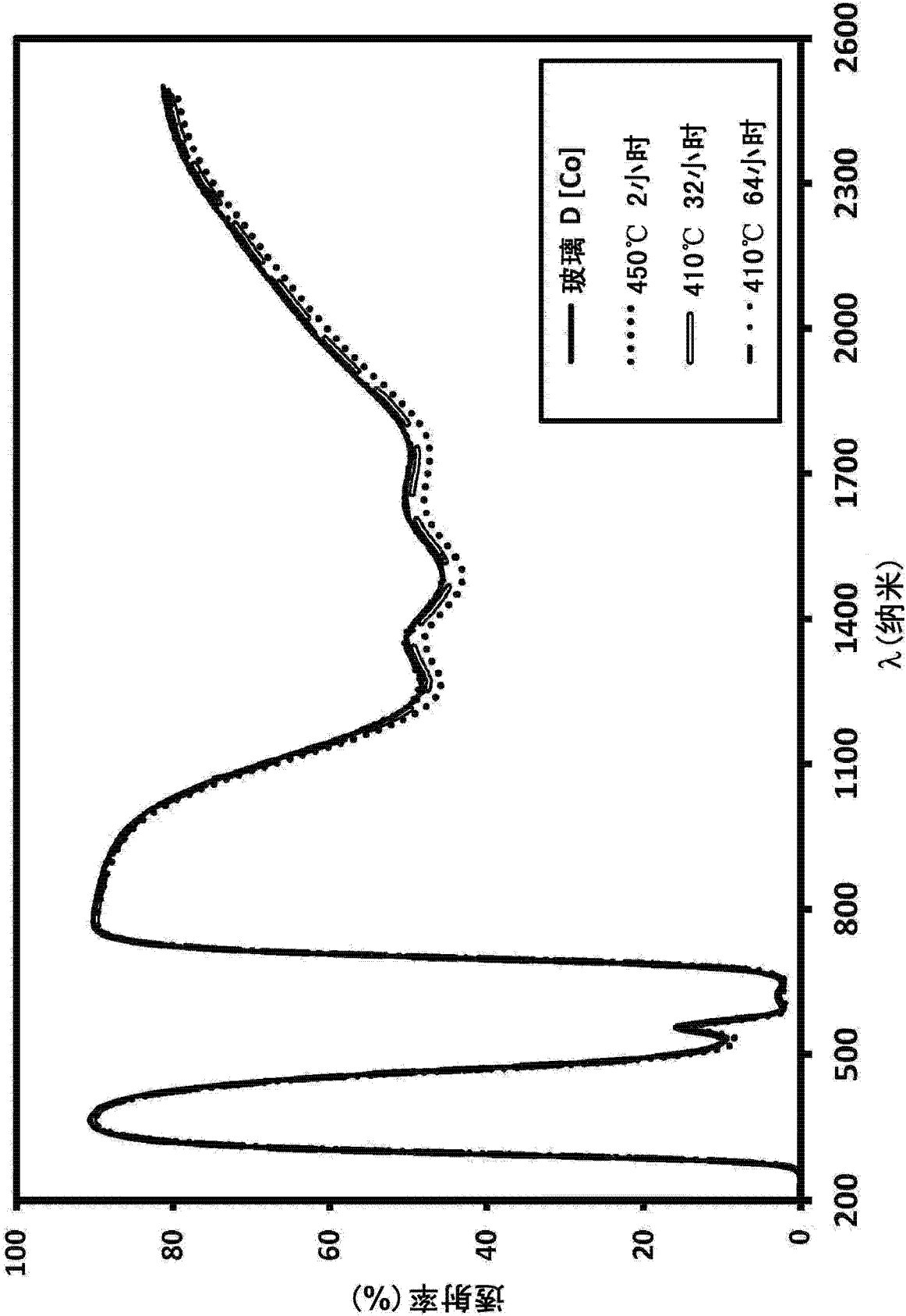


图 8

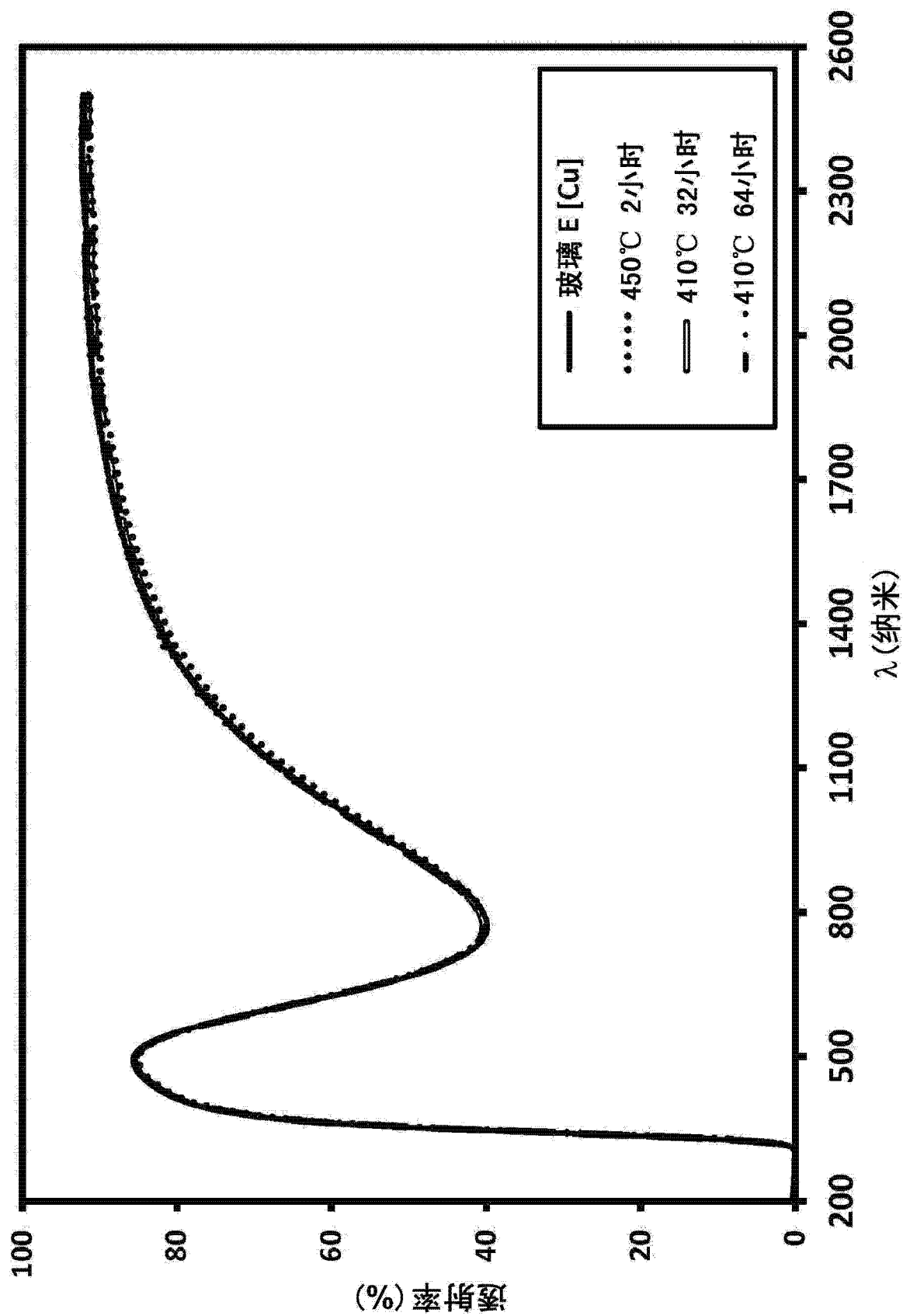


图 9

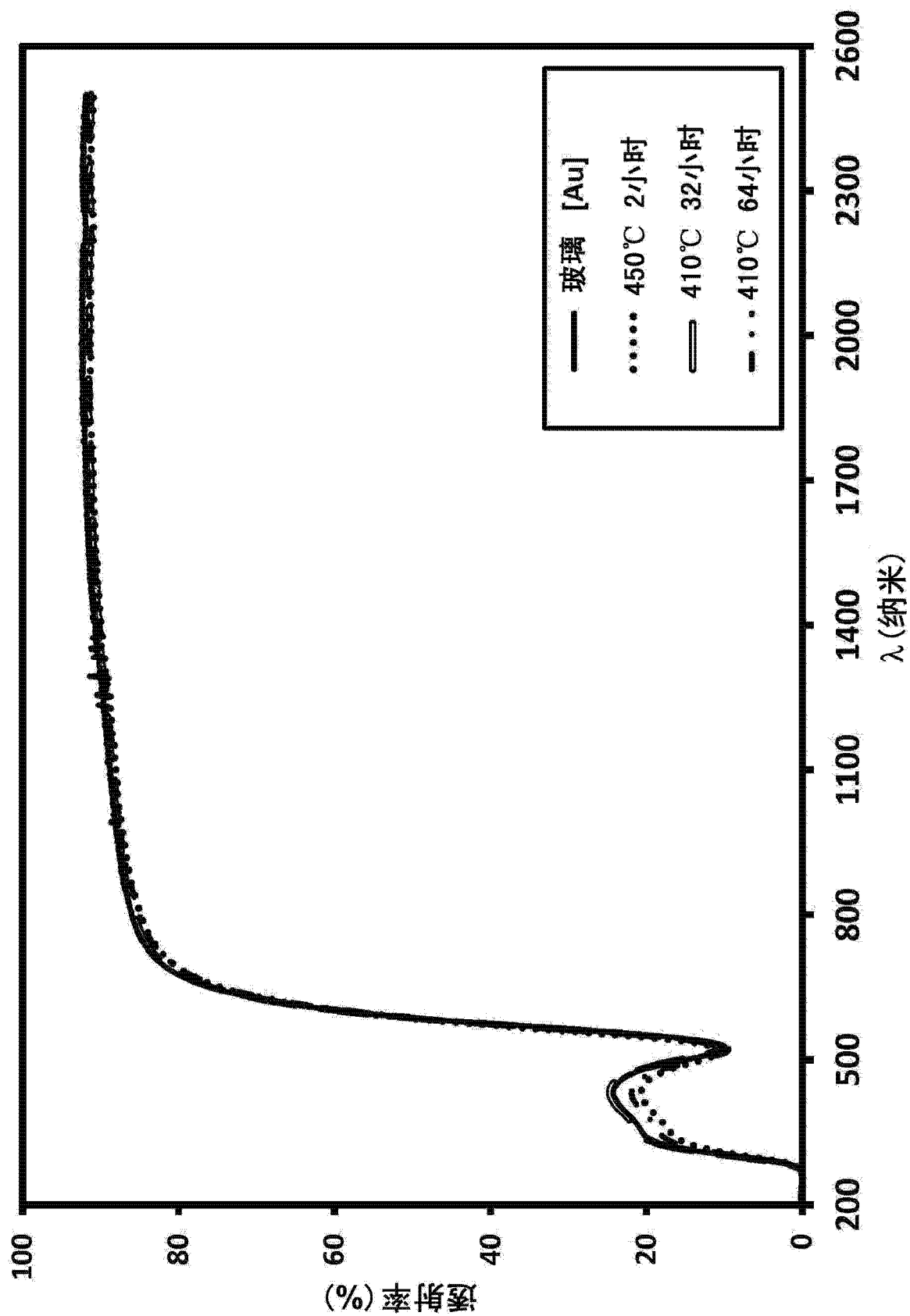


图 10

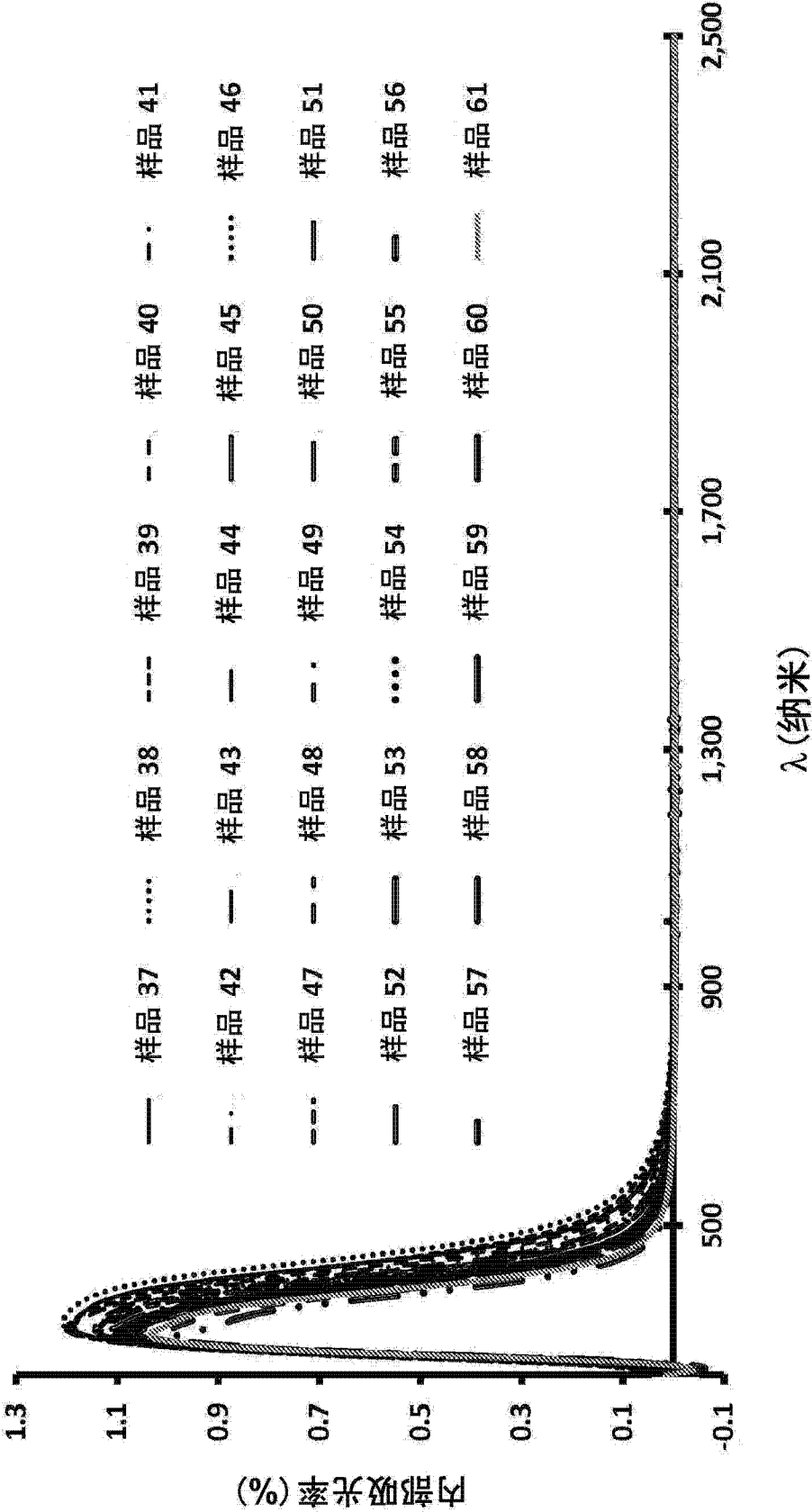


图 11

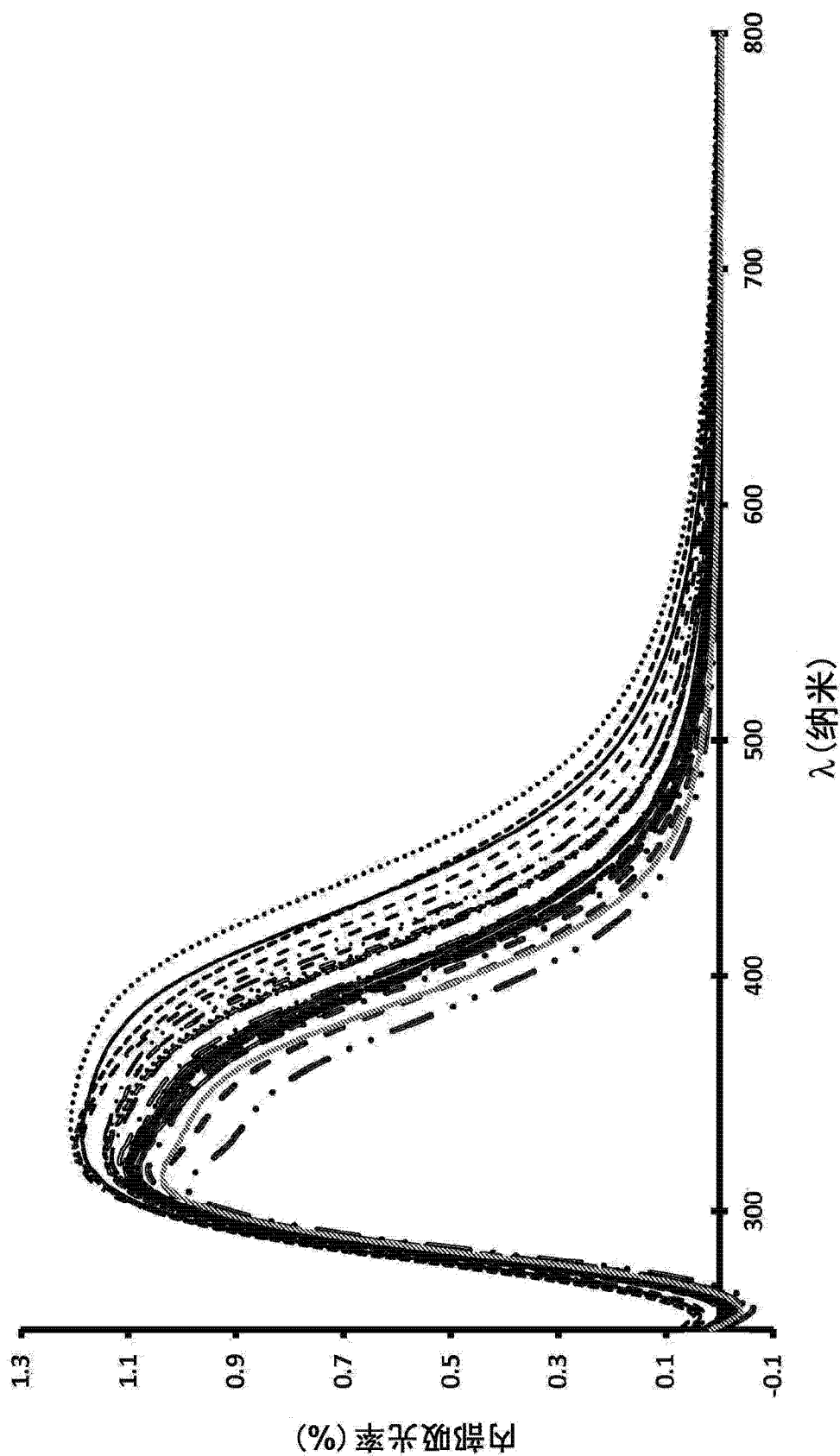


图 12