[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C03C 3/078

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99102949.6

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1160267C

[22] 申请日 1999.2.10 [21] 申请号 99102949.6

[30] 优先权

[32] 1998.2.11 [33] FR [31] 98/01592

[71] 专利权人 圣戈班玻璃制造公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 A·贝尔特雷奥

审查员 张 亮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 硅－钠－钙玻璃组合物

[57] 摘要

本发明的主题是硅—钠—钙玻璃组合物，对于玻璃厚度为 2.85mm ~ 4.85mm 来说具有 $T_{UV.ISO}$ < 15%，且优选 $T_{UV.ISO} \leqslant 13\%$ 的 UV 透射，且含有含量在下列重量范围内的氧化物。

Fe_2O_3 0.4 – 1.5%

WO_3 0.1 – 1.2%

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1．一种硅一钠一钙玻璃组合物，对于玻璃厚度为2.85mm～4.85mm来说具有$T_{UV.ISO}$<15%的UV透射，且含有含量在下列重量范围内的氧化物：

Fe_2O_3	0.4-1.5%
WO_3	0.1-1.2%

其中Fe_2O_3是总铁含量。

2．一种权利要求1的玻璃组合物，其特征在于它具有$T_{UV.ISO}$<10%的UV透射。

3．根据权利要求1或2的玻璃组合物，其特征在于对于厚度为3.85mm来说总能量透射T_E少于50%。

4．根据权利要求3的玻璃组合物，其特征在于所述总能量透射T_E少于45%。

5．根据权利要求1—4中任一项的玻璃组合物，其特征在于FeO/Fe_2O_3之比为0.12～0.29。

6．根据权利要求1—5中任一项的玻璃组合物，其特征在于在发光物A下总透光系数（T_{LA}）大于或等于70%。

7．根据权利要求1—5中任一项的玻璃组合物，其特征在于在发光物A下总透光系数（T_{LA}）小于或等于35%。

8．根据权利要求1—5中任一项的玻璃组合物，其特征在于在发光物A下总透光系数（T_{LA}）小于或等于10%。

9．根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于它含有含量在下列重量范围内的成分：

SiO_2	68.5—74%
CaO	7—10%
MgO	0—5%
Al_2O_3	0—1.5%
K_2O	0—1%
Na_2O	13—16%

10. 根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于 MgO 含量少于或等于 2%。

11. 根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于它含有重量含量少于或等于 2.2%的氧化物 CeO_2。

12. 根据权利要求 11 的玻璃组合物，其特征在于它含有含量在下列重量范围内的氧化物 CeO_2：

$$0.2 \leq CeO_2 \leq 1.5\%$$

13. 根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于它含有重量含量少于或等于 1%的氧化物 TiO_2。

14. 根据权利要求 13 的玻璃组合物，其特征在于 TiO_2 氧化物含量大于 0.2%。

15. 根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于它含有重量含量少于或等于 2%的氧化物 La_2O_3。

16. 根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于它还含有至少一种着色剂如 CoO、Se、Cr_2O_3、NiO、V_2O_5。

17. 根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于对应于 $\log\eta=3.5$ 的温度与液相线温度 T_{liq} 之差大于 20℃。

18. 根据权利要求 17 的玻璃组合物，其特征在于对应于 $\log\eta=3.5$ 的温度与液相线温度 T_{liq} 之差大于 50℃。

19. 根据上述权利要求中任一项的玻璃组合物，其特征在于对应于 $\log\eta=2$ 的温度低于 1500℃。

20. 根据权利要求 1 的玻璃组合物，其特征在于对于玻璃厚度为 2.85mm～4.85mm 来说具有 $T_{UV.ISO} \leq 13\%$ 的 UV 透射。

硅一钠一钙玻璃组合物

本发明涉及用于生产平板玻璃、瓶子或烧瓶的新型硅一钠一钙玻璃组合物。虽然本发明不限于这种应用，但参看机动车辆的应用将更详细地描述本发明。

供机动车工业用的窗户要满足各种要求，特别是其光学性能；这些要求由各种规则，如考虑档风玻璃透光性的规则或考虑用户舒适性，如考虑能量透射的规则或考虑美观特别是考虑颜色的规则决定。

而且，制造商已有一段时间注意到一种有关UV透射的新要求。这个新趋势的目的主要是希望最大可能地保护皮肤，从而避免阳光晒黑和中暑。这个趋势的另一个目的是减少用于装饰机动车辆内部的织物褪色。

人们知道以三价铁离子形式 Fe^{3+} 存在，即以 Fe_2O_3 形式存在的铁，可以吸收紫外线。而且人们知道以亚铁离子形式 Fe^{2+} 存在，即以FeO形式存在的铁可以吸收红外线，因此吸收能量。

由此人们知道利用铁的作用控制玻璃组合物的氧化还原反应（氧化一还原系数）可以调节紫外线吸收，使之可以比得上红外线吸收。

而且，特别是在专利申请WO94/14716中已经描述了氧化铈 CeO_2 具有吸收UV的作用。然而，引入此氧化物非常显著地增加了组合物的成本，这是由于引入此氧化物的原料成本的缘故。

尤其在专利US—5478783中也已经描述了氧化钛 TiO_2 也具有吸收UV的作用。虽然将 TiO_2 引入玻璃基质中的成本低于引入 CeO_2 的成本，然而此成本仍然很高。

特别从文献WO94/14716中也知道，将两种氧化物 CeO_2 和 TiO_2 结合起来仍然可以达到获得较好UV吸收的目的。当然，这种结合不会减小将这些氧化物引入到玻璃基质中的附加成本。

本发明人由此提出了设计硅一钠一钙玻璃组合物的任务，该组合物拥有增强的UV吸收，而附加生产成本低于上述技术。

通过具有 $T_{uv.iso}$ 低于15%，优选低于13%的UV透射，厚度为2.85mm～4.85mm，特别是等于3.85mm，且含有含量在下列范围内的氧化物的硅一钠一钙玻璃组合物来达到本发明目的：

Fe_2O_3	0.4-1.5%
WO_3	0.1-1.2%

其中 Fe_2O_3 是总铁含量。

Fe_2O_3 氧化物含量优选是：

$0.8\% \leq Fe_2O_3 \leq 1.3\%$。

玻璃组合物优选地具有低于 10%的 $T_{UV.ISO}$，和 2.85mm～4.85mm，优选 3～4mm 的厚度。

事实上似乎同时存在两种氧化物，Fe_2O_3 和 WO_3，这导致硅一钠一钙玻璃组合物的 UV 吸收得到改进。在 UV 透射方面获得的结果与使用氧化物 TiO_2 的技术获得的结果相当。然而，本发明组合物的生产成本显著地低于现有技术，这主要是因为原料成本的缘故。

含有 WO_3 的原料可以是各种种类的原料；例如，它们可以是纯 WO_3 或含有 98.5%WO_3 的黄色或蓝色钨。为了进一步降低生产成本，含有 WO_3 的原料可以是矿石，例如主要由 $CaWO_4$ 组成的白钨矿，或主要由 Fe，Mn(WO_3)组成的黑钨矿。

按照本发明优选的实施方案，厚度为 3.85mm 的总能量透射 T_E 是低于 50%，优选低于 45%。这种要求尤其与要求保证在旅客车厢内个人舒适性的机动车辆应用相一致。更优选地，氧化还原率，即 FeO/Fe_2O_3 之比为 0.12～0.29，优选为 0.15～0.26。

根据第一个实施方案，特别是对于机动车辆应用如档风玻璃或后窗玻璃来说，在发光物 A 下总的透光系数(T_{LA})大于或等于 70%。

按照本发明的另一个实施方案，更具体地说，对于机动车辆应用如侧窗来说，在发光物 A 下总透光系数(T_{LA})小于或等于 35%。

按照本发明第三个变通，且特别是对于如机动车辆防晒盖应用来说，在发光物 A 下总透光系数(T_{LA})少于或等于 10%。按照另一个实施方案，Fe_2O_3 含量有利地是大于 1.5%。

按照本发明的优选实施方案，该玻璃组合物包括含量在下列重量范围内的成分：

SiO_2	68.5—74%
CaO	7—10%
MgO	0—5%

Al_2O_3	0—1.5%
K_2O	0—1%
Na_2O	13—16%

更优选地是，玻璃组合物包括含量在下列重量范围内的成分：

SiO_2	70—73%
CaO	8—10%
MgO	0—4%
Al_2O_3	0—1%
K_2O	0—1%
Na_2O	13—16%

由于下面原因二氧化硅保持在较窄的范围内：在大约 74%以上，玻璃的粘度和反玻化能力大大增加，使其难以熔融和注入锡槽中；在大约 68.5%以下，玻璃的耐水解性很快地降低且在可见区的透射也降低。

玻璃耐水解性减小至少可以通过引入 Al_2O_3 来部分补偿，但是此氧化物有助于增加粘度和减小透明度；因此只能非常少量地使用它。

碱金属氧化物 Na_2O 和 K_2O 可以使玻璃容易熔融并用于调节其高温粘度。有利地是使用含量低于 1%的 K_2O；这可增加 K_2O 的浓度，但主要用于补偿 Na_2O 的损失，这可以有助于增加粘度。Na_2O 和 K_2O 总重量优选大于 15%。

引入本发明玻璃中的碱土金属氧化物具有提高高温粘度的综合作用。为了将玻璃的反玻化保持在可接受的范围内，CaO 含量必须不能超过 10%。

关于氧化物 MgO，按照本发明的第一个实施方案，特别是从经济的观点看，其含量有利地大于 2%.

按照另一个实施方案，其含量低于 2%；已经表明此 MgO 含量使本发明组合物的特征在于 FeO 吸收光谱带的最大值移动到长波处。将本发明玻璃中的 MgO 浓度限制为 2%，而优选从中除去随意增加的 MgO，使其实际上能够增加玻璃吸收红外线的能力。完全除去对粘度有主要作用的 MgO，至少可以通过增加 Na_2O 和/或 SiO_2 含量来部分补偿。

可以将能够增加透光性的 BaO 以低于 4%的含量加入到本发明的组合物中。这是因为 BaO 对玻璃粘度的影响比 MgO 和 CaO 小。就本发明情况言，增加 BaO 的含量主要用于减少碱金属氧化物，MgO，特别是 CaO 的减少。任何有效地增加 BaO 有

助于增加玻璃的粘度，尤其是在低温下。另外，引入高浓度的 BaO 实质上增加了组合物的成本并有减小玻璃耐水解性的趋势。当本发明的玻璃含有氧化钡时，此氧化物浓度优选为 0.5～3.5 重量%。

关于各种碱土金属氧化物的含量变化，除了满足上述规定的范围外，为了获得所希望的透光性能，优选将 MgO、CaO 和 BaO 浓度的总量限制在低于或等于 12%的范围内。

关于氧化物 WO_3，较高含量可伴随有玻璃的微黄色着色。按照本发明的一个实施方案，玻璃组合物还可含有重量含量少于或等于 2.2%，优选少于 1.6%的氧化物 CeO_2。而且更优选地，玻璃组合物含有含量在下列重量范围内的氧化物 CeO_2：

$$0.2 \leq CeO_2 \leq 1.5\%。$$

此氧化物实质上可以与 WO_3 混合从而获得需要的性能并避免当 WO_3 含量较高时出现的微黄色的着色。有利地，由此能够获得 $T_{uv.ISO} \leq 10\%$。

按照本发明的另一个实施方案，玻璃组合物含有重量含量少于或等于 1%，且优选大于 0.1%的氧化物 TiO_2。该氧化物 TiO_2 可以与氧化物 CeO_2 一起存在。

同样地，在另一个实施方案中，该玻璃组合物含有重量含量少于或等于 2%的氧化物 La_2O_3，氧化物 CeO_2 和/或 TiO_2 一起存在是可能的。有利地，当使用氧化镧 La_2O_3 时，其由含有氧化物 CeO_2 的原料提供。

当希望生产彩色玻璃时，玻璃组合物还可以含有一种或多种着色剂如 CoO、Se、Cr_2O_3、NiO 或 V_2O_5。

本发明的玻璃也可以含有不超过 1%的由原料中杂质提供的和/或由于将碎玻璃引入到原料混合物中带来的和/或来自于因使用精炼剂（SO_3、Cl、Sb_2O_3、As_2O_3）而产生的其它成分。

为了便于熔融操作，并且特别是为了有利于用机械方法进行操作，基质有利地具有低于 1500℃的温度，此温度相应于 logη（粘度η）＝2 的温度。更优选地，尤其是对于由采用浮法技术获得的玻璃生产的基质来说，基质具有的温度为 $T_{log\eta=3.5}$（相应于粘度η，以泊表示，logη＝3.5），且液相线温度 T_{liq} 满足下列关系式：

$$T_{log\eta=3.5} - T_{liq} > 20℃$$

且优选满足关系式：

$$T_{log\eta=3.5} - T_{liq} > 50℃$$

更详细的和有利的特征将从说明本发明具体实施方案的描述中显现出来。

由下列表中给出的组合物生产几个系列玻璃。这些玻璃都是在或多或少的氧化还原条件下生产的一它们的氧化还原比为0.12～0.29。

此表也给出了当厚度为4.85mm或3.85mm，或者3.15mm或2.85mm时测量的下列性能的值：

- 在发光物A、380～780nm下的总透光系数（T_{LA}），
- 按照Parry Moon（Mass 2）标准、于295～2500nm下的总能量传播系数T_E，
- 按照ISO9050标准、于295～380nm下的紫外线透射系数$T_{UV\cdot ISO}$，和
- 在发光物D_{65}下的主波长（λ_d）。

此表也表示了对应于$\log\eta=2$和$\log\eta=3.5$（粘度）的温度$T_{\log\eta=2}$和$T_{\log\eta=3.5}$，以泊表示，以及液相线温度T_{liq}。

第一种玻璃，称为R，是对比玻璃，其组成标准是供机动车辆用的窗玻璃的标准。

表1

	R	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	71.6	72.62	72.63	72.63	72.86	72.75	72.57	72.5	71.70
CaO	8.6	8.63	8.63	8.63	8.68	8.66	8.64	8.64	8.63
MgO	3.7	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Al_2O_3	0.6	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
K_2O	0.2	0.30	0.34	0.34	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Na_2O	14.2	15.29	15.29	15.29	15.37	15.35	15.31	15.30	15.30
SO_3	0.2	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
Fe_2O_3	0.86	1.21	1.21	1.23	1.12	1.14	1.13	1.2	1.12
WO_3	0	0.45	0.40	0.45	0.10	0.25	0.5	1.2	0.45
CeO_2	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00
氧化还原比	0.28	0.15	0.16	0.16	0.14	0.17	0.175	0.184	0.19
T_{LA}(%), 3.85mm	71	70.5	71.5	70.3	72.3	70.8	69.7	66.6	70
T_E(%), 3.85mm	43.5	43.9	43.5	44.9	45.5	43.7	42.4	38.2	42.3
$T_{UV.ISO}$(%), 3.85mm	18.5	11.6	12	11.3	14.7	13.3	12.6	11.4	8.0
$\lambda_d(D_{65})$, nm	502	553	555	557	541	537	545	537	550
$T_{\log\eta=2}$ (℃)	1436	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457	1457
$T_{\log\eta=3.5}$ (℃)	1101	1107	1107	1107	1107	1107	1107	1107	1107
T_{liq}(℃)	1040	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002

表2

	9	10	11	12	13	14
SiO_2	71.6	71.2	71.2	72.2	68.7	68.9
CaO	8.6	8.7	8.7	8.65	8.2	8.2
MgO	0.3	0.3	0.3	0.3	3.8	3.8
Al_2O_3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6	0.6
Na_2O+K_2O	15.5	15.7	15.7	15.6	15.13	14.9
Fe_2O_3	0.77	0.82	1.3	1.3	0.75	0.75
WO_3	0.95	1	0.35	0.3	0.5	0.6
CeO_2	1	1	0.42	0.4	1.9	1.9
氧化还原比	0.22	0.24	0.14	0.13	0.22	0.22
T_{LA}(%), 3.85mm	74.5	71.7	71.9	71.2	72.8	72.3
T_E(%), 3.85mm	47.8	43.5	46.5	45.5	47.8	46.9
$T_{UV.ISO}$(%), 3.85mm	10	9.5	9.1	8.6	7.4	6.9
$\lambda_d(D_{65})$, nm	542	529	554	556	537	522

表3

	15	16	17	18
SiO_2	71	71	71	71
CaO+MgO	8.7	8.7	8.7	8.7
Al_2O_3	0.9	0.9	0.9	0.9
Na_2O+K_2O	15.6	15.6	15.6	15.6
Fe_2O_3	1.2	1.2	1.32	1.3
WO_3	0.45	0.45	1	1
CeO_2	0	0	0.4	0.4
La_2O_3	1	3	0	0
氧化还原比	0.18	0.18	0.18	0.18
厚度 mm	3.35	3.47	3.48	3.58
T_{LA}(%), 3.85mm	71	71	71	71
T_E(%), 3.85mm	44	44.3	45.4	45.6
$T_{UV.ISO}$(%), 3.85mm	13.4	12.4	8.2	7.4
$\lambda_d(D_{65})$, nm	537	542	558	560

表4

	19	20	21	22	23
SiO_2	68.7	68.7	68.7	68.9	68.7
CaO	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
MgO	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
Al_2O_3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Na_2O+K_2O	15.13	15.13	15.13	14.9	15.13
Fe_2O_3	0.63	0.73	0.72	0.73	0.73
WO_3	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6
CeO_2	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
氧化还原比	0.18	0.22	0.24	0.22	0.27
T_{LA}(%), 3.85mm	75.9	72.8	70.6	72.3	70
T_E(%), 3.85mm	53.5	47.8	44.2	46.9	42.6
$T_{UV.ISO}$(%), 3.85mm	8	7.4	7	6.9	7
λ_d(D_{65}), nm	547	537	522	536	517

5

表5

	24	25	26	27	28
SiO_2	72.9	68.9	68.9	72	72
CaO	8.6	8.2	8.2	8.6	8.6
MgO	0	3.8	3.8	0	0
Al_2O_3	0.75	0.6	0.6	0.75	0.75
Na_2O+K_2O	15.36	14.9	14.9	15.5	15.5
Fe_2O_3	1.3	0.73	0.73	0.83	0.83
WO_3	0.4	0.6	0.6	0.4	0.4
CeO_2	0.42	1.9	1.9	1.55	1.55
氧化还原比	0.14	0.22	0.165	0.17	0.135
T_{LA}(%), 4.85mm	66.8	*	71.2	68.4	73.4
T_E(%), 4.85mm	39.0	*	46.4	38.5	47.1
$T_{UV.ISO}$(%), 4.85mm	5.9	*	4.8	6.5	6.3
T_{LA}(%), 3.85mm	71.8	72.3	75	72.5	76.8
T_E(%), 3.85mm	45.1	46.9	52.5	44.3	52.9
$T_{UV.ISO}$(%), 3.85mm	8.6	6.9	7	9.1	8.8
λ_d(D_{65}), nm	554	522	553	518	553
T_{LA}(%), 3.15mm	74.6	75.4	77.8	75.7	79.3
T_E(%), 3.15mm	50.4	52.1	57.6	49.2	57.7
$T_{UV.ISO}$(%), 3.15mm	11.5	9.3	9.4	11.7	11.3
T_{LA}(%), 2.85mm	76.1	76.8	79.1	77.1	80.4
T_E(%), 2.85mm	52.9	54.6	59.9	51.7	60.0
$T_{UV.ISO}$(%), 2.85mm	13.1	10.7	10.8	13.2	12.7

5

表6

	29	30
SiO_2	73.30	73.75
CaO	7.70	7.70
MgO	0	0
Al_2O_3	1.00	1.00
Na_2O+K_2O	15.10	15.10
Fe_2O_3	0.70	1.05
WO_3	0.40	0.40
CeO_2	1.80	1.00
氧化还原比	0.2	0.15
T_{IA}(%), 3.85mm	75.7	73.3
T_E(%), 3.85mm	49.8	47.8
$T_{UV.ISO}$(%), 3.85mm	8.5	8.5

在表6中，透射值是以模型为基础计算的。

表7

	31	32	33	34
SiO_2	72	72	72.2	72.2
CaO	8.6	8.6	8.6	8.6
MgO	0	0	0	0
Al_2O_3	0.75	0.75	0.9	0.9
Na_2O+K_2O	15.5	15.5	15.55	15.55
Fe_2O_3	0.83	0.83	1.1	1.1
WO_3	0.40	0.20	0.25	0.2
TiO_2	0	0.2	0.25	0.3
CeO_2	1.55	1.55	0.8	0.8
氧化还原比	0.135	*	*	*
T_{IA}(%), 3.85mm	73.4	73.4	70.4	71.2
T_E(%), 3.85mm	47.1	47.1	43.8	44.6
$T_{UV.ISO}$(%), 3.85mm	6.3	6.6	6.2	6.0

*：没有测量的值。

首先，这些结果表明这些玻璃组合物可使用传统技术熔融，而且能与通常生产平板玻璃的技术相适应。

而且，光学性能是满意的，特别是，UV 透射 $T_{UV.ISO}$ 低于 15%，甚至低于 13%，这意味着保护了用于装饰旅客车厢的织物和旅客的皮肤。