



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 98100928/63, 16.01.1998

(24) Дата начала действия патента: 16.01.1998

(43) Дата публикации заявки: 10.11.1999

(45) Опубликовано: 20.02.2006 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 96/11887 A1, 25.04.1996. EP
0887321 A2, 13.10.1995. SU 1604763 A1,
07.11.1990. SU 998401 A, 23.02.1983. US
4565791 A, 21.04.1986.

Адрес для переписки:

129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25,
стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", А.В.Мицу

(72) Автор(ы):

ЭЛЬ КИАТИ Натали (FR),
ДИДЕРОН Натали (FR),
РИКУЛЬ Даниэль (FR),
ЛЯБОРД Паскаль (FR)

(73) Патентообладатель(ли):

СЭН-ГОБЭН ВИТРАЖ (FR)

(54) СИЛИКАТ-КАРБОНАТ-ИЗВЕСТКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ СТЕКЛА (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям стекла, предназначенным для производства термически стабильных субстратов или листового стекла. Композиция стекла включает SiO_2 в количестве 55-70%, Al_2O_3 в количестве 0-5% или в количестве 5-10%, ZrO_2 в количестве 5-10% или в количестве 0-5%, B_2O_3 в количестве 0-3%, Na_2O в количестве 2-6%, K_2O в количестве 5-11%, MgO в количестве 0-6%, CaO в количестве 2-11%, SrO в количестве 4-12%, BaO в количестве 0-2%, SO_3 в количестве больше 0 и не больше чем 0,5%, предпочтительно

между 0,005 и 0,15% со следующими взаимными соотношениями: $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \geq 8\%$, $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} > 10\%$, с соотношением в долях по весу $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 1,5$, в частности около 2, причем указанная композиция имеет точку деформации более чем 600°C и плотность при 25°C менее 3, в частности около 2,7. Композиция стекла позволяет получить стекла, не имеющие оптических дефектов, за счет предотвращения образования кристаллов сульфата бария. 2 н. и 9 з.п. ф-лы, 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **98100928/63, 16.01.1998**(24) Effective date for property rights: **16.01.1998**(43) Application published: **10.11.1999**(45) Date of publication: **20.02.2006 Bull. 5**

Mail address:

**129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", A.V.Mitsu**

(72) Inventor(s):

**EhL' KIATI Natali (FR),
DIDERON Natali (FR),
RIKUL' Daniel' (FR),
LJaBORD Paskal' (FR)**

(73) Proprietor(s):

SEhN-GOBEhN VITRAZh (FR)

(54) SILICATE-CARBONATE-LIME GLASS COMPOSITION (VARIANTS)

(57) Abstract:

FIELD: glass compositions useful in production of stable substrates or sheet glass.

SUBSTANCE: claimed composition contains (%):
SiO₂ 55-70; Al₂O₃ 0-5 or 5-10; ZrO₂ 5-10 or 0-5;
B₂O₃ 0-3; Na₂O 2-6; K₂O 5-11; MgO 0-6; CaO 2-11;
SrO -12; BaO 0-2; SO₃ more than 0 but not more
than 0.5; preferably 0.005-0.15 in the next ratio: Na₂O+
K₂O >= 8 %: MgO+CaO+SrO+BaO > 10 % in weight

ratio of K₂O/Na₂O > 1.5, in particular
approximately. Said composition has deformation
point more than 600°C and density of 3, in
particular approximately 2.7 at 25°C.

EFFECT: glass composition without optical
defects due to prevention of barium sulfate
crystals formation.

11 cl, 1 tbl, 9 ex

Настоящее изобретение относится к композициям стекла, которые пригодны для превращения в стеклянные полосы, из которых могут вырезаться листовые стекла и которые хорошо противостоят нагреву. Такие панели могут быть использованы для получения термостойкого стекла или могут служить субстратом для производства экранов-плазма, электролюминесцентных экранов и экранов холодного катода (дисплеи эмиссии поля).

Стекло, первоначально используемое для изготовления субстратов этого типа, представляет собой стекло, принадлежащее к семейству силикат-карбонат-известковых стекол, обычно применяемых для производства стекол, предназначенных для строительства и автомобилей. Хотя этот тип стекла является, в общем, удовлетворительным по своей химической стабильности, плоскопараллельности и имеющихся дефектов, его термическая стабильность иногда остается недостаточной.

При производстве эмиссионных экранов типа экран-плазма субстрат подвергают ряду тепловых обработок, которые предназначены для стабилизации размеров указанного субстрата и фиксации серии слоев различных соединений, например эмалей, размещаемых на его поверхности. Для того чтобы закрепить эти слои, толщина которых может варьироваться, необходимо нагревать субстрат при температурах выше 550°C. Хотя коэффициент расширения используемого силикат-карбонат-известкового стекла имеет тот же порядок величины, что и соединения, размещаемые на его поверхности, его термическая стабильность является недостаточной, и во время тепловых обработок необходимо размещать его на очищенной пластине для того, чтобы предотвратить какие-либо деформации.

Стекла, используемые для производства термостойких стекол, обычно принадлежат к семейству борсиликатных стекол. Эти стекла, которые очень хорошо противостоят нагреву и термическому удару, обычно характеризуются низким коэффициентом расширения. Последняя характеристика делает невозможным развитие высоких напряжений в этих стеклах за счет термостойкости, которая ограничивает степень, до которой их механическая прочность может быть увеличена таким образом.

Поэтому для преодоления этих недостатков, в частности для того, чтобы сделать возможным производство листового стекла или субстратов, не проявляющих по существу деформаций во время тепловых обработок порядка от 550 до 600°C и способных при наличии термостойкости проявлять уровень напряжения, сравнимый с полученными для стандартных силикат-карбонат-известковых стекол, были разработаны и описаны в патенте WO-96/11887 новые семейства композиций стекла.

Для одного семейства, описанного в вышеуказанном патенте, которое является особенно выгодным для применения в качестве экранов-плазма, используется малое количество или совсем не используется оксид алюминия Al_2O_3 , высокий уровень оксида циркония ZrO_2 и очень определенное содержание оксидов щелочноземельных металлов, включая оксид бария.

Однако в некотором отношении, что до сих пор не было объяснено, было обнаружено, что в некоторых случаях субстраты или листовые стекла, подвергаемые обычным циклам обработки выше 500°C, могут развивать оптические дефекты, которые, в частности, проявляются как локальные окрашивания, и эти дефекты сохраняются после промывки. Этот оптический распад ухудшает эффективность производства.

Следовательно, цель настоящего изобретения состояла в выяснении причин появления этих оптических дефектов и обеспечении улучшенных композиций стекла, способных исправить эту ситуацию, при сохранении вышеотмеченных свойств.

Изобретение относится к композиции стекла, предназначенной для производства термически стабильных субстратов или листовых стекол, которая включает следующие составные части в следующих соотношениях по весу, согласно первому варианту:

SiO_2	55-70%, особенно 55-60%
Al_2O_3	0-5% (или даже 0-6%)

ZrO ₂	5-10%
B ₂ O ₃	0-3%
Na ₂ O	2-6%
K ₂ O	5-11%, особенно 5-9%
MgO	0-6%, особенно 1-6%
CaO	2-11%, особенно 7-11%
SrO	4-12%
BaO	0-2%
SO ₃	больше 0 и не больше чем 0.5%

5

10 Также придерживаются в композиции следующих взаимных соотношений, по-прежнему в весовых долях:

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \geq 8\%$, особенно $\geq 10\%$, например, охватывая интервал между 10 и 15%

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \geq 10\%$, особенно $> 13\%$, $\geq 15\%$ или даже $\geq 18\%$

указанная композиция имеет точку деформации более чем 600°C.

15 Согласно второму варианту составные части предшествующей композиции остаются неизменными, на прежних уровнях, за исключением двух оксидов, оксида циркония и оксида алюминия.

В этом варианте уровень в процентах этих двух компонентов составляет:

20

Al₂O₃ 5-10%

ZrO₂ 0-5%

композиции согласно второму варианту имеют точку деформации, превышающую 570-580°C, и даже превышающую 600°C.

25

С композициями этого типа субстраты или листовые стекла могут подвергаться тепловым обработкам, необходимым для их применения, например, в качестве экранов-плазма, без оптического разрушения. Во-первых, авторы изобретения достигли успеха в определении, что именно вызывает дефекты: во время тепловых обработок субстраты остаются на подставках, в частности на валах, шкивах или непрерывных поверхностях. Авторы наблюдали, что при действии нагрева имеется возможность развития кристаллов, особенно начиная с зоны, где имеется точка контакта между панелями/субстратами и их подставками. Эти кристаллы локально придают этим листовым стеклам/субстратам оттенок, приближающийся к желтому цвету, и состоят, главным образом, из сульфата бария BaSO₄: барий из BaO и сульфат, мигрирующий к поверхности стекла, кристаллизуются в BaSO₄ при определенных условиях.

30

35 Первый подход к решению данной проблемы мог бы состоять в исключении серы из стекла. Однако она почти всегда присутствует как примесь, привнесенная исходными материалами других составляющих частей стекла, на уровнях, составляющих, в общем, порядок от сотен до тысяч миллионных долей (м.д.), и/или как повышающий качество агент, и/или как сера, содержащаяся в атмосфере и захваченная стеклом, в частности, на выходе из стеклоформирующих машин. Использование исходных материалов, достаточно чистых для получения стекла, свободного от серы, привело бы к ненужной дополнительной стоимости. Кроме того, присутствие серы в стекле может облегчать его очистку во время формования.

40

45 Подход, примененный в контексте настоящего изобретения, заключался в контроле уровня BaO в стекле, в частности в поддержании его на очень низком уровне или даже равном 0. Если в стекле совсем не применяют BaO, то проблема в значительной степени решена. Однако, как будет объяснено ниже, оксид бария представляет собой оксид щелочноземельного металла, который может быть полезен с точки зрения придания стеклу специфических свойств. Поэтому может быть целесообразно 50 сохранить до 1 или 2% BaO в стекле, даже хотя это приведет к необходимости несколько модифицировать условия тепловых обработок для того, чтобы предотвратить образование кристаллов BaSO₄, которые даже в следовых количествах оказывают очень вредный эффект на оптическое качество. Это может быть, в частности, включение дополнительной

стадии подходящей промывки после одной или более тепловых обработок.

Необходимо подчеркнуть, что такое подавление оптических дефектов за счет образования кристаллов BaSO_4 достигается не в ущерб другим необходимым свойствам стекла.

5 Так, общепринято, что стекло не проявляет более вязких свойств ниже характеристической температуры, называемой точкой деформации, которая соответствует вязкости порядка $10^{14.5}$ пуаз. Эта температура является, следовательно, полезной точкой для оценки термической стабильности стекла. Посредством комбинации составных частей, как следует из определения изобретения, стекла, которые подчиняются этому

10 определению, имеют точку деформации, превышающую 600°C , температуру, которая по крайней мере на 90°C выше, чем для традиционных силикат-карбонат-известковых стекол. Композиции согласно настоящему изобретению достигают значений точки деформации, которые полностью сравнимы с полученными для других композиций, которые разработаны для производства экранов-плазма и в которых используются значительные количества

15 BaO , такие как разработанные в вышеупомянутом патенте WO-96/11887.

Эта комбинация составных частей также делает возможным получение стекол, чьи коэффициенты расширения имеют по-прежнему тот же порядок величины, что и традиционные силикат-карбонат-известковые стекла, иными словами коэффициенты, измеренные известным способом по разнице в расширении при температурах между 25 и

20 300°C , которые обычно имеют значение между 80 и $90 \cdot 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$, в частности между 82 и $89 \cdot 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$.

Стекла согласно настоящему изобретению имеют то преимущество, что они хорошо подходят для приборов плавления, связанных с процессом вытекания стекла на

25 расплавленную металлическую ванну. Действительно, установлено, что эти стекла ведут к очень низкой коррозии тугоплавких материалов типа AZS (оксид алюминия-оксид циркония-диоксид кремния), которые общепринято используют для печей этого типа. Таким образом, эти стекла оптимизируют время эксплуатации печи.

Стекла согласно изобретению также имеют то преимущество, что они могут быть расплавлены и переведены в стеклянные ленты при температурах, близких к

30 приспособленным для производства традиционных силикат-карбонат-известковых стекол.

Так, они обычно имеют температуру размягчения $T_{\text{жид}}$ самое большое 1180°C , в частности между 1150°C и 1170°C , и достигают вязкости η в пуазах, соответствующей $\log \eta = 3.5$, при температуре $T_{\log 3.5}$ по крайней мере 1160°C , в частности между 1160°C и

35 1200°C : эти значения температур размягчения показывают, что способные к стеклованию исходные материалы плавятся при промышленно «приемлемых» температурах. Эти температуры $T_{\log 3.5}$ показывают специалисту в данной области температуры, выше которой вязкость является слишком низкой для проведения формования стекла.

В вышеуказанном интервале значений $T_{\text{жид}}$ и $T_{\log 3.5}$ для композиций согласно изобретению благоприятно иметь «рабочий интервал», определяемый

40 разницей $T_{\log 3.5} - T_{\text{жид}}$ (соответствующий температурной области, в которой могут быть выполнены плавление стекла и его формование), которая является положительной и, в частности, по крайней мере от 10°C до 30°C . Эти интервалы, которые могли бы показаться «узкими» для стандартных силикат-карбонат-известковых стекол, предназначены для

45 производства изделий из стекла, являются здесь достаточными для обеспечения высококачественного формования без приспособливания чрезмерно чрезвычайных условий для управления печью. Они действительно являются полностью специализированными стеклами для применений типа высоко ценных высоких технологий, таких как экраны-плазма, где очень точный контроль и специальные приспособления

50 эксплуатации печи могут потребоваться как «допустимые»: «приемлемые» рабочие интервалы выдерживаются без разрушения или опасности для печи.

Композиции, модифицированные согласно настоящему изобретению, делают возможным поддержание высоких изолирующих свойств стекла с точки зрения

электричества. Таким образом, стекла согласно настоящему изобретению обычно имеют удельное сопротивление ρ в Ом.см, соответствующее при 250°C $\log \rho$ с величиной, по крайней мере 9, в частности между 9 и 11, хотя изобретение уменьшило содержание или даже исключило из стекла BaO, который являлся тем не менее полезным, в частности, в электрическом смысле, из-за своих высоких изолирующих свойств; как установлено, такое

отсутствие или уменьшение содержания компенсируется увеличением присутствия других элементов, в частности из группы оксидов щелочноземельных металлов, которые имеют электрические свойства, подобные BaO.

Стекла согласно изобретению обычно имеют плотность при 25°C менее 3, в частности около 2.7. Предлагая конкретную идею, можно указать, что стекло, имеющее подобный состав, но содержащее по крайней мере от 6 до 7% BaO, имеет плотность, по меньшей мере, равную 3. Это не является произвольной характеристикой: при намерении применять стекло в качестве экранов-плазма или для телевизоров вес стекла, в частности, является достаточной проблемой и то, что может внести свой вклад в его снижение, представляется весьма выгодным, предоставляя возможность для размещения телевизоров с такими экранами на стене.

Предпочтительные уровни для каждой из составных частей стекла согласно настоящему изобретению будут теперь уточнены и объяснены. Конкретно, отсутствие или снижение уровня BaO должно быть скомпенсировано присутствием или увеличенным присутствием других оксидов, чьи комбинированные эффекты позволяют им «заменить» BaO в то, что касается его ценных свойств.

Выбор настоящего изобретения состоял в сохранении примерно того же суммарного уровня оксидов щелочноземельных металлов, что и в композициях стекла, использующих более 2% BaO, например, за счет использования значительного уровня SrO, который является ближайшим к BaO оксидом щелочноземельного металла по своим химическим свойствам и который поэтому оказывает очень похожий эффект на свойства стекла, в частности, в контексте точки деформации, коэффициента расширения и способности к плавлению. Тем не менее максимальный порог для SrO составляет 10% по причинам стоимости и риска растрескивания.

Также предпочтительно не стараться «компенсировать» по существу BaO чрезмерно высокими уровнями CaO или MgO. Причина этого заключается в том, что при увеличении присутствия оксидов щелочноземельных металлов в стекле в качестве текучих агентов с целью повышения точки деформации избыточный уровень CaO и MgO, с одной стороны, может вызывать преждевременный износ тугоплавких материалов печи и, с другой стороны, может вести к их объединенной кристаллизации в форме диопсида и риску растрескивания стекла.

Показана также выгода уменьшения содержания оксида щелочноземельного металла с целью минимизации опасности поломки стекла во время термических обработок и также для того, чтобы не сделать стекло хрупким с механической точки зрения.

Избежание «термической ломки» представляет особенно существенную цель для стекол, используемых в производстве термостойких изделий из стекла.

Предпочтительно, сумма содержания в весовых процентах $MgO + CaO + SrO + BaO$ составляет, по крайней мере 10%, особенно включая интервал между 10 и 25%, или 15 и 25%, или даже от 18 до 24%.

Тенденция, согласно настоящему изобретению, следовательно, состоит в том, чтобы компенсировать только «частично» BaO другими оксидами щелочноземельных металлов, и предпочтительно предусматривает комбинированное увеличение других агентов с эффектом флюса для стекла так же, как и более конкретно оксидов щелочных металлов, и K_2O в предпочтение Na_2O . Причина этого состоит в том, что хотя необходимы два типа оксидов щелочных металлов Na_2O и K_2O , тем не менее если желательно увеличить их общее содержание, то нужно отдать предпочтение в пользу K_2O , который имеет преимущество при повышении текучести без снижения точки деформации и, следовательно, не является слишком вредным в отношении прочности стекла после

формования. Соотношение между K_2O/Na_2O в процентах по весу составляет, по крайней мере 1.5 и, в частности, около 2, являясь, таким образом, выгодно предпочтительно обеспеченным.

В рамках настоящего изобретения имеется также тенденция использовать для этого типа стекла относительно высокие уровни SiO_2 . Это связано с тем, что SiO_2 играет существенную роль в стекле: уровни, по крайней мере в 55% по весу вносят вклад в высокие значения полученных точек деформации. Тем не менее необходимо обеспечить разумный максимальный уровень, в частности в 60%, потому что выше его плавление предназначенной для стекла смеси потребует высоких температур, которые дороги с точки зрения энергии и ускоряют износ тугоплавких материалов печи: следовательно, специально приспособленный уровень диоксида кремния вносит вклад в поддержание достаточной склонности к плавлению при сохранении уровня прочности стекол по настоящему изобретению на уровне, сравнимом со стеклами, включающими BaO .

Оксид алюминия Al_2O_3 является необязательным. Если это обеспечивается, предпочтительно сохранять его низкий уровень, выше которого стекло становится достаточно коррозионным в отношении тугоплавких материалов печи, и слишком существенно начинает возрастать вязкость стекла при высокой температуре. Его присутствие на низких уровнях может представлять определенные преимущества, в частности, за счет увеличения химической стабильности стекла.

Оксид циркония ZrO_2 выполняет стабилизирующую роль. Этот оксид в некоторой степени увеличивает химическую стабильность стекла и способствует увеличению точки деформации. Слишком высокий процент ZrO_2 затрудняет плавление. Хотя этот оксид расплавляется с трудом, он имеет то преимущество, что по сравнению с другими оксидами, такими как диоксид кремния или оксид алюминия, он только умеренно увеличивает вязкость стекол согласно настоящему изобретению при высокой температуре. Это позволяет избежать введения в эти стекла таких оксидов как B_2O_3 , одним из эффектов которого является уменьшение вязкости стекла, или избежать существенного увеличения уровня оксидов щелочных металлов, которые дают тот же эффект.

Действительно, оксид алюминия и оксид циркония выполняют, по существу, сходные роли, что, следовательно, позволяет обеспечить суммарный уровень $Al_2O_3+ZrO_2$ более 8%, в частности между 9 и 15% и варьировать их соответствующие доли.

Согласно первому варианту изобретения, с постоянной суммой $Al_2O_3+ZrO_2$ могут быть выбраны низкие уровни оксида алюминия от 0 до 5% и более высокие уровни оксида циркония от 5 до 10%.

Согласно второму варианту изобретения, по-прежнему с постоянной суммой $Al_2O_3+ZrO_2$, может быть выбран обратный подход, с низким уровнем оксида циркония от 0 до 5% и более высоким уровнем оксида алюминия от 5 до 10%. В этом втором варианте, принимая в расчет проблемы коррозии, которые связаны с оксидом алюминия и были отмечены выше, предпочтительно приспособление тугоплавких материалов печи, в частности, выбором тугоплавких материалов, лучше противостоящих коррозии, чем обычные тугоплавкие материалы типа «AZS» (Оксид алюминия-оксид циркония-диоксид кремния).

Как отмечено выше, оксиды Na_2O и K_2O делают возможным сохранить точку плавления стекол согласно настоящему изобретению и их вязкость при высоких температурах внутри пределов, указанных выше. С этой целью сумма уровней этих оксидов остается больше чем примерно 10%, в частности между 10 и 15%.

Оксиды щелочноземельных металлов, введенные в стекла согласно изобретению, имеют общий эффект повышения точки деформации, для чего необходимо, чтобы сумма их содержания по весу $MgO+CaO+SrO+BaO$ была больше чем 10%, в частности больше или равна 18%. Эту сумму предпочтительно поддерживают в интервале 15-25% или 18-24%. Выше примерно от 24 до 25% может увеличиваться способность стекол к расстекловыванию в пропорции, несовместимой с процессом формования стекла вытеканием на металлическую ванну.

Оксид бора B_2O_3 является необязательным. Его малое количество может быть обеспечено для регулирования вязкости стекла при высокой температуре.

Предпочтительные уровни в весовых процентах для составных частей стекол согласно настоящему изобретению перечислены ниже:

- уровень SiO_2 составляет предпочтительно между 57 и 59%,
- уровень B_2O_3 составляет предпочтительно между 0 и 1%.
- уровень Na_2O составляет предпочтительно между 3 и 5%,
- уровень K_2O составляет предпочтительно между 6 и 8% или между 7 и 9%,
- уровень MgO составляет предпочтительно между 0 и 5% или между 1 и 5%,
- уровень CaO составляет предпочтительно между 8 и 10% или между 2 и 6%,
- уровень SrO составляет предпочтительно между 6 и 10% или между 8 и 12%,
- уровень BaO составляет предпочтительно между 0 и 1% или между 1 и 2%,
- уровень SO_3 составляет обычно между 0.005 и 0.15%.

Первый вариант изобретения с низким уровнем оксида алюминия и высоким уровнем оксида циркония имеет предпочтительно:

- уровень Al_2O_3 между 1 и 4%,
- уровень ZrO_2 между 6 и 9%.

Второй вариант изобретения предпочтительно имеет:

- уровень Al_2O_3 между 6 и 9%,
- уровень ZrO_2 между 1 и 4%.

Следует обратить внимание, что стекла согласно настоящему изобретению могут быть, по существу, свободными от BaO или такими, в которых BaO присутствует только как примесь, включенная в стекло непреднамеренно на уровне, близком к 0%. В этом случае больше не имеется риска образования $BaSO_4$ и, следовательно, больше нет риска оптических дефектов за счет присутствия кристаллов этого типа.

Однако от 1 до 2% этого соединения может также присутствовать: эти уровни остаются «приемлемыми», поскольку образующийся во время тепловых обработок $BaSO_4$ после формирования по-прежнему уничтожается или уничтожается в значительной степени, что возможно ценой дополнительных предосторожностей за счет условий, при которых выполняются эти тепловые обработки, например одного или более подходящих способов промывания.

Композиции стекла согласно настоящему изобретению, следовательно, могут использоваться для производства субстратов, которые являются по существу свободными от кристаллов на основе сульфата бария и предназначены, в частности, для эмиссионных экранов типа экран-плазма, электролюминесцентных экранов или экранов типа холодного катода. Эти субстраты могут быть получены вырезанием кусков стекла из сплошной стеклянной полосы, полученной вытеканием стекла на расплавленную металлическую ванну.

Они также могут быть использованы для производства огнеупорных стекол, в частности, также полученных разрезанием вытекающей стеклянной полосы, или для систем превращения солнечной энергии фотовольтажного клеточного типа.

Ниже изобретение будет описано более конкретно со ссылкой на следующие неограничивающие примеры.

Первая серия стекол согласно примерам 1-4 была изготовлена в форме листовых стекол, полученных разрезанием после образования стекловидных материалов на оловянной ванне согласно хорошо известному процессу формования плавающего слоя.

Вторая серия стекол согласно примерам 5-7 была промоделирована математически.

Третья серия стекол согласно примерам 8 и 9 иллюстрирует композиции с низким содержанием MgO и CaO .

Для каждого из этих примеров следующая таблица сопоставляет химические составы с содержанием компонентов, выраженным в весовых процентах, значения точки деформации $T_{\text{деф}}$ стекол, коэффициенты термического расширения $\alpha_{(25-300^\circ\text{C})}$ стекол в $^\circ\text{C}^{-1}$, логарифмы

$\log p$ их удельных сопротивлений в Ом.см, их температуры размягчения $T_{\text{жид}}$, их температуры при вязкостях в равновесном состоянии, относящиеся соответственно к $\log 1.6$ и $\log 3.5$ $T_{\log 1.6}$ и $T_{\log 3.5}$, их плотности d , измеренные при 25°C. Все эти температуры выражены в градусах Цельсия.

5 Следует отметить, что только компоненты, присутствующие в заметных и измеряемых количествах, были указаны в химических составах; также должно быть понятно, что эти стекла могут содержать примеси, другие, чем SO_3 , в меньших количествах, обычно менее чем 0.2-0.1%. Уровень SO_3 был измерен только для примеров 1, 3 и 4.

10		Прим.1	Прим.2	Прим.3	Прим.4	Прим.5	Прим.6	Прим.7	Прим.8	Прим.9
	SiO_2	58	57,5	57,2	57,5	57,5	55,5	55	58,5	60,5
	Al_2O_3	3	3	3	3	4	3,5	3,5	3	4,5
	ZrO_2	8	7	9	9	6,5	8	8	8	8
	Na_2O	4,5	3,5	4,8	5	4	4,5	4,5	4	4,5
15	K_2O	7,5	8	8	8	7,5	7,5	7,5	8	9
	MgO	1,5	3	1,5	2	1,5	4	5	2	0
	CaO	8,5	9	8,5	8,5	9	8,5	7,5	4,5	5
	SrO	9	9	6	7	10	7,5	8	12	8,5
	BaO	0	0	2	0	0	1	0,5	0	0
	SO_3	0,07-0,1	-	0,04	0,1	-	-	-	-	-
20	T	609	603	609	609	615,2	611,5	610,8	601	602
	α	$83,6 \cdot 10^{-7}$	$82,6 \cdot 10^{-7}$	$84,4 \cdot 10^{-7}$	$85,4 \cdot 10^{-7}$	$83,5 \cdot 10^{-7}$	$83,2 \cdot 10^{-7}$	$82,8 \cdot 10^{-7}$	$81,2 \cdot 10^{-7}$	82
	$\log p$ (250°C)	10,1	10,5	9,97	9,83	10,3	10,16	10,13	9,9	-
	$T_{\text{жид}}$	1160	1170	1160	1150	-	-	-	1120	1140
	$T_{\log 1.6}$	1562	1153	1566	1556	1589	1535	1525	1615	1725
	$T_{\log 3.5}$	1187	1183	1190	1181	1196	1169	1164	1217	1250
25	d	2,778	2,775	2,785	2,763	-	-	-	2,78	2,714

Эти данные подтверждают, что стекла согласно настоящему изобретению, имеющие от 0 до 2% BaO , по-прежнему имеют высокую прочность при высокой температуре (точка деформации превышает 600°C), высокое удельное сопротивление, низкое термическое расширение и низкую плотность, как и при высоких уровнях оксида бария.

Кроме того, при их производстве, при плавлении в печи и при формовании на оловянной ванне, не возникает непреодолимых проблем. Подтверждено, в частности, что разница между температурой $T_{\log 3.5}$ и температурой размягчения $T_{\text{жид}}$ остается значительно положительной.

35 Кроме того, некоторые образцы стекла в первой серии подвергали процессам обжига типа тех, что применяют для стекол, предназначенных для использования в качестве экранов-плазма, и предназначенных для стабилизации стекла: ни один из них не показал оптических дефектов, характерных для присутствия кристаллов типа BaSO_4 в точках контакта стекло/подставка.

40 Следует также отметить, что может быть предусмотрено введение в композиции оксида лития Li_2O , в частности, в качестве флюса, предпочтительно на уровнях в весовых процентах между 0 и 3%, в частности 0 и 1%.

В заключение, в настоящем изобретении были разработаны стекла, которые являются, по крайней мере, такими же качественными, как и стекла, уже описанные, для применения в эмиссионных экранах, но которые, помимо этого, исключают случайное появление оптических дефектов типа локализованного окрашивания. Действительно, настоящее изобретение сделало возможным обнаружение причин этих неудачных окрашиваний, которые появляются во время тепловых обработок, даже хотя было далеко не ясно, что это касается кристаллов BaSO_4 , так как содержание серы в стекле обычно очень небольшое. Уменьшение уровня бария или его исключение приводит к другим дополнительным преимуществам, с точки зрения стоимости, так как исходные материалы, содержащие барий, весьма дороги по сравнению с другими, а также с точки зрения получения менее тяжелых стекол.

Формула изобретения

1. Композиция стекла, предназначенная для производства термически стабильных субстратов или листового стекла, отличающаяся тем, что она включает следующие составные части в следующих долях по весу:

5

10

15

SiO ₂	55-70%, предпочтительно 55-60%
Al ₂ O ₃	0-5%, предпочтительно 1-4%
ZrO ₂	5-10%, предпочтительно 6-9%
B ₂ O ₃	0-3%, предпочтительно 0-1%
Na ₂ O	2-6%, предпочтительно 3-5%
K ₂ O	5-11%, предпочтительно 5-9%
MgO	0-6%, предпочтительно 1-6%
CaO	2-11%, предпочтительно 7-11%
SrO	4-12%, предпочтительно 6-10%
BaO	0-2%, предпочтительно 0-1 или 1-2%

SO₃ больше 0 и не больше чем 0,5%, предпочтительно между 0,005 и 0,15% со следующими взаимными соотношениями:

Na₂O+K₂O≥8%, в частности от 10 до 15%

20

MgO+CaO+SrO+BaO>10%, в частности >15%, с соотношением в долях по весу K₂O/Na₂O>1,5, в частности около 2, причем указанная композиция имеет точку деформации более чем 600°C и плотность при 25°C менее 3, в частности около 2,7.

2. Композиция стекла, предназначенная для производства термически стабильных субстратов или листового стекла, отличающаяся тем, что она включает следующие составные части в следующих долях по весу:

25

30

35

SiO ₂	55-70%, предпочтительно 55-60%
ZrO ₂	0-5%, предпочтительно 1-4%
Al ₂ O ₃	5-10%, предпочтительно 6-9%
B ₂ O ₃	0-3%, предпочтительно 0-1%
Na ₂ O	2-6%, предпочтительно 3-5%
K ₂ O	5-11%, предпочтительно 5-9%
MgO	0-6%, предпочтительно 1-6%
CaO	2-11%, предпочтительно 7-11%
SrO	4-12%, предпочтительно 6-10%
BaO	0-2%, предпочтительно 0-1 или 1-2%

SO₃ больше 0 и не больше чем 0,5%, предпочтительно между 0,005 и 0,15% со следующими взаимными соотношениями:

Na₂O+K₂O≥8%, в частности, от 10 до 15%

40

MgO+CaO+SrO+BaO>10%, в частности >15%, с соотношением в долях по весу K₂O/Na₂O>1,5, в частности около 2, причем указанная композиция имеет точку деформации выше, чем 600°C, и плотность при 25°C менее 3, в частности около 2,7.

3. Композиция согласно п.1 или 2, отличающаяся тем, что она удовлетворяет, в долях по весу:

45

MgO+CaO+SrO+BaO от 10 до 25%, в частности от 15% до 25%.

4. Композиция согласно одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она удовлетворяет, в долях по весу:

Al₂O₃+ZrO₂>8%, в частности от 9 до 15%.

50

5. Композиция согласно одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она имеет коэффициент расширения ($\alpha_{25-3000^{\circ}\text{C}}$) между 80 и 90, $10^{-70^{\circ}\text{C}^{-1}}$, в частности от 82 до 86, $10^{-70^{\circ}\text{C}^{-1}}$.

6. Композиция согласно одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она имеет температуру размягчения T_{жид.} не больше, чем 1180°C, в частности между 1150 и

1170°C.

7. Композиция согласно одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она имеет вязкость η в пуазах, соответствующую $\log \eta = 3,5$ при температуре, по крайней мере 1160°C, в частности между 1160°C и 1200°C.

5 8. Композиция согласно одному из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она имеет удельное сопротивление ρ в Ом·см при 250°C, соответствующее величине $\log \rho$, по крайней мере 9, в частности между 9 и 11.

9. Композиция стекла по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что ее используют для производства субстратов, по существу свободных от кристаллов на основе сульфата бария, для эмиссионных экранов типа экран-плазма, электролюминесцентных экранов холодного катода, в частности, исходя из куска стекла, вырезанного из

10 стеклянной полосы, полученной посредством вытекания стекла на расплавленную металлическую ванну.

10. Композиция стекла по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что ее используют для производства огнеупорного стекла, в частности, изготовленного из листового стекла или куска, вырезанных из стеклянной полосы, полученной посредством вытекания стекла на расплавленную металлическую ванну.

15

11. Композиция стекла по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что ее используют для производства систем превращения солнечной энергии фотовольтажного клеточного типа.

20

25

30

35

40

45

50