

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 3/091 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02805271.4

[45] 授权公告日 2006 年 3 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1243682C

[22] 申请日 2002.2.20 [21] 申请号 02805271.4

[30] 优先权

[32] 2001. 2. 23 [33] DE [31] 10108992.9

[86] 国际申请 PCT/EP2002/001748 2002.2.20

[87] 国际公布 WO2002/081394 德 2002.10.17

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.21

[71] 专利权人 肖特股份有限公司

地址 德国美因茨

[72] 发明人 K·瑙曼 S·里特 F·奥特

H·施塔彭

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 5 页

[54] 发明名称

防晒硼硅酸盐玻璃及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种含有 0.01—0.05 重量% 的 Fe_2O_3 和 0.05—0.8 重量% 的 TiO_2 的硼硅酸盐玻璃，其具有高的防晒性，并且特别适合用作背光灯用的灯管。

1. 一种具有以下组分的硼硅酸盐玻璃，其中所述含量以氧化物的重量%计

5	SiO ₂	70—80
	B ₂ O ₃	13—18
	Al ₂ O ₃	0.5—4
	Li ₂ O	0—1
	Na ₂ O	2—5
10	K ₂ O	1—3
	MgO	0—1
	CaO	0—1
	BaO	0—1
	Fe ₂ O ₃	0.01—0.05
15	TiO ₂	0.05—0.8。

2. 根据权利要求1的硼硅酸盐玻璃，其特征在于具有以下组分，其中所述含量以氧化物的重量%计

	SiO ₂	70—80
	B ₂ O ₃	13—18
20	Al ₂ O ₃	0.5—<2
	Na ₂ O	2—5
	K ₂ O	>1—3
	MgO	0—1
	CaO	0—1
25	Fe ₂ O ₃	0.01—0.05
	TiO ₂	0.05—0.8。

3. 根据权利要求1的硼硅酸盐玻璃，其特征在于其中含有至少0.1重量%的TiO₂。

4. 根据权利要求1的硼硅酸盐玻璃，其特征在于其中含有至少0.2重量%的TiO₂。

30 5. 根据权利要求1的硼硅酸盐玻璃，其特征在于其中另外含有下述组分，

以氧化物的重量%计:

	ZrO ₂	0—1
	SnO ₂	0—0.5
	MnO ₂	0—0.1
5	Sb ₂ O ₃	0—0.5。

6. 根据权利要求1至5中任一项的硼硅酸盐玻璃, 其特征在于其中含有至多以不可避免的杂质质量存在的As₂O₃和PbO。

7. 根据权利要求1至5中任一项的硼硅酸盐玻璃, 在对其0.2mm厚的玻璃样品经过15小时的HOK-4-辐照以后, 在 $\lambda = 300\text{nm}$ 处的透射率损失小于5%。

10 8. 根据权利要求1至5中任一项的硼硅酸盐玻璃, 其转变温度 $T_g < 520^\circ\text{C}$, 具有 $\alpha_{20/300}$ 在 $3.7 \times 10^{-6}/\text{K} - 4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间的热膨胀系数和在0.2mm的试样厚度、 $\lambda \leq 260\text{nm}$ 时 $\tau \leq 30\%$ 的透射率。

9. 根据权利要求1至5中任一项的硼硅酸盐玻璃, 其转变温度 $T_g < 520^\circ\text{C}$, 具有 $\alpha_{20/300}$ 在 $3.7 \times 10^{-6}/\text{K} - 4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间的热膨胀系数和在0.2mm的试样厚度
15 、 $\lambda \leq 260\text{nm}$ 时 $\tau \leq 0.7\%$ 的透射率。

10. 根据权利要求1至7和9中任一项的玻璃在生产显示器背景照明的荧光管中的应用。

11. 根据权利要求1至7和9中任一项的玻璃在生产汽车刹车灯用的荧光管中的应用。

20 12. 根据权利要求1至8中任一项的玻璃在生产闪光灯中的应用。

13. 根据权利要求1至8中任一项的玻璃在生产气体放电灯中的应用。

防晒硼硅酸盐玻璃及其应用

5 本发明涉及一种防晒硼硅酸盐玻璃及其应用。

一般将特殊的荧光灯，即所称的“背光灯 (Backlights)” 用作例如个人电脑，手提电脑，台式计算机，车载导航系统显示器的背景照明。

一般的荧光灯由防晒性很差的软质玻璃制成，而对其构造原则上相应于荧光灯的背光灯，为保证能长期功能，就要用防晒玻璃。

10 基于背光灯的结构，所使用的玻璃必须能与钨进行真空密封熔合。为此，这种玻璃的热膨胀性必须能与W的热膨胀性相匹配。当W的热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ 为 $4.4 \times 10^{-6}/K$ 时，玻璃的 $\alpha_{20/300}$ 需介于 $3.7 \times 10^{-6}/K$ — $4.2 \times 10^{-6}/K$ 之间才合适。这也是和能与Fe—Ni合金熔合的所谓软质玻璃之间的差别。

这种玻璃应该具有较低的转变温度 T_g ，即 $T_g < 520^\circ C$ ，因此它们也能在较
15 低的温度下进行加工。

对玻璃来说至关重要的是它的透射性能。在可见光范围内需要尽可能高的透光性，以此得到很高的光输出；而在UV范围内，则要求透射要根据使用目的而定。例如，通过相应降低UV透射来避免有害的 $\leq 260nm$ 的UV射线的影响，从而使得，例如手提电脑中的塑料不致发黄和变脆。为此，在 $\lambda \leq 260nm$ 时
20 具有 $\tau < 0.7\%$ 的UV透射率（以0.2mm厚的试样测得）的玻璃是适用的。而在 $\lambda \leq 260nm$ 时透射率 $\tau \leq 30\%$ （0.2mm厚的试样）就足以满足用于例如闪光灯或放电灯的要求。从不可透过到可透过的波长范围过渡区应该尽可能短，即透射曲线应该在这个区域尽可能陡。

在可见光波长范围内对透射性能的最低要求是当 $\lambda > 400nm$ 且试样厚度为
25 0.2mm时，透射率为92%。即要求 $\tau (> 400nm; 0.2mm) \geq 92\%$ 。

适用于“背光灯”的玻璃的另一个基本特性是防晒性。为能实现灯具的长寿命，即光输出能尽可能保持恒定，这种特性是必需的。“防晒性”在这里应该理解为，在经过15小时的HOK—4—辐照，即用具有365nm主辐射的高压Hg灯和以200—280nm下 $850 \mu W/cm^2$ 的辐射强度在间隔一米的距离内进行辐照之
30 后，0.2mm厚的玻璃试样在300nm下的透射率下降值少于5%。对适用于闪光灯

，气体放电灯和背光灯的玻璃的要求也是很相似的。所有这些玻璃都应该具有尽可能高的防晒性，并且在可见光范围内具有很高的透射率。

在已经公开的一些专利文献中对防晒玻璃，特别是灯玻璃或多或少有些记载。但这些玻璃都具有各种缺点，特别是其防晒性不能满足当今的高要求。

- 5 US5994248中记载了一种聚光灯，其是由很宽组成范围的玻璃制成的，其中 SiO_2 是组分，且 Al_2O_3 ， B_2O_3 ，碱土金属氧化物和碱金属氧化物和少量氧化铁也可以作为组分。在这里， K_2O 的量可以只在0—1重量%之间。

那些对背光灯、聚光灯和气体放电灯很重要的特性，如防晒性和与钨相匹配的热膨胀性却无关紧要。

- 10 De19545422A1涉及一种用于硅成分和玻璃成分进行阳极粘合的粘合玻璃，其中含有很高量的 Li_2O 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 掺杂剂。

JP10—36135A描述了一种用于电子屏输入玻璃。这里至关重要是玻璃的 α —射线要尽可能小。在宽的基础玻璃组成中，U、Th、Ra的含量小于100ppb，且 Fe_2O_3 ， TiO_2 ， PbO ， ZrO_2 的量小于100ppm。

- 15 EP0735007B1中记载了一种具体的无铅、无砷、且具有防晒能力的玻璃，其含有特定含量的 SnO_2 和 CeO_2 ，以此虽然提高了防晒性，但它还未达到满意程度。

WO98/55413中的玻璃含有 CeO_2 和 Fe_2O_3 ，并同样存在该问题。

- 20 JP8—12369A代表了最新的现有技术。在该文献中记载的适用于放电灯的硼硅酸盐玻璃，为达到阻隔UV的目的而含有总共0.03—3重量%的选自 V_2O_5 ， Fe_2O_3 ， TiO_2 和 CeO_2 四种成分的至少两种成分。利用具有部分高含量的各个组分以及它们的组合物不能调节出较高的透射率和防晒性。

- 25 因此本发明的任务在于提供一种防晒且UV (<260nm) 不可透过的玻璃，而其在可见光范围内则应具有很高的透射率，并具有能适配于钨膨胀特性的热膨胀性。

该任务通过一种按照独立权利要求的硼硅酸盐玻璃来解决。

- 30 具有所希望的透射性能的玻璃优选是由以下基础玻璃体系组成：即70—80重量% SiO_2 ；13—18重量%的 B_2O_3 ；0.5—4重量%，优选0.5到<2重量% Al_2O_3 ；碱金属氧化物，即优选2—5重量% Na_2O 和1—3重量%，优选>1到3重量% K_2O 和0—1重量% Li_2O ，优选不含 Li_2O ；以及含可选用的碱土金属，即优选0—1重

量% MgO 、0—1重量% CaO 和0—1重量% BaO ，优选不含 BaO 。

本发明的关键之处在于同时还存在有一定含量的 TiO_2 和 Fe_2O_3 ，即0.01—0.05重量% Fe_2O_3 和0.05—0.8重量% TiO_2 。

为能得到较高的防晒性， Fe_2O_3 和 TiO_2 各自的最小含量是必不可少的。优选的 TiO_2 含量为至少0.1重量%，更优选至少0.2重量%，特别优选至少0.4重量%。通过使这两种成分以上述量同时存在于组分中，就可得到在所希望波长下的UV—边界，即在吸收和透射之间的过渡。

若 Fe_2O_3 含量高于0.05重量%，则透射率在350至约600nm的范围内下降，这是由于 Fe^{3+} 的影响造成的。若 TiO_2 含量高于0.8重量%，那么UV-边界移向更长波长的可见光范围内，并因此导致玻璃颜色泛黄。此外，如果这两种成分的量超过了上述最高含量时，则会形成钛铁矿，从而导致玻璃呈现棕色并因此透射率下降。

玻璃可以含有常用量的普通澄清剂，比如 Cl^- 和 F^- 的汽化澄清剂，也可以是氧化还原澄清剂，且由于它的多价阳离子的存在因而是有效的，如 SnO_2 和 Sb_2O_3 ，它们在玻璃中存在的含量优选为各自0—0.5重量%。特别优选的是 SnO_2 的量为0—0.2重量%。

玻璃中只能含有至多是以不可避免的杂质量存在的 As_2O_3 ，因为 As_2O_3 的存在会对防晒性不利。

同样如此的还有 PbO 。因此玻璃中也至多只能含有以不可避免的杂质量存在的 PbO 。

玻璃中可以含有至多0.5重量%，优选至多0.1重量%的 MnO_2 。以这种数量级，其可用作澄清剂，并将UV—边界推移到长波范围内。

该玻璃可含有0—1重量%的 ZrO_2 。 ZrO_2 首先对玻璃的耐化学性有利。较高含量的 ZrO_2 会对熔融产生不利作用，并且玻璃的加工温度也会过高。此外，也存在着滞留不可溶的混合物微粒的危险。优选方案是不添加 ZrO_2 ，从而使得玻璃中的 ZrO_2 至多只是通过原料或熔池腐蚀所带来的不可避免的杂质量。

另外，玻璃中也是至多只含有以不可避免的杂质的量存在的 CeO_2 。这对于透射性能是有很大大好处的，因为 CeO_2 会对防晒性产生非常不利的影响。

实施例：

使用普通原料，即指特别不需使用昂贵的贫铁原料来制备实施例玻璃样品

及对比例玻璃样品。

在实验室中，将均化很好的混合物在1600℃的Pt-坩锅中熔化、澄清和均化。接着浇注玻璃并以20K/h的速率冷却。

表1显示的是0.5 l的熔体实例。

氧化物	重量%	原料	称重[g]
SiO ₂	74.90	SiO ₂	670.51
B ₂ O ₃	16.90	H ₃ BO ₃	145.08
Al ₂ O ₃	1.14	Al ₂ O ₃	7.94
Na ₂ O	3.73	Na ₂ B ₄ O ₇	101.04
K ₂ O	1.44	K ₂ CO ₃	18.65
CaO	0.60	CaCO ₃	0.1727
MgO	0.42	白云石	16.38
NaCl	0.45	NaCl	4.01
TiO ₂	0.40	TiO ₂	3.36
Fe ₂ O ₃	0.025	Fe ₂ O ₃	0.0913

5

所得玻璃的特性如表2的例A4中所示。

表2是本发明玻璃的6个实施例（A1到A6），并列出了其组分（以氧化物的重量%计）和重要特性。

表3中列出了5个玻璃比较样品（V1到V5）的组分和特性。

10 总将0.45重量%的NaCl添加到玻璃混合物中去。而在成型的玻璃中NaCl的量仅为约0.29重量%。

表2和3中列举的是以下特性：

- 热膨胀系数 $\alpha_{20/300}$ [10⁻⁶/K]
- 转变温度 T_g [°C]
- 15 • 防晒性，以 $\lambda = 300\text{nm}$ 时，0.2mm厚的未经辐照的样品和用HOK-4-灯进行过15小时辐照的同种样品之间的透射率差来表征以 $\Delta_{15\tau}$ (300nm, 0.2mm) [%] 表示

• 以 $\lambda > 400\text{nm}$ 且试样厚度为0.2mm时的透射率 τ (>400nm; 0.2mm) 来记录可见光区的高透射率。

• 以 $\lambda = 260\text{nm}$ 且试样厚度为 0.2mm 时的透射率 τ (260nm ; 0.2mm) 来记录UV区域的透射率 (阻隔UV)。

表1

本发明玻璃 (A) 的组分 (以氧化物的重量%计) 和基本特性

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
SiO_2	75.17	74.57	74.92	74.90	75.13	75.00
B_2O_3	16.96	16.94	16.90	16.90	16.95	16.92
Al_2O_3	1.15	1.65	1.14	1.14	1.15	1.15
Na_2O	3.74	3.73	3.73	3.73	3.74	3.73
K_2O	1.45	1.45	1.44	1.44	1.45	1.44
CaO	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
MgO	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
TiO_2	0.075	0.200	0.400	0.400	0.100	0.100
SnO_2	-	-	-	-	-	0.200
MnO_2	-	-	-	-	0.025	-
Fe_2O_3	0.013	0.01	0.013	0.025	0.013	0.013
$\alpha_{20/300}[10^{-6}/\text{K}]$	3.84	3.84	3.88	3.80	3.82	3.88
$T_g[^\circ\text{C}]$	503	495	511	496	496	504
$\Delta_{15\tau}$ (300nm ; 0.2mm) [%]	4.4	2.2	2.1	2.4	3.8	4.3
τ (260nm ; 0.2mm) [%]	21	8.7	0.6	0.3	15.7	18.7
τ ($>400\text{nm}$; 0.2mm) [%]	>92	>92	>92	>92	>92	>92

表2

玻璃比较样品 (V) 的组分 (以氧化物的重量%计) 和基本特性

	V1	V2	V3	V4	V5
SiO ₂	75.17	75.22	74.57	75.11	75.22
B ₂ O ₃	16.96	16.97	16.94	16.95	16.97
Al ₂ O ₃	1.15	1.15	1.65	1.15	1.15
Na ₂ O	3.74	3.74	3.73	3.74	3.74
K ₂ O	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
CaO	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
MgO	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
NaCl	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
TiO ₂	0.075	0.034	0.200	0.100	0.0033
CeO ₂	-	-	-	0.05	-
Fe ₂ O ₃	0.0084	0.013	0.0084	0.013	0.0084
$\alpha_{20/300}[10^{-6}/K]$	n.b.	3.55	n.b.	n.b.	n.b.
Tg[°C]	n.b.	497	n.b.	n.b.	n.b.
$\Delta_{15\tau}(300nm; 0.2mm)[\%]$	5.8	5.5	6.7	5.8	7.8
$\tau(260nm; 0.2mm)$	41.3	39.8	9.6	11	65.8
$\tau(>400nm; 0.2mm)$	>92	>92	>92	>92	>92

图1到5描绘的是实施例和比较例在辐射前 (a) 和辐射后 (b) 的 τ 对 λ (200—400nm) 的透射率曲线。

具体是:

图1: A1和V1, V5, 各为未经辐照的及经用HOK—4—灯辐照100小时 (样品厚度: 0.2mm)

图2: A2和V3, 各为未经辐照的和经过HOK—4—辐照100小时 (样品厚度: 0.2mm)

图3: A3, A4, 各为未经辐照的和经过HOK—4—辐照100小时 (样品厚度: 0.21mm)

图4: A5, A6, 各为未经辐照的和经过HOK—4—辐照100小时 (样品

厚度：约0.21mm)

图5：A4和V4，各为未经辐照的和经过HOK—4—辐照100小时（样品厚度：2mm）

这几张图反映了通过特定的 TiO_2 和 Fe_2O_3 的含量可以得到所希望的透射率变化过程，特别是如与贫 Fe_2O_3 的例V1，V5，V3或贫 TiO_2 的例V2，V5的比较结果所显示的。同时也能清楚的看到不含 CeO_2 对于透射率的意义所在。

图和表中的参数 $\Delta_{15\tau}$ （300nm；0.2mm）清楚表征出了本发明的玻璃和玻璃比较样品间防晒性的差别。同时，通过V4和如A5或A6，特别是和A1（参见表）或A4（参见图5）的比较能清楚的看出 CeO_2 的不利影响。

10 本发明的玻璃具有高的防晒性（其 $\Delta_{15\tau}$ （300nm；0.2mm）<5%、高的可见光透射率（参见透射率曲线图），其 τ （>400nm；0.2mm） $\geq 92\%$ 以及良好的UV—阻隔性能（参见透射率曲线图），其 τ （ $\leq 260\text{nm}$ ；0.2mm） $\leq 30\%$ 。

另外，该玻璃的转变温度 $T_g < 520^\circ\text{C}$ ，由此具有好的可加工性。

15 另外，这种玻璃还具有 $\alpha_{20/300}$ 在 $3.7 \times 10^{-6}/\text{K} - 4.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 之间的热膨胀系数。因此，它能足够好的适配于钨的热膨胀特性，并能和W进行真空密闭熔合。

由于具有这些性质，玻璃很适合用于制备闪光灯和气体放电灯的灯管。

在优选的 TiO_2 含量较高的实施例，该玻璃具有特别好的阻隔UV性，其 τ （ $\leq 260\text{nm}$ ；0.2mm） $\leq 0.7\%$ 。

20 因此，这种玻璃极其适于生产“背光灯”，例如用于个人电脑、手提电脑、笔记本电脑、袖珍计算器、车载导航系统、扫描仪等显示设备的背景照明也可以是镜面和屏的背景照明。

它们同样适于制造汽车的刹车灯。特别是通过这样一种特殊的荧光管来实现附加的第三刹车灯的制造。

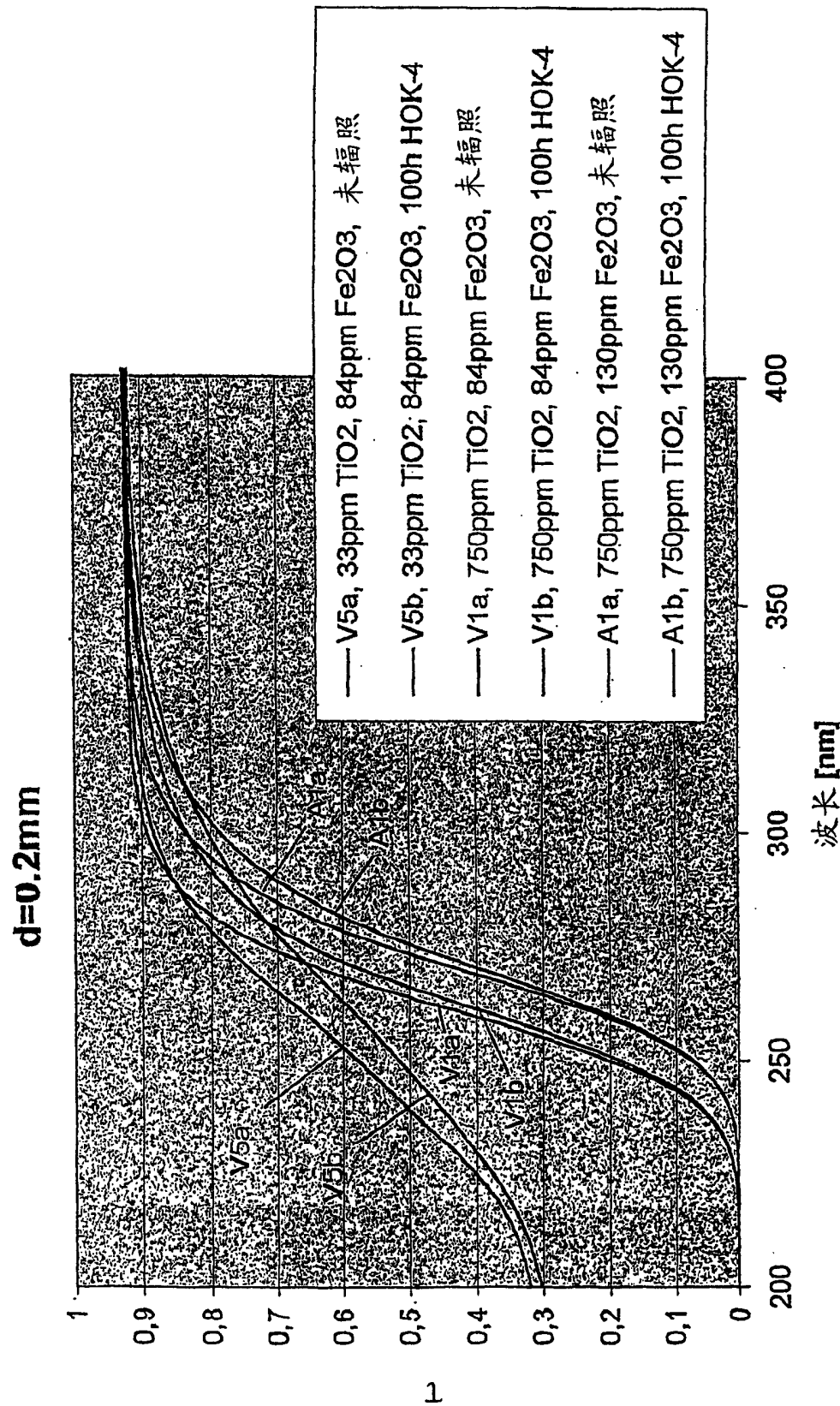


图 1

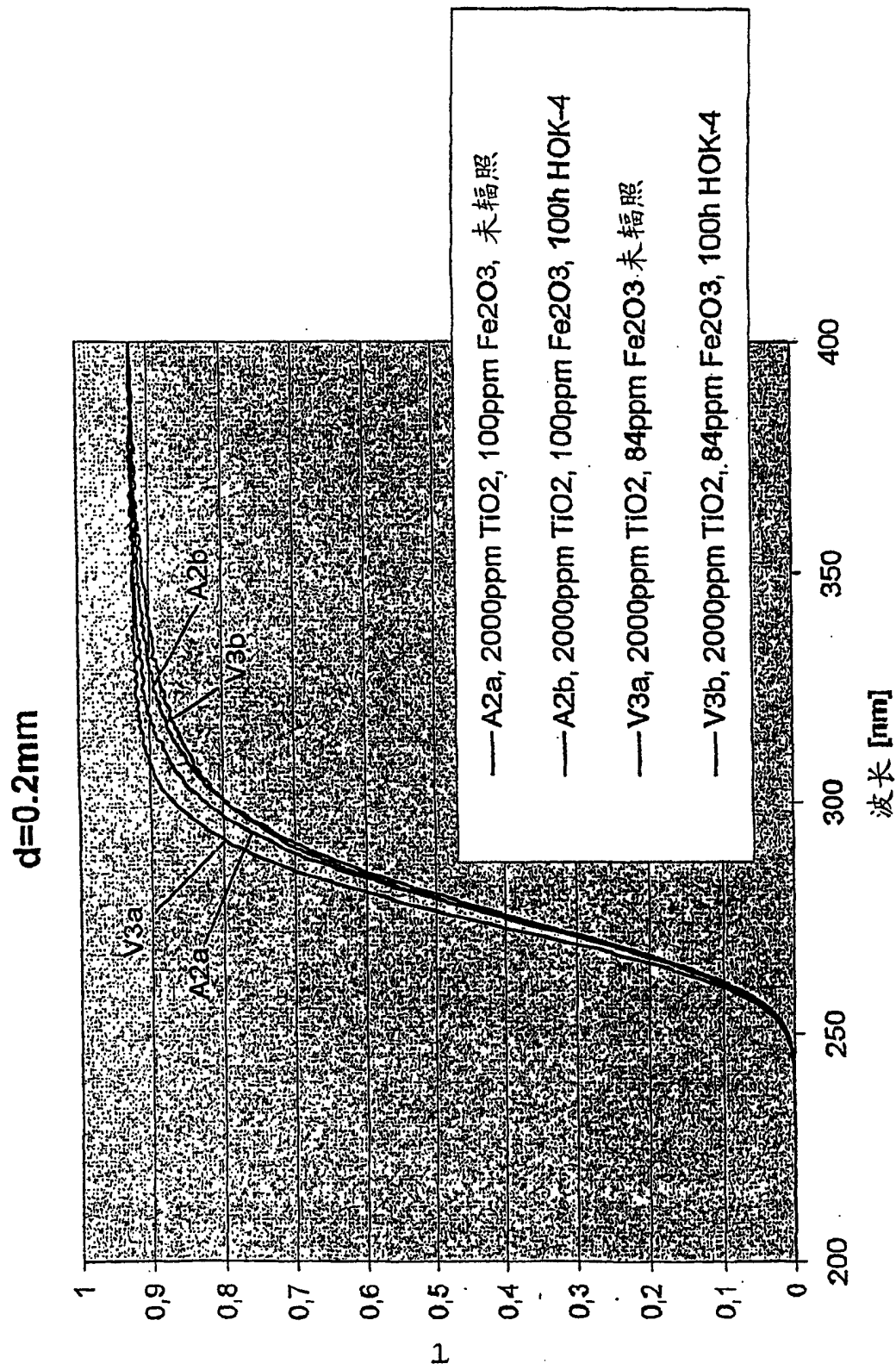


图 2

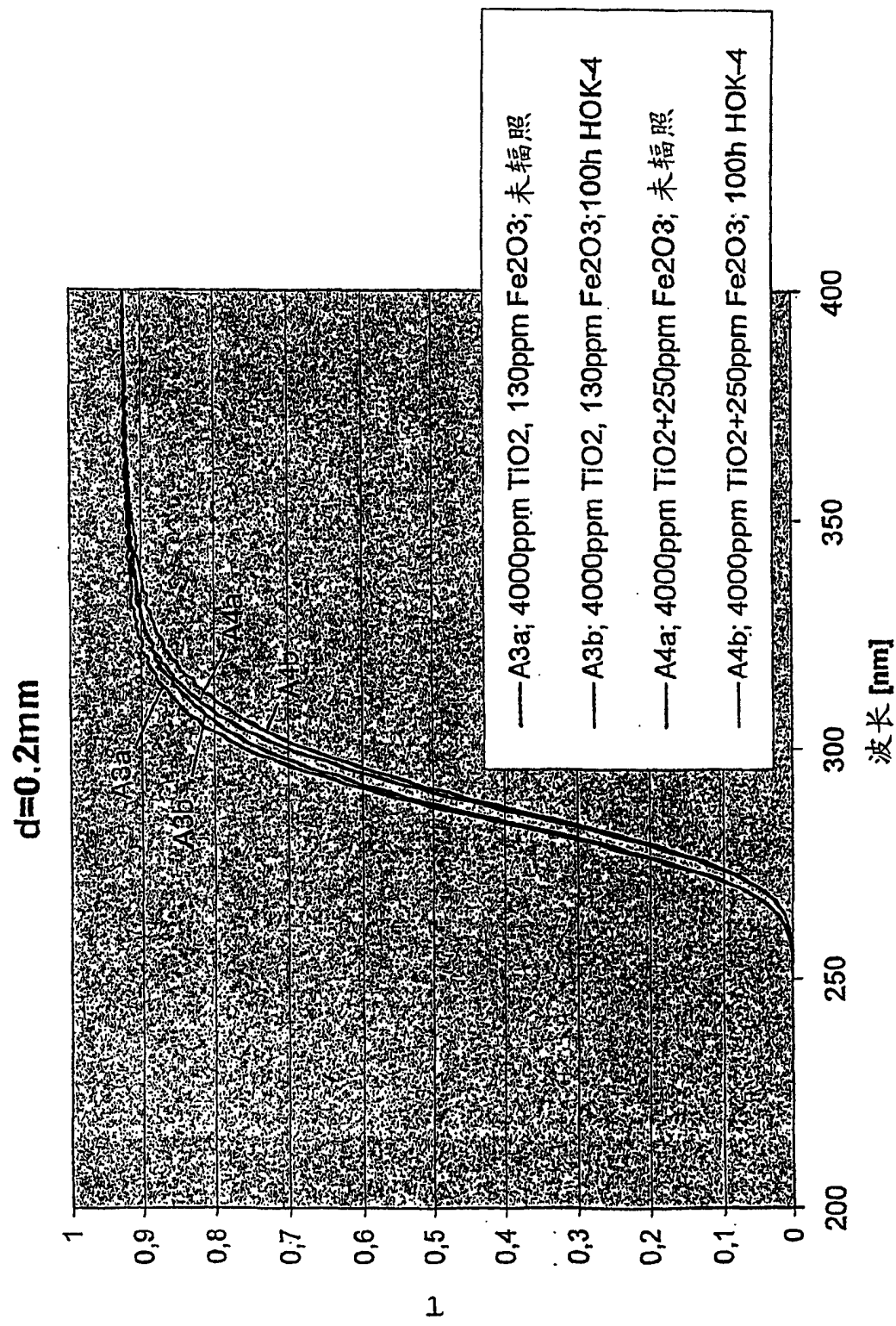


图 3

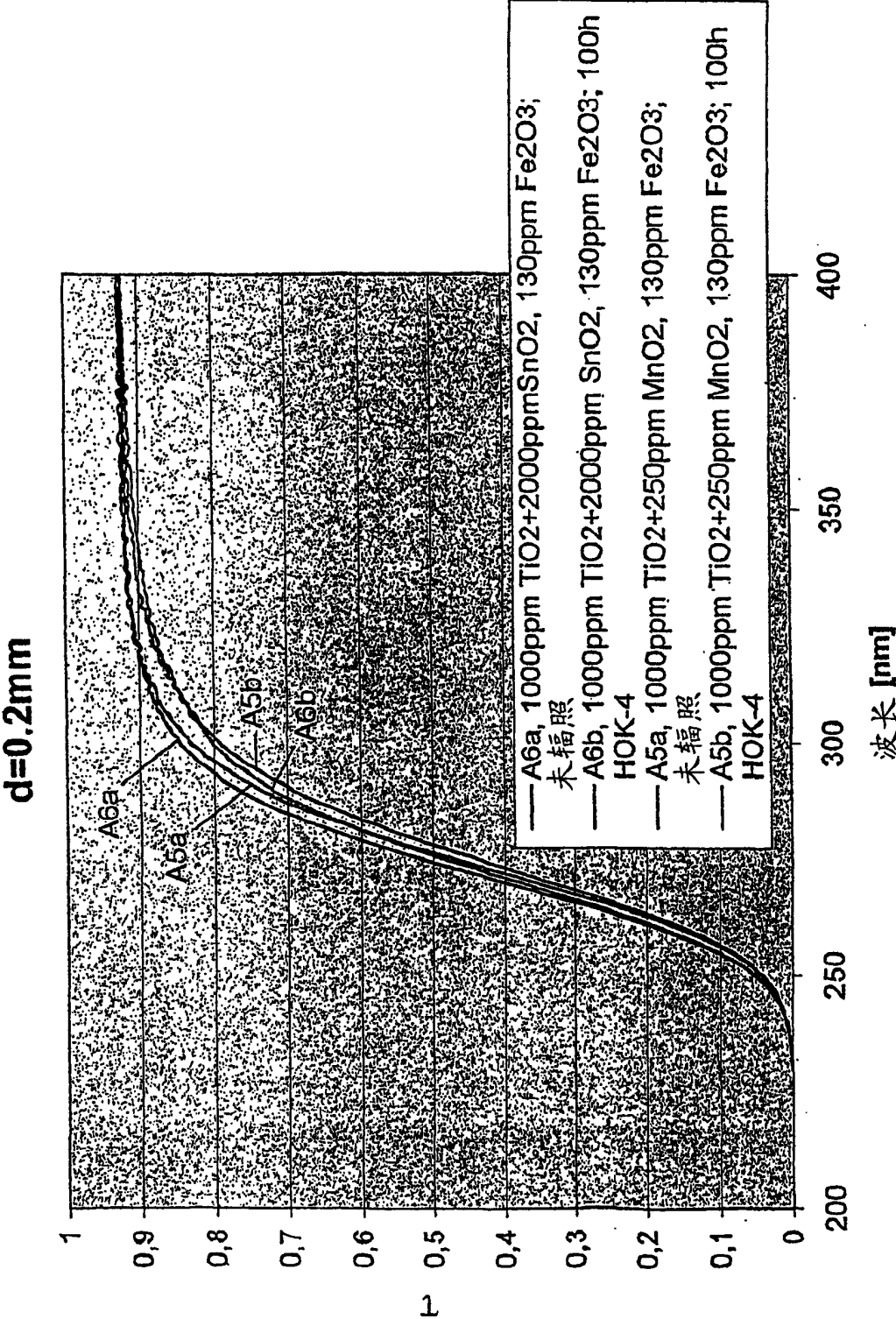


图 4

d=2mm

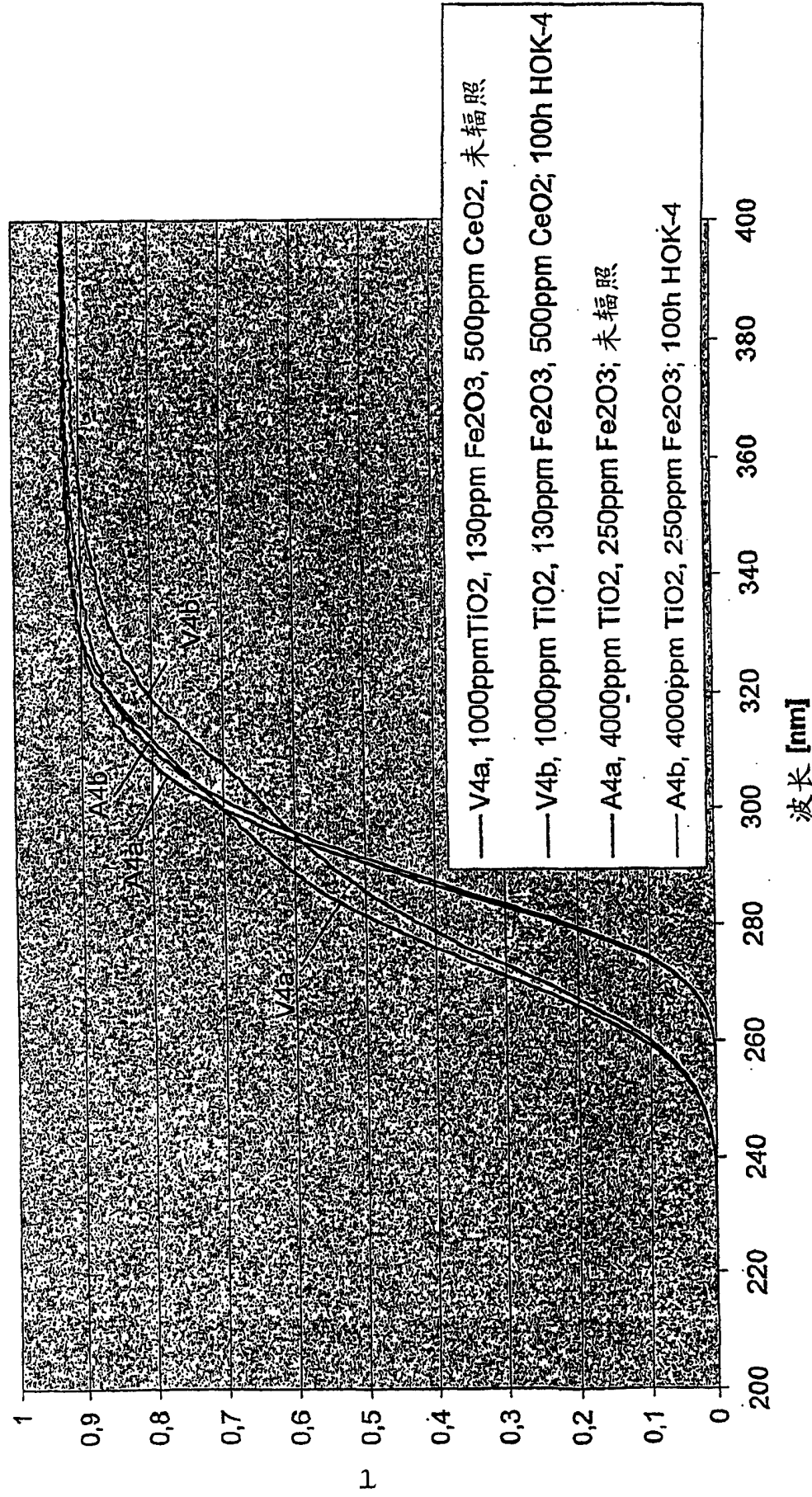


图 5