



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015555 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200980114692. X

(22) 申请日 2009. 02. 17

(30) 优先权数据

12/072, 012 2008. 02. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/000987 2009. 02. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02009/105189 EN 2009. 08. 27

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 L · K · 科尔尼厄斯 A · J · 埃利森

S · E · 科瓦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 樊云飞 周承泽

(51) Int. Cl.

C03B 5/225 (2006. 01)

C03C 1/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009763 , 1935. 07. 30,

BE 396713 A, 1933. 07. 31,

DE 102005018607 A1, 2006. 10. 26,

审查员 赵华英

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

卤氧化物玻璃澄清化

(57) 摘要

本发明涉及用于玻璃的卤氧化物澄清剂, 以及使用该澄清剂制造玻璃的方法。

1. 一种制造硅酸盐玻璃的方法,该方法包括
形成硅酸盐玻璃批料;
对所述硅酸盐玻璃批料进行熔融和澄清;
形成所述硅酸盐玻璃,
其中 (i) 所述澄清是使用足量的澄清剂进行的,所述澄清剂包括一种或多种卤氧化物或其水合物;
(ii) 所述硅酸盐玻璃批料包含原料,所述原料在熔融的时候形成具有以下组成的玻璃:以氧化物的重量百分数表示,56-85%SiO₂;0-16%B₂O₃;8-25%Al₂O₃,0-25%A₂O 和 0-25%ZO,其中 A 表示碱金属,Z 表示碱土金属。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述一种或多种卤氧化物或其水合物各自独立地用化学式 $R_a(XO_p)_q \cdot r(H_2O)$ 表示,其中 R_a 是阳离子;X 是 Cl, Br 或 I 的卤离子;p 是整数,是卤氧化物中的氧原子数;q 是整数,等于 R_a 的价态;r 大于或等于 0,是卤氧化物中的水合的水的数量。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述澄清剂还包含一种或多种卤化物或其水合物。
4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述卤化物作为玻璃料材料的一部分加入所述批料中。
5. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述一种或多种卤氧化物或其水合物各自独立地具有化学式 $R_a(XO_p)_q \cdot r(H_2O)$,其中 R_a 是阳离子;X 是 Cl, Br 或 I 的卤离子;p 是整数,是所述卤氧化物中的氧原子数;q 是整数,等于 R_a 的价态;r 大于或等于 0,是卤氧化物中水合的水的数量,所述一种或多种卤化物或其水合物各自独立地具有化学式 $R_b(Y)_t \cdot u(H_2O)$,其中 R_b 是阳离子;Y 是 F, Cl, Br 或 I 的卤离子;t 是整数,等于 R_b 的价态;u 大于或等于 0,是卤化物中水合的水的数量;其中阳离子 R_a 和 R_b 可以是相同的或者不同的,卤离子 X 和 Y 可以是相同的或者不同的。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述澄清剂包括两种或更多种卤氧化物或其水合物。
7. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述澄清剂包括两种或更多种卤氧化物或其水合物,以及一种或多种卤化物或其水合物。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述一种或多种卤氧化物或其水合物独立地包括碱金属或碱土金属的次氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐或碘酸盐,或其水合物。
9. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述一种或多种卤氧化物或其水合物独立地包括碱金属或碱土金属的次氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐或碘酸盐,或其水合物,所述一种或多种卤化物或其水合物独立地包括碱金属、碱土金属或铝的氟化物、氯化物、溴化物或碘化物,或其水合物。
10. 一种制造硅酸盐玻璃的方法,该方法包括
形成硅酸盐玻璃批料;
对所述硅酸盐玻璃批料进行熔融和澄清;
形成所述硅酸盐玻璃,
所述澄清是使用足量的澄清剂进行的,所述澄清剂包括:(i) 次氯酸盐或其水合物与

溴酸盐或其水合物的组合,或者(ii)次氯酸盐或其水合物与碘酸盐或其水合物的组合。

11. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述澄清剂包括(i)次氯酸盐或其水合物与溴酸盐或其水合物以及氯化物、氟化物或溴化物中的至少一种卤化物或其水合物的组合,或者(ii)次氯酸盐或其水合物与碘酸盐或其水合物以及氯化物、氟化物或溴化物中的至少一种卤化物或其水合物的组合。

12. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述澄清剂包括卤氧化物和氟化物;卤氧化物和溴化物;或者卤氧化物和氯化物;或者单独的它们的任意水合物。

13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于,所述卤氧化物包括次氯酸盐、碘酸盐,或其组合,或者它们的水合物。

14. 如权利要求3所述的方法,其特征在于,所述澄清剂包括次氯酸盐、碘酸盐、溴酸盐和氟化物,或者单独的它们的任意水合物。

15. 一种制造硅酸盐玻璃的方法,该方法包括

形成硅酸盐玻璃批料;

对所述硅酸盐玻璃批料进行熔融和澄清;

形成所述硅酸盐玻璃,

其中所述澄清是使用足量的澄清剂进行的,所述澄清剂包括一种或多种卤氧化物或其水合物,所述硅酸盐玻璃基本不含碱金属。

16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,在熔融之前,将所述一种或多种卤氧化物或其水合物加入所述硅酸盐玻璃批料中。

17. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,对所述澄清剂的量进行控制,使得硅酸盐玻璃的残留卤离子含量至少为50ppm。

18. 如以上权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅酸盐玻璃的缺陷含量小于或等于1个大于50微米的气体夹杂物/1磅连续形成的硅酸盐玻璃。

19. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述硅酸盐玻璃的缺陷含量小于或等于1个大于50微米的气体夹杂物/20磅连续形成的硅酸盐玻璃。

卤氧化物玻璃澄清化

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2008 年 2 月 22 日提交的美国专利申请第 12/072,012 号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于玻璃的澄清剂以及通过所述澄清制得的改进的玻璃。

背景技术

[0004] 用于各种用途,例如 LCD 基片的玻璃基片必须尽可能地几乎不含缺陷。一种最有害的缺陷是填充气体的气泡,通常称为气籽或气孔。当玻璃主体内存在气泡的时候,气泡会折射光线,从而使图像发生扭曲。对于 LCD 基片,当气泡在表面的时候,气泡会使得晶体管本身变形,由此降低整个器件的性能。

[0005] 从熔体中除去体态夹杂物的过程被称为澄清或者精制,为产生澄清效果而加入的化学组分被称为澄清剂。在本领域中,人们已经使用砷的氧化物或酸作为澄清剂来制造 LCD 基片。将该澄清剂表示为 As_2O_5 ,其含量通常占玻璃的 0.9–1.1 重量%。人们认为其通过在大部分熔融完成之后,在高温下从 +5 价还原到 +3 价,从而制得无气泡的玻璃。该还原会释放出氧气,填充了剩余的气泡,使得气泡上升离开玻璃。砷是一种出色的澄清剂,能够在极少工艺干预的情况下制得实际上无气泡的玻璃。不幸的是,砷也是一种有毒的元素,是资源保护和回收法案 (RCRA) 中列出的八种重金属之一。对玻璃表面进行的加工会产生含砷的废料,该含砷废料的处理非常昂贵。另外,制造含砷玻璃需要自始至终负责,这也是一个潜在的负担。

[0006] 人们也将氧化锑 (Sb_2O_3) 作为澄清剂。但是,氧化锑的效果远逊于氧化砷,这是因为氧化锑会在熔融完成之前在较低的温度失去氧。另外,锑的化学性质与砷紧密相关,因此也会带来许多同样的废物流的问题。

[0007] 氧化锡 (SnO_2) 是无毒的,已经被用作澄清剂。但是氧化锡在 LCD 玻璃的形成温度下的溶解度很低 (约 0.15 重量%),限制了其加入量,因此降低了其功效。

[0008] 人们需要解决上述问题以及与常规澄清剂和用来澄清玻璃的常规方法相关的其它缺陷。通过本发明的澄清剂技术可以满足这些需要和其他的需要。

发明内容

[0009] 本发明涉及一种澄清剂,将所述澄清剂用于玻璃制造工艺的方法,还涉及制得的玻璃。本发明通过使用一种新颖的澄清剂,解决了上述问题中的至少一部分。具体来说,本发明涉及在玻璃制造工艺中将卤氧化物或其水合物用作澄清剂的应用。所述卤氧化物或其水合物可以单独使用,或者与卤化物或其水合物结合使用。也可以将其它的澄清剂,例如氧化锡与卤氧化物结合使用。

[0010] 在第一个具体的方面,本发明提供了一种用来制造硅酸盐玻璃的方法,该方法包括:

- [0011] 形成硅酸盐玻璃批料；
- [0012] 对所述硅酸盐玻璃批料进行熔融和澄清；
- [0013] 对所述硅酸盐玻璃进行成形，
- [0014] 所述澄清是使用足量的澄清剂进行的，所述澄清剂包括一种或多种卤氧化物或其水合物。
- [0015] 在第二个具体的方面，本发明还提供了一种硅酸盐玻璃批料，该硅酸盐玻璃批料包含：
- [0016] (i) 硅酸盐组分，以及
- [0017] (ii) 足量的澄清剂，所述澄清剂包括一种或多种卤氧化物或其水合物。
- [0018] 在第三个具体方面，本发明提供了一种硅酸盐玻璃，所述玻璃包含的缺陷含量小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 /1 磅玻璃。
- [0019] 在以下详细描述和任意权利要求中部分地提出了本发明的另外一些方面、实施方式和优点，它们部分源自详细描述，或可以通过实施本发明来了解。通过所附权利要求中特别指出的要素和组合将会认识和获得下述优点。应理解，前面的一般性描述和以下的详细描述都只是示例和说明性的，不构成对所揭示的本发明的限制。

具体实施方式

- [0020] 参考以下详细描述、实施例、权利要求以及之前和以下的描述，可以更容易地理解本发明。但是，在揭示和描述本发明的组合物、制品、器件和 / 或方法之前，应理解，本发明不限于揭示的具体组合物、制品、器件和 / 或方法，因此，除非另有规定，当然是可以改变的。应当理解本文所使用的术语仅为了描述特定的方面或实施方式而不是限制性的。
- [0021] 提供以下对本发明的描述，作为按其目前已知实施方式来揭示本发明内容。因此，相关领域的技术人员会认识并理解，可以对本文所述的本发明的各方面作出许多变化，同时仍能获得本发明的有益的结果。还显而易见的是，本发明所需的有益结果中的一部分可以通过选择本发明的一些特征而不利用其他的特征来获得。因此，本领域技术人员会认识到，对本发明的许多更改和修改都是可能的，在某些情况下甚至是希望的，并且是本发明的一部分。因此，提供的以下描述作为对本发明原理的说明而不构成对本发明的限制。
- [0022] 揭示了可用于所揭示的方法和组合物、可结合所揭示的方法和 / 或组合物而使用、可用于所揭示的方法和组合物的制备、或者是所揭示的方法和组合物的产物的材料、化合物、组合物、以及组分。在本文中揭示了这些和其它的材料，应当理解，揭示了这些材料的组合、子集、相互关系、组，等等而未明确地揭示每个不同的单独的和集合的组的具体参考以及这些化合物的排列时，在本文中具体设想和描述了它们中的每一个。因此，如果公开了一类取代物 A、B、和 C 且公开了一类取代物 D、E、和 F 和组合的实施方式 A-D 的实例，则可单独地和共同地设想每一个。因此，在本实例中，具体设想了以下组合 A-E，A-F，B-D，B-E，B-F，C-D，C-E 和 C-F 中的每一个，应认为以上这些都是从 A，B 和 C；D，E 和 F；以及实例组合 A-D 的内容揭示的。同样，也具体设想并揭示了上述的任何子集或组合。因此，例如，具体设想了 A-E，B-F 和 C-E 的亚组，并应认为它们是从 A，B 和 C；D，E 和 F；以及实例组合 A-D 的内容揭示的。这种概念适用于本内容的所有方面和实施方式，包括但不限于组合物的任何组分以及所揭示组合物的制备方法和使用方法中的各步骤。因此，如果存在可进行的多

个附加步骤,应当理解可通过所公开方法的任一特定实施方式或实施方式的组合来进行这些附加步骤中的每一个,而且可具体设想每一个这样的组合且应当认为它是公开的。

[0023] 在本说明书和下面的权利要求书中,提到许多术语,规定这些术语具有以下含义:

[0024] 如本文中所用,单数形式的“一个”,“一种”和“该”包括复数的被提到的事物,除非文本中有另外的明确表示。因此,例如,提到“化合物”包括具有两种或更多种这类化合物的方面和实施方式,除非文本中有另外的明确表示。

[0025] “任选的”或“任选地”表示随后描述的事件或情形会或不会发生,而且该描述包括事件或情形发生的实例和事件或情形不发生的实例。例如,词语“任选取代的组分”表示该组分可以被取代或者不能被取代,并且该描述包括本发明的未取代的和取代的两个方面和实施方式。

[0026] 在本文中,范围可以表述为从“约”一个具体值和 / 或至“约”另一个具体值。表述这样的范围时,另一方面或实施方式包括从一个具体值和 / 或至另一个具体值。类似地,当使用先行词“约”表示数值为近似值时,应理解,具体数值形成另一个方面或实施方式。应该进一步理解,范围的各端点明显既与另一个端点相关、又不取决于该另一个端点。

[0027] 如本文所用,除非有相反的具体陈述,否则,组分的“重量%”或“重量百分数”或“重量百分比”表示以百分数表示的组分的重量相对于包含该组分的组合物的总重量的比值。

[0028] 如本文所用,除非有相反的具体陈述,否则,组分的“摩尔%”或“摩尔百分数”或“摩尔百分比”表示以百分数表示的组分的摩尔量相对于包含该组分的组合物的总摩尔量的比值。

[0029] 在本文中,术语卤氧化物包括非水合形式以及水合形式。在本文中,卤化物包括非水合形式以及水合形式。卤化物包含阳离子,应当将其与术语“卤离子”区别开,卤离子是不含阳离子的。

[0030] 如上文简单介绍,本发明将卤氧化物作为澄清剂用于玻璃制造工艺。所述卤氧化物可以单独使用,或者与卤化物结合使用。

[0031] 澄清剂

[0032] 本发明的澄清剂包含一种或多种卤氧化物,或其水合物。可以使用具有以下性质的卤氧化物:其在硅酸盐玻璃制造工艺的澄清阶段中会释放氧和卤离子,而且与硅酸盐玻璃相容。在一个具体的实施方式中,所述一种或多种卤氧化物或其水合物独立地用化学式 $R_a(XO_p)_q \cdot r(H_2O)$ 表示,其中 R_a 是阳离子;X 是 Cl, Br 或 I 的卤离子;p 是整数,是卤氧化物中的氧原子数;q 是整数,等于 R_a 的价态;r 大于或等于 0,是卤氧化物中的水合的水的数量。变量 r 可以是整数或非整数(小数)。

[0033] 卤氧化物中的卤离子“X”是氯、溴或碘。氧原子数 p 可以是例如 1, 2, 3 或 4。在具体的实施方式中, p 是 1 或 3。变量 q 可以是例如 1, 2, 3 或 4。变量 r 根据水合的水的数量变化。在某些实施方式中, r 是 0, 1, 2, 4, 6 或 8。在各种实施方式中,所述卤氧化物的 XO_p 是例如但不限于 ClO , ClO_2 , ClO_3 , ClO_4 , BrO_3 或 IO_3 。

[0034] 阳离子 R_a 是能够用于本发明的卤氧化物、且能够与硅酸盐玻璃相容的任意阳离子。可以用作卤氧离子和 / 或卤离子的“载体”的阳离子的列表包括但不限于碱金属(Li,

Na, K, Rb, Cs), 碱土金属 (Mg, Ca, Sr, Ba), 锌, 锡, 铝, 镧, 铈, 铈, 铈, 以及过渡金属。即使将碱金属阳离子用于澄清剂, 最终玻璃产品中存在的碱金属阳离子的量可能仍然是无碱玻璃中可以接受的量, 这样其不会影响无碱玻璃最终的使用性能性质。如果目标是制得基本无色的玻璃, 则应避免过渡金属。在一个实施方式中, 所述阳离子是镁、钙或锶。

[0035] 在各种实施方式中, 所述卤氧化物可以是碱金属或碱土金属的次氯酸盐, 亚氯酸盐, 溴酸盐或碘酸盐, 或其水合物。在各种具体的实施方式中, 所述卤氧化物是例如 NaClO , NaBrO_3 , NaIO_3 , KClO , KBrO_3 , KIO_3 , RbClO , RbBrO_3 , RbIO_3 , CsClO , CsBrO_3 , CsIO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO})_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{ClO})_2$, $\text{Sr}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ClO})_2$, $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 或者它们的各种其它的水合物。

[0036] 所述卤化物是任选的可以与所述卤氧化物一起使用的化合物。可以使用具有以下性质的卤化物: 其在硅酸盐玻璃制造工艺的澄清阶段中会释放卤离子, 而且与硅酸盐玻璃相容。在一个具体的实施方式中, 所述一种或多种卤化物或其水合物独立地具有化学式 $\text{R}_b(\text{Y})_t \cdot u(\text{H}_2\text{O})$, 其中 R_b 是阳离子; Y 是 F, Cl, Br 或 I 的卤离子; t 是整数, 等于 R_b 的价态; u 大于或等于 0, 是卤化物中水合的水的数量。变量 u 可以是整数或非整数 (小数)。

[0037] 卤化物中的卤离子“Y”是 F, Cl, Br 或 I 的卤离子。在各种实施方式中, 变量 t 为 1, 2, 3 或 4。在具体的实施方式中, t 是 1 或 2。变量 u 根据水合的水的数量变化。在某些实施方式中, u 是 0, 2, 6 或 8。

[0038] 阳离子 R_b 是能够用于本发明的卤化物、且能够与硅酸盐玻璃相容的任意阳离子。在某些实施方式中, 阳离子独立地选自上文所述用于卤氧化物的那些阳离子。在一个实施方式中, 所述阳离子是镁或钙。

[0039] 在各种实施方式中, 所述卤化物是碱金属、碱土金属或铝的氟化物、氯化物、溴化物或碘化物, 或其水合物。在各种具体的实施方式中, 所述卤化物是例如 NaF , NaCl , NaBr , NaI , KF , KCl , KBr , KI , RbF , RbCl , RbBr , RbI , CsF , CsCl , CsBr , CsI , CaF_2 , CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaBr_2 , $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaI_2 , $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgF_2 , MgCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgBr_2 , MgI_2 , $\text{MgI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, SrCl_2 , $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 , $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrI_2 , $\text{SrI}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, BaF_2 , BaCl_2 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaBr_2 , $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaI_2 , $\text{BaI}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, AlF_3 , $\text{AlF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlBr_3 , $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AlI_3 , $\text{AlI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnF_2 , $\text{ZnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ZnBr_2 , $\text{ZnBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ZnI_2 , 或 $\text{ZnI}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 或者它们的各种其它的水合物。在一个实施方式中, 所述卤化物是 CaF_2 , CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaF , NaCl , NaBr , NaI , KF , KCl , KBr 或 KI 。

[0040] 在另一个实施方式中, 使用卤氧化物和卤化物的组合, 其中所述一种或多种卤氧化物独立地包括碱金属或碱土金属的次氯酸盐、溴酸盐或碘酸盐, 或者它们的水合物, 所述一种或多种卤化物独立地包括碱金属、碱土金属或铝的氟化物、氯化物、溴化物或碘化物, 或者它们的水合物。

[0041] 已经发现在某些实施方式中, 次氯酸盐与溴酸盐的组合 (或者它们的任意水合物, 以及次氯酸盐与碘酸盐的组合 (或者它们的任意水合物) 是特别有益的。在其它的具体实施方式中, 所述澄清剂包括卤氧化物和氟化物; 卤氧化物和溴化物; 或者卤氧化物和

氯化物,其中任意的卤氧化物、氟化物、溴化物或氯化物可以是它们的水合物。在这些其它的具体实施方式中,在另外的实施方式中,卤氧化物包括次氯酸盐、碘酸盐,或其组合,或者它们的水合物。在一个具体的实施方式中,所述澄清剂包括次氯酸盐、碘酸盐、溴酸盐和氟化物,或者它们的任意水合物。

[0042] 可以使用一种或多种卤氧化物或者它们的水合物。也就是说,可以采用包含不同的阳离子以及相同的卤离子的卤氧化物或其水合物,或者包含相同的阳离子以及不同的卤离子的卤氧化物或其水合物,或者包含不同的阳离子以及不同的卤离子的卤氧化物或其水合物。本发明可以使用一种、两种、三种、甚至四种或更多种的卤氧化物。

[0043] 同样,所述一种或多种卤化物或其水合物可以是一种、两种、三种、甚至四种或更多种卤化物,或其水合物,在卤化物中包含相同或不同的阳离子以及/或者相同或不同的卤素阴离子。另外,所述卤氧化物和卤化物的阳离子可以是相同或不同的,所述卤离子可以是相同或不同的。

[0044] 在某些实施方式中,所述澄清剂包括一种或多种卤氧化物。在某些实施方式中,所述澄清剂包括两种或更多种卤氧化物,例如两种、三种或四种卤氧化物。在另一个实施方式中,所述澄清剂包括三种或更多种卤氧化物,例如三种或四种卤氧化物。在另一个实施方式中,所述澄清剂包含一种卤氧化合物和一种卤化物。在另一个实施方式中,所述澄清剂包括两种或更多种,例如两种、三种或四种卤氧化物和一种卤化物。在另一个实施方式中,所述澄清剂包含三种卤氧化物和一种卤化物。

[0045] 澄清剂除了包括一种卤氧化合物和任选的卤化物以外,所述澄清剂还可以包含另外种类的澄清剂。在某些实施方式中,可以将任意其它的澄清剂与本发明的澄清剂组合使用。所述另外种类的澄清剂可以是例如锡类澄清剂,例如 SnO_2 。在某些实施方式中,可以通过加入少量的 SnO_2 来对澄清化进行改进,所述 SnO_2 的量约占最终玻璃组合物的 0.02-0.5 重量%,在某些实施方式中为 0.02-0.4 重量%,在某些其它的实施方式中为 0.02-0.3 重量%。其它的澄清剂可以包括例如氧化锑,氧化砷,或者硫酸盐澄清剂。当使用 As_2O_3 和 Sb_2O_3 的时候,在一个实施方式中, As_2O_3 和 Sb_2O_3 的用量约为 0.05-2 重量%配料重量,在一个实施方式中,硫酸盐的用量最高约为 1 重量%配料重量。在一个实施方式中,用来制备玻璃的批料组合物基本上不含氧化锑或氧化砷澄清剂,只是含有不可避免的杂质,如小于 0.05 重量%的氧化锑或氧化砷澄清剂。

[0046] 所述卤化物或硫酸盐化合物可以以纯净的形式加入批料混合物中,或者可以加入玻璃熔体中,例如加入硼酸盐玻璃熔体中,然后成形为固体产品,磨碎,以玻璃料组合物的形式输送到批料混合物。例如,在一个实施方式中,卤化物可以与以下的组分混合:(i) B_2O_3 , (ii) ZO (其中 Z 代表碱土金属) 和 (iii) SiO_2 或 Al_2O_3 , 或者任意其它的基础玻璃 (base glass) 的组分,或者能够与基础玻璃相容的组分,首先熔融形成玻璃料,然后将所述玻璃料加入批料混合物中进行熔融。在此方法中,应当在用于玻璃料的原料中使用足量的卤离子,使得在用来加入批料混合物中的玻璃料中保留足量的卤离子。用于玻璃料的材料的示例性组合包括但不限于: $\text{B}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{SiO}_2+\text{CaBr}_2+\text{CaF}_2$; $\text{B}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{CaBr}_2$; $\text{B}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{CaSO}_4+\text{SiO}_2$; 或 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{CaSO}_4+\text{SiO}_2$ 。

[0047] 玻璃

[0048] 本发明考虑了任何使用澄清剂的硅酸盐玻璃。“硅酸盐玻璃”表示在玻璃网络中包

含 SiO_2 的玻璃。另外,所述玻璃还可以包含 B_2O_3 , Al_2O_3 , A_2O , ZO , 以及其它的氧化物和卤化物,其中 A 表示碱金属, Z 表示碱土金属, Zn 和 Pb。在一个实施方式中,所述玻璃基本不含碱金属,也常称为无碱玻璃。在另一个实施方式中,所述玻璃不一定基本不含碱金属,可以包含例如大于 1,000ppm 的碱金属。不希望受到限制,玻璃的其它具体例子包括例如低硼玻璃,碱金属铝硅酸盐玻璃,碱金属-锌-硅酸盐玻璃,碱金属-硼硅酸盐玻璃,碱金属-硼铝硅酸盐玻璃,碱土金属铝硅酸盐玻璃,碱土金属硼铝硅酸盐玻璃,以及碱土金属-锌-铝硅酸盐玻璃(用于 β -石英玻璃陶瓷的绿色玻璃)。

[0049] 在各种实施方式中,所述硅酸盐玻璃批料还包含例如碱金属或碱土金属元素的氧化物、碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐、羧酸盐、卤化物、硼酸盐、铝酸盐、硅酸盐、磷酸盐,以及/或者元素硅、硼或铝的氧化物、氢氧化物、硝酸盐或卤化物或其组合。以氧化物的重量百分数表示,所述硅酸盐玻璃的组成可以包含:55-88% SiO_2 ; 0-28% B_2O_3 ; 0-30% Al_2O_3 , 0-30% A_2O 和 0-30% ZO , 其中 A 表示碱金属, Z 表示碱土金属、锌和铅。在某些实施方式中,以氧化物的重量百分数表示,所述玻璃的组成可以包含:56-85% SiO_2 ; 0-16% B_2O_3 ; 8-25% Al_2O_3 , 0-25% A_2O 和 0-25% ZO , 其中 A 表示碱金属, Z 表示碱土金属。在具有特定组成的玻璃的这些实施方式的某些具体实施方式中,所述玻璃可以优选基本不含碱金属(例如碱金属含量约小于 1000 重量 ppm)。基本不含碱金属对于 TFT LCD 玻璃基片来说是特别优选的。

[0050] 方法

[0051] 本发明的澄清剂可以用于任意用来制备硅酸盐玻璃的常规方法。在制备硅酸盐玻璃的时候,制备方法通常包括形成包含必需玻璃原料的硅酸盐玻璃批料。这一步骤是通过在容器中对原料进行混合来进行的。在玻璃批料制备的任意阶段,向该玻璃批料加入澄清剂。然后对包含澄清剂的玻璃批料进行熔融和澄清。所述澄清可以在熔融过程中进行,或者在熔融过程之后进行。澄清之后,将玻璃材料成形为最终的硅酸盐玻璃制品。示例性的成形法包括但不限于熔融拉制法,浮法,模制法。压制法等。

[0052] 在一个实施方式中,所述澄清剂在熔融步骤之前在配料步骤过程中加入。也可以在配料步骤之后加入澄清剂,也就是说,在熔融步骤或澄清步骤过程中加入澄清剂,但是此种作法不如在配料步骤过程中加入澄清剂的作法那样实用和有效。

[0053] 本发明的一个方面提供了一种硅酸盐玻璃批料,该批料包含:

[0054] (i) 硅酸盐组分,以及

[0055] (ii) 足量的澄清剂,所述澄清剂包括一种或多种卤氧化物或其水合物。

[0056] 在此玻璃批料方面中,所述澄清剂还可以包含一种或多种卤化物或其水合物。

[0057] 因为所述卤氧化物和卤化物的副产物是卤化物气体,应当使用合适的排放物处理系统来防止卤化物气体的积累。在熔融步骤过程中,熔融设备可以包括气体顶部空间。这将为卤化物气体和氧气提供逃逸该系统的空间。

[0058] 卤氧化物和卤化物加入玻璃批料以制备有效的最终产品的量根据各种参数变化,所述参数包括例如所用的具体玻璃批料组分,工艺温度,是否存在其它的澄清剂等。但是,在一个实施方式中,如果对澄清剂的量进行控制,使得形成的硅酸盐玻璃的卤离子残留量至少为 50ppm 卤离子,则最终产品将具有极佳的性质。在另一个实施方式中,所述最终的产品中残留的卤离子的量至少为 75ppm。在另一个实施方式中,残留的卤离子的量至少为 100ppm。

[0059] 在一个实施方式中,如果在工艺中加入足量的本发明的澄清剂,则制得的硅酸盐玻璃包含的缺陷含量小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 /1 磅玻璃。在另一个实施方式中,所述缺陷含量小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 /20 磅形成的玻璃。

[0060] 在另一个实施方式中,所述形成的硅酸盐玻璃的缺陷含量小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 / 连续的 1 磅形成的玻璃。所谓“连续的 1 磅形成的玻璃”是用来表示对生产线制造的连续的 1 磅进行测量,并满足以下标准:包含小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物。在另一个实施方式中,形成的硅酸盐玻璃中的缺陷含量小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 /20 磅连续形成的玻璃,小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 /50 磅连续形成的玻璃,小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 /100 磅连续形成的玻璃,或者小于或等于 1 个大于 50 微米的气体夹杂物 /500 磅连续形成的玻璃。

[0061] 所述玻璃批料中卤氧化物的起始量可以根据各种条件发生很大的变化。在一个实施方式中,玻璃批料的卤氧化物的用量可以是 0.01-3 重量%卤离子(以卤氧化物的形式配料),以达到最终至少 50ppm 残留卤离子的含量。在某些实施方式中,在批料中的卤氧化物和卤化物的总加入量不大于 0.2 重量%。加入量大于 0.2 重量%会使澄清剂的作用就象主要组分一样,这是有害的。较高的量会影响玻璃的性质,有可能显著地增加废气处理问题。

[0062] 根据所用的阳离子和系统的条件,阳离子可以挥发,或者保留在玻璃产品中。

[0063] 以下列出了单独使用卤氧化物或者将卤氧化物与卤化物一起使用的优点。卤氧化物在澄清过程的早期阶段释放出氧气。相反地,卤氧化物和 / 或任选的卤化物可以在澄清过程的较后的阶段释放卤离子,例如通过升高工艺温度而释放卤离子。因此,早期澄清和后期澄清均可以完成,由此制得包含较少缺陷的较高质量的最终玻璃产品。

[0064] 本发明无需使用砷类或锑类澄清剂,这两种澄清剂都是有毒的重金属。另外,与低氧化锡浓度获得低下的澄清活性相比,本发明提供优良性能,能够在短时间获得低缺陷含量。在所采用的含量条件下,卤离子不会影响玻璃的材料性质。

[0065] 虽然前面的详细描述说明了本发明的一些方面和实施方式,但是应理解,本发明不限于揭示的方面和实施方式,而在不偏离由以下权利要求书限定的本发明的精神的情况下能够进行各种重新排列、修改和替换。

[0066] 实施例

[0067] 为进一步说明本发明的原理,提供以下实施例,以向本领域普通技术人员提供对本发明要求保护以及评价的组合物、制件、器件和 / 或方法的完整说明和描述。这些实施例规定为仅是本发明的示例,不是用来限制本发明人认为是他们的发明的范围。已经努力保证数字(如,量,温度等)的准确性,但是应说明存在一些误差和偏差。除非另有说明,否则,温度按℃表示或是环境温度,压力为大气压或接近大气压。可以采用的工艺条件有许多变化或组合,以达到最佳的产品质量和性能。仅需要合理的和常规的实验方法来优化这样的工艺条件。

[0068] 实施例 1- 溴化物 + 碘酸盐作为澄清剂包装

[0069] 使用以下组分制备了批料:

[0070] 表 1

[0071]

化合物	形式	质量 (克)
SiO ₂	120 目的砂子	574
Al ₂ O ₃	325 目的粉末	151
B(OH) ₃	工业级粉末	168
MgO	粉末	0.8
CaCO ₃	碾碎的石灰石	120.2
CaBr ₂	试剂级粉末	11.5
Ca(IO ₃) ₂ · H ₂ O	试剂级粉末	11.6
SrCO ₃	试剂级粉末	10.2
SnO ₂	粉末	1.4

[0072] 在此批料中, CaBr₂ 约为 0.4 摩尔%, Ca(IO₃)₂ · H₂O 约为 0.2 摩尔%, SnO₂ 约为 0.07 摩尔%。使用 Turbula 混合器, 在塑料的广口瓶中对批料进行剧烈混合。然后将其转移到内部容积约为 650 立方厘米的铂坩锅中。将所述坩锅直接送入 1650℃ 的灼热棒炉 (glowbar furnace) 中, 保持 6 小时。此时, 将玻璃浇铸成扁平饼状, 在 725℃ 下退火。

[0073] 实施例 2. 碘酸盐 + 氟化物作为澄清剂包装

[0074] 使用以下组分制备了批料:

[0075] 表 2

[0076]

化合物	形式	质量 (克)
SiO ₂	120 目的砂子	572
Al ₂ O ₃	325 目的粉末	150
B(OH) ₃	工业级粉末	168
MgO	粉末	0.26
CaCO ₃	碾碎的石灰石	126
Ca(IO ₃) ₂ · H ₂ O	试剂级粉末	11.1
CaF ₂	碾碎的萤石	2.2
SrCO ₃	试剂级粉末	10.2

SnO ₂	粉末	1.4
------------------	----	-----

[0077] 在此批料中, Ca(IO₃)₂ · H₂O 和 CaF₂ 各自约为 0.2 摩尔%, SnO₂ 约为 0.07 摩尔%。
如实施例 2 那样对该批料进行混合和熔融。

[0078] 实施例 3: 次氯酸作为澄清剂包装

[0079] 使用以下组分制备了批料:

[0080] 表 3

[0081]

化合物	形式	质量 (克)
SiO ₂	120 目的砂子	383
Al ₂ O ₃	325 目的粉末	100.6
B(OH) ₃	工业级的粉末	112
MgO	粉末	0.69
CaCO ₃	碾碎的石灰石	84.5
SrCO ₃	试剂级粉末	6.84
SnO ₂	粉末	0.97
Ca(ClO) ₂	粉末	0.66

[0082] 在此批料中, Ca(ClO)₂ 约为 0.05 摩尔%, SnO₂ 约为 0.07 摩尔%。使用 Turbula 混合器, 在塑料的广口瓶中对批料进行剧烈混合。然后将其转移到内部容积约为 650 立方厘米的耐火二氧化硅坩锅中。将所述坩锅直接送入 1600℃ 的具有二硅化钼元件的加热炉中, 保持 2 小时。此时, 将坩锅从加热炉移出, 使得玻璃在坩锅中冷却至室温。

[0083] 实施例 4: 将卤氧化物的组合用作澄清剂包装

[0084] 使用以下组分制备了批料:

[0085] 表 4

[0086]

化合物	形式	质量 (克)
SiO ₂	120 目的砂子	366.2
Al ₂ O ₃	325 目的粉末	96.23
B(OH) ₃	工业级粉末	107.26
MgO	粉末	0.66

CaCO_3	碾碎的石灰石	80.29
SrCO_3	试剂级粉末	6.54
SnO_2	粉末	0.93
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	粉末	0.31
$\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$	粉末	0.65
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	粉末	0.93

[0087] 在此批料中, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 约为 0.025 摩尔%, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$ 约为 0.025 摩尔%, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 约为 0.025 摩尔%, SnO_2 约为 0.07 摩尔%。如实施例 3 那样对该批料进行混合和熔融。

[0088] 实施例 5. 将溴酸盐和卤氧化物的组合用作澄清剂包装

[0089] 使用以下组分制备了批料:

[0090] 表 5

[0091]

化合物	形式	质量(克)
SiO_2	120 目的砂子	366
Al_2O_3	325 目的粉末	96.23
$\text{B}(\text{OH})_3$	工业级粉末	107
MgO	粉末	0.67
CaCO_3	碾碎的石灰石	80.6
SrCO_3	试剂级粉末	6.55
SnO_2	粉末	0.93
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	粉末	0.31
$\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$	粉末	1.3

[0092] 在此批料中, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 约为 0.025 摩尔%, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$ 约为 0.050 摩尔%, SnO_2 约为 0.07 摩尔%。如实施例 3 那样对该批料进行混合和熔融。

[0093] 实施例 6. 将卤氧化物和氟的组合用作澄清剂包装

[0094] 使用以下组分制备了批料:

[0095] 表 6

[0096]

实施例		6A :
化合物	形式	质量 (克)
SiO ₂	120 目的砂子	382
Al ₂ O ₃	325 目的粉末	100.5
B(OH) ₃	工业级粉末	112
MgO	粉末	0.69
CaCO ₃	碾碎的石灰石	84
SrCO ₃	试剂级粉末	6.83
SnO ₂	粉末	0.97
Ca(ClO) ₂	粉末	0.25
Ca(BrO ₃) ₂	粉末	0.51
Ca(IO ₃) ₂ • H ₂ O	粉末	0.74
CaF ₂	粉末	0.13

[0097] 在此批料中, Ca(ClO)₂ 约为 0.019 摩尔%, Ca(BrO₃)₂ 约为 0.019 摩尔%, Ca(IO₃)₂ • H₂O 约为 0.019 摩尔%, CaF₂ 为 0.018 摩尔%, SnO₂ 约为 0.07 摩尔%。如实施例 3 那样对该批料进行混合和熔融。

[0098] 实施例 7 将卤氧化物和卤化物的组合用作澄清剂包装

[0099] 使用以下组分制备了批料:

[0100] 表 7

[0101]

样品		7A :	7B :
化合物	形式	质量 (克)	质量 (克)
SiO ₂	粉末	806.71	804.33
Al ₂ O ₃	325 目的粉末	22.15	22.05
H ₃ BO ₃	粉末, 工业级	230.22	229.51
Na ₂ CO ₃	苏打灰, 粉末	64.73	64.74

K_2CO_3	粉末	8.68	8.68
$Ca(ClO)_2$	粉末	0	0.44
$Ca(BrO_3)_2$	粉末, 水合物	0	0.90
$Ca(IO_3)_2$	粉末, 水合物	0	1.30
CaF_2	粉末	0	0.23
气籽 / 英寸 ³		70,636	36,450
扫描的体积, 英寸 ³		0.0454	0.2043

[0102] 在这些批料中, $Ca(ClO)_2$, $Ca(BrO_3)_2$, $Ca(IO_3)_2$ 和 CaF_2 约为 0.019 摩尔%。将批料用 Turbula 混合, 然后在未覆盖的 Pt 坩锅中, 在 1600°C 熔融约 2 小时。所述玻璃在此坩锅中退火, 从芯子钻出样品用于对气籽进行计数。然后将该片制成尺寸约为 3"长 × 1.5"宽 × 1 厘米厚的样品, 该样品用 150 粒度的细磨料精整或抛光精整。确切的样品尺寸取决于坩锅中玻璃的量。使用雅可比技术公司 (Jacobian Technologies) 定制的仪器 (被称为用于夹杂物绘图的自动化深度聚焦显微镜) 以及 Nikon SMZ 800 显微镜测定气籽的数量, 结果列于上表。各种样品的扫描体积不同, 因为当存在大量气籽的时候, 扫描体积必须减小, 否则计算机系统会崩溃。

[0103] 实施例 8 将卤氧化物和卤化物的组合用作澄清剂包装

[0104] 使用以下组分制备了批料:

[0105] 表 8

[0106]

实施例		8A :	8B :	8C :	8D :
化合物	形式	质量 (克)	质量 (克)	质量 (克)	质量 (克)
SiO_2	粉末	584.71	578.30	584.73	584.77
Al_2O_3	325 目的粉末	166.70	164.91	166.71	166.72
H_3BO_3	工业级粉末	151.29	149.70	151.29	151.29
MgO	粉末	6.98	6.89	6.99	7.02
$CaCO_3$	碾碎的石灰石	78.01	77.27	76.90	73.56
$SrCO_3$	粉末	25.85	25.58	25.85	25.85
$BaCO_3$	粉末	124.14	122.71	124.14	124.14

As_2O_5	粉末	0	12.81	0	0
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	粉末	0	0	0.51	0
$\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$	粉末, 水合物	0	0	1.06	0
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	粉末, 水合物	0	0	1.45	11.64
CaF_2	粉末	0	0	0.14	1.14
气籽 / 英寸 ³		4,716	985	699	1,330
体积, 英寸 ³		0.1889	0.3149	0.3149	0.3112

[0107] 在这些批料中, 对于 8C, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 和 CaF_2 约为 0.019 摩尔%, 对于 8D, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 和 CaF_2 分别约为 0.2 摩尔%和 0.1 摩尔%。按照实施例 7 所述的方式, 将样品熔融, 制备, 然后测定气籽数量。

[0108] 实施例 9. 将卤氧化物和卤化物的组合用作澄清剂包装

[0109] 使用以下组分制备了批料:

[0110] 表 9

[0111]

实施例		9A :	9B :	9C :	9D :
化合物	形式	质量 (克)	质量 (克)	质量 (克)	质量 (克)
SiO_2	粉末	635.51	641.32	641.33	641.38
Al_2O_3	325 目的粉末	163.49	164.99	164.99	165.01
H_3BO_3	工业级粉末	183.58	185.35	185.35	185.35
MgO	粉末	0	0	0	0.03
CaCO_3	碾碎的石灰石	144.39	145.69	144.39	140.87
SrCO_3	试剂级粉末	11.51	11.66	11.66	11.66
BaCO_3	粉末	0.80	0.80	0.80	0.80
SnO_2	粉末	0.50	0.50	0.50	0.50
As_2O_5	粉末	10.48	0	0	0
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	粉末	0	0	0.51	0

$\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$	粉末,水合物	0	0	1.06	0
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	粉末,粉末	0	0	1.45	12.36
CaF_2	粉末	0	0	0.28	1.28
气籽 / 英寸 ³		6,886	62,068	5,721	2,009
体积,英寸 ³		0.1889	0.0454	0.1889	0.1889

[0112] 在这些批料中,对于 9C, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 和 CaF_2 约为 0.019 摩尔%, 对于 9D, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 和 CaF_2 分别约为 0.2 摩尔%和 0.1 摩尔%。 SnO_2 约为 0.02 摩尔%。按照实施例 7 所述的方式,将样品熔融,制备,然后测定气籽数量。

[0113] 实施例 10 将卤氧化物和卤化物的组合用作澄清剂包装

[0114] 使用以下组分制备了批料:

[0115] 表 10

[0116]

实施例		10A :	10B :
化合物	形式	质量 (克)	质量 (克)
SiO_2	粉末	585.84	641.37
Al_2O_3	325 目粉末	167.02	164.98
H_3BO_3	粉末	151.51	185.61
MgO	粉末	6.98	0
CaCO_3	碾碎的石灰石	78.14	145.69
SrCO_3	粉末	19.50	4.75
BaCO_3	粉末	124.40	0.92
SnO_2	粉末	0	0.50
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	粉末,水合物	12.66	13.51
SrF_2	粉末	1.82	1.94
气籽 / 英寸 ³		8,389	9,729

体积, 英寸 ³		0.1845	0.1889
---------------------	--	--------	--------

[0117] 在这些批料中, $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ 和 SrF_2 分别约为 0.2 摩尔%和 0.1 摩尔%。按照实施例 7 所述的方式制备玻璃, 测定气籽数量。

[0118] 实施例 11 将卤氧化物和卤化物的组合用作澄清剂包装

[0119] 使用以下组分制备了批料:

[0120] 表 11

[0121]

实施例		11A:	11B:	11C:
化合物	形式	质量(克)	质量(克)	质量(克)
SiO_2	粉末	489.80	495.43	495.48
Al_2O_3	325 目的粉末	109.47	110.67	110.67
H_3BO_3	粉末	253.81	256.83	257.19
SrCO_3	粉末	1.41	1.36	0
BaCO_3	粉末	319.02	322.55	322.56
As_2O_5	粉末	13.16	0	0
$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	粉末, 水合物	0	0	11.82
SrF_2	粉末	0	0	1.70
气籽 / 英寸 ³		1,003	5,580	1,132
体积, 英寸 ³		0.2124	0.2124	0.1025

[0122] 对这些批料用 Turbula 进行混合, 在未覆盖的 Pt 坩锅中, 在 1450°C 温度下熔融 2 小时, 然后在此坩锅中退火。按照实施例 7 所述的方式制备样品, 测定气籽数量。

[0123] 实施例 12 将卤氧化物和卤化物的组合用作澄清剂包装使用以下组分制备了批料:

[0124] 表 12

[0125]

实施例		12A:	12B:	12C:
化合物	形式	质量(克)	质量(克)	质量(克)
SiO_2	粉末	495.79	495.80	495.84

Al_2O_3	粉末	130.48	130.49	130.50
H_3BO_3	粉末,工业级	9.65	9.65	9.65
MgO	粉末	30.02	30.02	30.05
CaCO_3	碾碎的石灰石	6.45	5.41	2.59
Na_2CO_3	粉末	183.37	183.37	183.37
K_2CO_3	粉末	42.38	42.38	42.38
$\text{Ca}(\text{ClO})_2$	粉末	0	0.41	0
$\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$	粉末,水合物	0	0.84	0
$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	粉末,水合物	0	1.16	10.47
CaF_2	粉末	0	0.23	1.02
气籽 / 英寸 ³		20,393	4,526.5	1,772
体积,英寸 ³		0.2746	0.2746	0.1501

[0126] 在这些批料中,对于 12B, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, $\text{Ca}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 和 CaF_2 约为 0.019 摩尔%,对于 12C, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 和 CaF_2 分别约为 0.2 摩尔%和 0.1 摩尔%。按照实施例 7 所述的方式制备玻璃,测定气籽数量。

[0127] 实施例 13 玻璃料输送

[0128] 当加入卤化物或硫酸盐澄清剂的时候,作为将卤化物或硫酸盐澄清剂以单独的批料材料形式加入的替代形式是制备包含一种或多种卤化物或硫酸盐的玻璃料,将所述玻璃料组合物送入批料。所述玻璃料可以是玻璃或晶体材料,只要有保留的卤离子或硫即可。

[0129] 使用以下组分和熔融条件制备玻璃料 13A-J:

[0130] 包含卤离子的玻璃基玻璃料的实施例

[0131] 表 13

[0132]

实施例		13A:	13B:	13C:	13D:	13E:
化合物	形式	质量,克	质量,克	质量,克	质量,克	质量,克
B_2O_3	粉末	23.80	70.4	514.3	543.13	181.50
CaO	粉末	19.98	176.6	174.2	165.09	156.65

MgO	粉末	0	0	0	0	0
SiO ₂	粉末	0	0	0	61.92	67.14

[0133]

实施例		13A:	13B:	13C:	13D:	13E:
化合物	形式	质量, 克	质量, 克	质量, 克	质量, 克	质量, 克
CaBr ₂	粉末	46.33	614	263.4	0	558.36
CaF ₂	NA	0	0	0	229.86	36.35
保留的 Br, 重量%	NA	27.0	51.9	12.0	0	40.8
保留的 F, 重量%	NA	0	0	0	7.24	2.01
熔融条件	温度/坩 锅/时间	1200°C/石 英/1 小时	1200°C/石 英/1 小时	1200°C/石 英/1 小时	1200°C/Pt /1 小时	1200°C/Pt /1 小时

[0134] 包含卤离子的晶体基玻璃料的实施例

[0135] 表 14

[0136]

实施例		13F :	13G :
化合物	形式	质量, 克	质量, 克
B ₂ O ₃	粉末	69.22	83.35
CaO	粉末	334.55	215.81
CaBr ₂	粉末	596.23	700.84
保留的 Br, 重量%	NA	40.6	54.10
熔融条件	温度 / 坩锅 / 时间	1200°C / 石英 / 1 小时	1200°C / Pt / 1 小时

[0137] 包含硫的玻璃基玻璃料的实施例

[0138] 表 15

[0139]

实施例		13H :	13I :
化合物	形式	质量, 克	质量, 克
B ₂ O ₃	粉末	260.37	231.92
CaO	粉末	69.91	70.50
CaSO ₄	粉末	169.72	171.14
SiO ₂	粉末	0	26.44

保留的 S, 重量%	NA	1. 58	0. 93
熔融条件	温度 / 坩锅 / 时间	1200℃ /Pt/1 小时	1200℃ /Pt/1 小时

[0140] 包含硫的晶体基玻璃料的实施例

[0141] 表 16

[0142]

实施例		13J :
化合物	形式	质量, 克
B ₂ O ₃	粉末	115. 52
CaO	粉末	99. 70
CaSO ₄	粉末	242. 04
SiO ₂	粉末	42. 73
保留的 S, 重量%	NA	11. 69
熔融条件	温度 / 坩锅 / 时间	1200℃ /Pt/1 小时

[0143] 玻璃和晶体材料都包含来自坩锅污染或来自批料的二氧化硅。一些玻璃（尽管不是所有的）需要一定含量的 SiO₂（约 0. 59-13. 10 重量%）以形成玻璃。

[0144] 对本文描述的组合物、制品、器件和方法可作出各种修改和变化。考虑到本文揭示的组合物、制品、器件和方法的详细说明和实施, 本文描述的组合物、制品、器件和方法的其它方面和实施方式将是显而易见的。本发明人的意图是, 本说明书和实施例被认为是示例性的。