

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817271.2

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1300025C

[22] 申请日 2003.7.16 [21] 申请号 03817271.2

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 19 [33] US [31] 10/199,774

[86] 国际申请 PCT/US2003/022133 2003.7.16

[87] 国际公布 WO2004/009502 英 2004.1.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.19

[73] 专利权人 PPG 工业俄亥俄公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 L·J·舍勒斯塔克

D·G·史密斯

[56] 参考文献

US6030911A 2000.2.29

EP0864545A 1998.9.16

EP1270524A 2003.1.2

EP 0297404 A 1989.1.4

EP1002773A 2000.5.24

WO00/01633A 2000.1.13

EP1188725A 2002.3.20

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 3 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

蓝绿色玻璃

[57] 摘要

这里描述了一种蓝绿色玻璃组合物，其包括基体部分，例如传统的钠钙硅基体，以及主要着色剂。在一个实施例中，主要着色剂包含 0.7 到 0.9 重量百分比的总铁(Fe_2O_3)、0.2 到 0.3 重量百分比的 FeO 以及 0 到 5ppm 的 CoO 。该玻璃的特征在于在 490nm 到 495nm 范围内的主波长以及在 3% 到 11% 范围内的激发纯度。本发明的玻璃可以基本上不含 Se。

1. 一种蓝绿色玻璃组合物，包括：

基础部分，包括：

SiO_2 65 到 75 重量百分比，

Na_2O 10 到 20 重量百分比，

CaO 5 到 15 重量百分比，

MgO 0 到 5 重量百分比，

Al_2O_3 0 到 5 重量百分比，

K_2O 0 到 5 重量百分比，以及

主要着色剂，包括：

Fe_2O_3 (总铁) 0.7 到 0.9 重量百分比，

FeO 0.2 到 0.3 重量百分比，以及

CoO 1 到 5ppm，

TiO_2 0.1-2.0 重量百分比，

其中，该玻璃的特征在于在 490nm 到 495nm 范围内的主波长，在 7.5 % 到 10 % 范围内的激发纯度，和在 3.3mm 下大于 30% 的 ISOUV 值。

2. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，所述玻璃基本不含 Se。

3. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，总铁在 0.7 重量百分比到 0.85 重量百分比的范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，总铁在 0.73 重量百分比到 0.81 重量百分比的范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，FeO 在 0.21 重量百分比到 0.3 重量百分比的范围内。

6. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，FeO 在 0.23 重量百分比到 0.28 重量百分比的范围内。

7. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，所述主波长在 490nm 到 493nm 范围内。

8. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 还包含小于或等于 2ppm 的 Se。
9. 根据权利要求8所述的玻璃组合物, 其中 Se 含量小于或等于 1ppm。
10. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 还包含小于 200ppm 的 Cr_2O_3 。
11. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 还包含在 20ppm 到 100ppm 范围内的 Cr_2O_3 。
12. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 还包含在 20ppm 到 50ppm 范围内的 Cr_2O_3 。
13. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 还包含在 0.1 重量百分比到 1.5 重量百分比范围内的 TiO_2 。
14. 根据权利要求13所述的玻璃组合物, TiO_2 含量在 0.2 重量百分比到 1 重量百分比范围内。
15. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 还包含小于或等于 0.18 重量百分比的 SO_3 。
16. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 其中, 所述玻璃在 0.223 英寸的厚度下具有在 64% 到 69% 范围内的可见光透过率。
17. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 其中, 所述玻璃在 0.223 英寸的厚度下具有在 64% 到 68% 范围内的可见光透过率。
18. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 其中, 所述玻璃在 0.223 英寸的厚度下具有在 30% 到 40% 范围内的太阳能总透过率。
19. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 其中, 所述玻璃在 0.223 英寸的厚度下具有在 33% 到 37% 范围内的太阳能总透过率。
20. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 其中, 所述玻璃在 0.223 英寸的厚度下具有在 0.5 到 0.7 范围内的遮光系数。
21. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 其中, 所述玻璃在 0.223 英寸的厚度下具有在 0.57 到 0.6 范围内的遮光系数。
22. 根据权利要求1所述的玻璃组合物, 其中, 所述玻璃在 0.223

英寸的厚度下具有 18-25% 的紫外透过率值。

23. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，所述玻璃在 0.223 英寸的厚度下具有在 19% 到 21% 范围内的紫外透过率值。

24. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，所述玻璃具有在 0.2 到 0.4 范围内的氧化还原比。

25. 根据权利要求 1 所述的玻璃组合物，其中，所述玻璃具有在 0.29 到 0.37 范围内的氧化还原比。

26. 根据权利要求 14 所述的玻璃组合物，其中，所述玻璃具有第一面和第二面，并且所述第二面具有嵌入在其中的锡或锡的氧化物。

27. 一种由权利要求 14 的组合物制成的浮法玻璃。

28. 一种蓝绿色玻璃组合物，包括：

基础部分，包括：

SiO₂ 65 到 75 重量百分比，

Na₂O 10 到 20 重量百分比，

CaO 5 到 15 重量百分比，

MgO 0 到 5 重量百分比，

Al₂O₃ 0 到 5 重量百分比，

K₂O 0 到 5 重量百分比，以及

着色剂部分，包括：

Fe₂O₃ (总铁) 0.7 到 0.9 重量百分比，

FeO 0.2 到 0.3 重量百分比，以及

CoO 0 到 5ppm，

TiO₂ 0-2.0 重量百分比，

其中所述玻璃的特征在于在 490nm 到 495nm 范围内的主波长，在 3% 到 11% 范围内的激发纯度，和在 3.3mm 下大于 25% 的 ISOUV 值。

蓝绿色玻璃

本发明的背景

本发明的领域

本发明一般地涉及着色或有色玻璃，更具体地，涉及适用于建筑和汽车玻璃应用的蓝绿色钠钙硅玻璃。

技术考虑

提供各种颜色的玻璃组合物已经是已知的。例如，美国专利 5,214,008、5,830,812 和 2001/0025004 以及 EP0952123、EP0965570 公开了绿色或灰绿色有色玻璃。EP1031543A1 以及美国专利 2,956,892、5,688,727 和 4,525,462 公开了蓝色有色玻璃。美国专利 2,755,212 和 5,817,587 以及 WO 01/49622 公开了蓝绿色有色玻璃。这些已知的玻璃组合物可用于建筑玻璃，例如窗、隔热玻璃单元等，并且可用于汽车玻璃，例如汽车透明件，如挡风玻璃、侧灯、后灯、玻璃天窗、天窗、隐私玻璃等。

为了获得特殊应用的期望颜色，这些已知的玻璃组合物含有各种着色材料。在一般的蓝色或绿色有色玻璃组合物组成中，主要的着色剂是铁，其通常以三价铁 (Fe_2O_3) 和二价铁 (FeO) 两种形式存在。其他常见的着色剂包括钴、硒、镍、铬、锰和钛。

在生产传统有色玻璃时，例如传统蓝色、绿色或蓝绿色玻璃时，铁和其他着色剂的相对量必须精密监控并且控制在特定的操作范围内，以使玻璃具有期望的最终颜色和用于特殊应用的光谱性能。在该操作范围之外改变着色剂会对玻璃的最终颜色、玻璃的光透过特性以及玻璃组合物的熔化特性产生不利影响。例如，增加某种玻璃组合物中存在的铁的量会增加熔化玻璃配料材料的难度，尤其是在连续玻璃熔炉中熔化的难度，并且还会降低玻璃的可见光透射率。

此外，这些已知有色玻璃组合物中的一些含有硒作为一种主要的着色剂。但是，与硒相关的问题是在传统玻璃制造所用的温度下是高度挥发的。硒在其被组合到玻璃中之前就会快速挥发，因此会影响最终的玻璃颜色。硒挥发还会导致其他生产问题，例如不能接受的炉排放、颜色条纹和较差的颜色控制。

提供具有期望美学和透过率特性的蓝绿色有色玻璃将是有利的，这种玻璃适用于建筑玻璃和/或汽车玻璃，同时至少克服了已知有色玻璃组合物的一些缺点。

发明内容

本发明提供了蓝绿色有色玻璃组合物，其可以基本上不含硒，但是在使得该玻璃可用于建筑和汽车透明件的范围内仍具有美学上令人愉悦的蓝绿色和光（可见光）透过率。基本上不含硒减少了以前的有色玻璃组合物所遇到的挥发、条纹和排放问题。此外，该玻璃中铁的量比许多现有的蓝色或绿色玻璃组合物的低，使得与这些已知玻璃组合物相比本发明的玻璃有改进的熔化特性。在一个实施例中，本发明的玻璃可以具有典型的钠钙硅玻璃基础部分，如传统浮法玻璃或平板玻璃的，以及提供美学上令人愉悦的蓝绿色的主要着色剂。在一个实施例中，主要的着色剂包括 0.7 到 0.9 重量百分比的总铁（在下面描述时表示为 Fe_2O_3 ）、0 到 5ppm 的 CoO 以及 0.2 到 0.3 重量百分比的 FeO 。所述主要的着色剂使玻璃在 2 毫米（mm）（0.07 英寸）到 6mm（0.223 英寸）的厚度范围中，具有在 490 纳米（nm）到 495nm 范围内的主波长，和在 3% 到 11% 范围内的激发纯度。主要着色剂还提供一些阳光控制性能。该组合物基本不含硒。

在另一个实施例中，主要着色剂包括 0.7 到 0.85 重量百分比的总铁（ Fe_2O_3 ）、0 到 5ppm 的 CoO 以及 0.2 到 0.3 重量百分比的 FeO 。主要的着色剂使玻璃在 3mm（0.118 英寸）到 6mm（0.223 英寸）的厚度范围中，具有在 490nm 到 493nm 范围内的主波长，和在 7% 到 10% 范围内的激发纯度。

在另一个实施例中，主要着色剂包括 0.7 到 0.9 重量百分比的总铁 (Fe_2O_3)、0 到 5ppm 的 CoO 、0 到 200 百万分比 (ppm) 的 Cr_2O_3 、0 到 1 重量百分比的 TiO_2 和 0.2 到 0.3 重量百分比的 FeO 。主要的着色剂使玻璃在 3mm 到 6mm 的厚度范围中，具有在 490nm 到 495nm 范围内的主波长，和在 7% 到 10% 范围内的激发纯度，以及在 3.3mm (0.129 英寸) 下的大于或等于 25% 的 ISOUV 值。

优选实施例的描述

除非特别指出，否则在说明书和权利要求中使用的表示尺寸、物理特性、成分量、反应条件等的所有数字都应该被理解成在所有情况下都可以用术语“约”修饰。因此，除非相反地指出，否则在下面的说明书和权利要求中给出的数值可以根据寻求通过本发明获得的期望性能而改变。最起码，不是企图用来限制对权利要求范围适用等同原则，每一个数值参数至少应该根据所公开的重要数字的数量并通过普通的舍入技术来解释。此外，这里公开的所有范围都应该被理解成包括包含于其中的任何和所有子范围。例如，所陈述的“1 到 10”的范围应该认为包括在最小值 1 与最大值 10 之间（并包括这两个值）的任何和所有子范围；即，从起始于 1 或更大的最小值而终止于 10 或更小的最大值的所有子范围，例如 5.5 到 10。此外，所谈到的任何“这里被包含在内”应该被理解成将其整体包含在内。除非特别规定，否则在谈到量时，是基于最终玻璃组合物总重量的“重量百分比”。这里公开的玻璃组合物中“总铁”含量根据标准分析实践以 Fe_2O_3 表示，而与实际存在的形式无关。同样，在亚铁态的铁的量被表示为 FeO ，尽管实际上它在玻璃中可能不以 FeO 存在。术语“总铁”是指以 Fe_2O_3 表示的总铁，而术语“ FeO ”是指以 FeO 表示的亚铁态的铁。术语“氧化还原比”是指亚铁态（表示为 FeO ）的铁的量除以总铁（表示为 Fe_2O_3 ）的量。在这里使用时，硒以元素 Se 表示，而钴以 CoO 表示。铬和钛分别表示为 Cr_2O_3 和 TiO_2 。在这里使用时，术语“阳光控制”和“阳光控制性能”是指影响玻璃阳光性能性质的特性或性质，例如玻璃的可见性、红外 (IR) 和/或紫外 (UV)

透过率和/或反射率。在描述本发明的玻璃时，术语“蓝绿色玻璃”或“蓝绿着色”指在 2mm 到 6mm 的厚度范围内具有 490 纳米 (nm) 到 495nm 范围内的主波长的玻璃，并且还可能表征为蓝色、绿色或绿光蓝 (greenish blue)。

本发明提供了具有期望美感的蓝绿色有色玻璃组合物，其具有美学和透射特性，使得玻璃对于建筑和汽车应用来说尤其理想。与现有技术的许多有色玻璃组合物不同，该玻璃可以基本上不含硒。“基本上不含硒”是指没有向玻璃组合物中有意添加 Se。但是，由于污染或其他来源，例如碎玻璃，可以存在痕量的 Se。“痕量的 Se”是指在 0ppm 到 3ppm 的 Se 范围内，例如小于或等于 3ppm 的 Se，例如小于或等于 2ppm 的 Se，例如小于或等于 1ppm 的 Se，例如小于或等于 0.5ppm 的 Se，例如小于或等于 0.1ppm 的 Se，例如小于或等于 0.01ppm 的 Se。或者，在一个实施例中，可以添加很少量的硒，例如小于或等于 4ppm，例如小于或等于 3ppm，例如在 0ppm 到 3ppm 范围内的硒。此外，玻璃组合物中存在的总铁使玻璃具有期望的熔化特性，使其尤其适合在传统的连续玻璃熔化炉中使用。

一般地，本发明的蓝绿色有色玻璃组合物具有基础部分和主要着色剂。“基础部分”是指没有主要着色剂的玻璃的主要成分。“主要着色剂”是指故意添加的用于使玻璃具有期望主波长范围内的颜色的材料。虽然本发明可以用任何类型的传统玻璃来实施，但是将相对于传统的钠钙硅玻璃组合物来描述本发明的一般原理。包含本发明特征的示例性钠钙硅型玻璃具有特征如下的基础部分（所有值都是基于玻璃组合物总重量的重量百分比）：

SiO₂ 65 到 75

Na₂O 10 到 20

CaO 5 到 15

MgO 0 到 5

Al₂O₃ 0 到 5

K₂O 0 到 5

如本领域技术人员将了解的， SiO_2 是玻璃的主要成分。 Na_2O 和 K_2O 影响玻璃的熔化特性。 MgO 和 CaO 影响玻璃耐久性，并影响在形成期间玻璃的脱玻温度和粘度。 Al_2O_3 也影响玻璃耐久性。

在本发明的实施中，包括铁、钴、铬和/或钛中一种或多种的主要着色剂可以以下面限定的具体水平被添加到或存在于基础部分中，以使玻璃具有期望的蓝绿色。玻璃的这种独特的美学上令人愉悦的蓝绿色使玻璃可用于建筑和汽车应用。在另一个实施例中，Se可以被添加到或存在于玻璃中。

如本领域技术人员将了解的，物体的颜色，尤其是玻璃的颜色，可能是非常主观的。所观察到的颜色会取决于光照条件和观察者的喜好。为了定量地评价颜色，已经开发了几种颜色系统。由国际照明协会(CIE)采用的规定颜色的一种这样的系统使用主波长(DW)和激发纯度(Pe)。对于给定的颜色，这两个规范的数值可以通过从该颜色的所谓三色值X、Y和Z计算颜色坐标x和y来确定。然后，将颜色坐标绘制在1931 CIE色品图中，并且与在这里通过引用而包含在本文内的CIE公开物 No. 15.2中确定的CIE标准照明体C的坐标进行数值比较。这种比较提供了在图中的颜色空间位置，以确定玻璃颜色的激发纯度和主波长。

在另一种颜色次序(order)系统中，颜色按色彩(hue)和亮度规定。该系统通常被称为CIELAB颜色系统。色彩区分例如红、黄、绿和蓝的颜色。亮度，或值，区分明或暗的程度。从三色值(X, Y, Z)计算出这些特性的数值，它们被标识为 L^* 、 a^* 和 b^* 。 L^* 指颜色的亮或暗，并表示颜色所在的亮度面。 a^* 指颜色在红(+ a^*)绿(- a^*)轴上的位置。 b^* 指在黄(+ b^*)蓝(- b^*)轴上的颜色位置。当CIELAB系统的矩形坐标被转换成柱面极坐标时，所得到的颜色系统就是所知的以亮度(L^*)、色彩角(H°)和色度(C^*)规定颜色的CIELCH颜色系统。与在CIELAB系统中一样， L^* 指颜色的亮或暗。色度，或饱和度或强度，区分颜色强度或清晰度(即鲜明与黯淡)，并且是从颜色空间中心到所测得颜色的向量距离。颜色的色度越低，即，其强度越小，颜色就越靠近所谓的中和色。关于CIELAB系统， $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ 。色彩角区分例如红、黄、

绿和蓝的颜色，并且是对从 a^* 、 b^* 坐标延伸通过 CIELCH 色彩空间中心的向量的角的度量，所述角从红 ($+a^*$) 轴逆时针测量。

应该理解，颜色可以用任意这些颜色系统来表征，并且本领域的技术人员可以从所看到的玻璃或复合物透明度，来计算等同的 DW 和 Pe 值； L^* 、 a^* 、 b^* 值；以及 L^* 、 C^* 、 H° 值。在美国专利 No. 5,792,559 中给出了对颜色计算的详细讨论，这里通过引用将该专利包含在本文内。

关于这里所给出的值，在 380 到 770 纳米的波长范围内，用 2° 观察器使用 C. I. E. 标准照明体 “A” 来测量光透过率 (L_{ta})。玻璃颜色的主波长和激发纯度，按照在 ASTM E308-90 中建立的程序，用 2° 观察器使用 C. I. E. 标准照明体 “C” 来测量。在 300 到 2000 纳米的波长范围内测量太阳能总透过率 (TSET)，透过率数据使用帕里·蒙气团 (Parry Moon air mass) 2.0 直接日射辐照数据来计算，并使用梯形法则来积分，这是本领域中公知的。紫外透过率 (ISOUV) 基于 ISO 9050:1990 (E) 标准，Section 2.5 (ISOUV)，并且在 280nm 到 380nm 的波长范围内测量。

在本发明的一个实施例中，主要着色剂使玻璃在 2mm 到 6mm 范围内的厚度下的主波长在 490nm 到 495nm 范围（例如 490nm 到 493nm）中。该玻璃可以具有 3% 到 11% 范围内的激发纯度，例如 7% 到 10%，例如 7.5% 到 10%。主要着色剂还可以使玻璃具有阳光控制性能，例如 IR 和/或 UV 辐射吸收特性。

在一个实施例中，主要着色剂包括铁和钴。在该实施例中，总铁 (Fe_2O_3) 可以以 0.7wt% 到 0.9wt% 的量存在，例如 0.7wt% 到 0.85wt%，例如 0.73wt% 到 0.81wt% 的量。二价铁可以以 0.15wt% 到 0.35wt% 的量存在，例如 0.2wt% 到 0.3wt%，例如 0.21wt% 到 0.3wt%，例如 0.21wt% 到 0.29wt%，例如 0.23wt% 到 0.28wt% 的量。铁，一般以铁氧化物的形式，使玻璃具有一种或多种功能。例如，三价铁氧化物很很强的紫外辐射吸收剂，并且在玻璃中起到黄色着色剂的作用。二价铁氧化物是很强的红外辐射吸收剂，并且起到蓝色着色剂的作用。二价铁氧化物和三价铁氧化物（存在或不存在其他主要着色剂）的量可以调节，

以使玻璃在 2mm 到 6mm 的厚度范围内具有希望的在 490nm 到 495nm 范围（例如在 490nm 到 493nm）上的主波长。

氧化钴（CoO）起到蓝色着色剂的作用，并且不会显示出任何明显的红外或紫外辐射吸收性能。铁之间，即三价铁和二价铁氧化物之间，或者铁与任何其他着色剂（如果存在的话）之间的适当平衡，对于获得期望的蓝绿色有色玻璃是很重要的。

在本发明的另一个实施例中，主要着色剂可以包括 0.7wt % 到 0.9wt % 的总铁（Fe₂O₃），0.2wt % 到 0.3wt % 的 FeO，0ppm 到 5ppm 的 CoO，0ppm 到 200ppm 的 Cr₂O₃，以及 0wt % 到 2wt % 的 TiO₂。在一个实施例中，总铁可以在 0.7wt % 到 0.85wt % 范围内，例如 0.73wt % 到 0.81wt %。在一个实施例中，FeO 可以在 0.21wt % 到 0.29wt % 范围内，例如 0.23wt % 到 0.28wt %。在一个实施例中，CoO 可以小于或等于 4ppm，例如在 1 至 4ppm 的范围内，例如小于或等于 3ppm，例如小于或等于 2ppm，例如小于或等于 1ppm，例如小于或等于 0.5ppm，例如小于或等于 0.2ppm，例如小于或等于 0.05ppm，例如在 0ppm 到 1ppm 的范围内。在另一个实施例中，Cr₂O₃ 可以在 20ppm 到 200ppm 的范围内，例如 20ppm 到 100ppm，例如 20ppm 到 50ppm。在另一个实施例中，Cr₂O₃ 可以在 0ppm 到 20ppm 的范围内，例如 2ppm 到 15ppm，例如 3ppm 到 10ppm，例如 4ppm 到 8ppm。在另一个实施例中，TiO₂ 可以在 0.1 到 1.5 重量百分比的范围内，例如 0.2 到 1 重量百分比。

着色剂的特殊组合可以使本发明的蓝绿色玻璃具有期望的光谱（例如阳光控制）性能以及美学上令人愉悦的蓝绿色。为了用于建筑透明件和不可见汽车透明件（所谓的“隐私玻璃”），在一个实施例中，本发明的玻璃在 2mm 到 6mm 的厚度下具有小于或等于 70% 的可见光透过率（L_{ta}），例如在 64% 到 70% 的范围内，例如 64% 到 69%，例如 64% 到 68%。在另一个实施例中，在 2mm 到 6mm 的厚度下，玻璃可以具有小于或等于 60% 的 L_{ta}，例如小于或等于 50%，例如小于或等于 45%，例如小于或等于 40%。在另一个实施例中，玻璃在 2mm 到 6mm 的厚度下可以具有 35% 到 45% 范围内的 L_{ta}。对于汽车可见玻璃或其他更高透过

率的应用,玻璃在 2mm 到 6mm 的厚度下可以具有大于或等于 70% 的 L_{ta} 。

此外,本发明的玻璃在 2mm 到 6mm 的厚度下可以具有在 30% 到 50% 范围内的太阳能总透过率 (TSET)。在一个实施例中,玻璃在 2mm 到 6mm 的厚度下可以具有 40% 到 55% 范围内的 TSET,例如在 45% 到 50% 的范围内,例如在 48% 到 49% 的范围内。在另一个实施例中,在 2mm 到 6mm 的厚度下 TSET 可以具有 30% 到 40% 的范围内,例如在 31% 到 35% 的范围内,或者在 33% 到 37% 的范围内。

本发明的玻璃可以具有对于建筑应用很有吸引力的 ISOUV 值。在一个实施例中,玻璃在 3.3mm 的厚度下可以具有大于 25% 的 ISOUV 值,例如大于或等于 27%,例如大于或等于 30%,例如在 3.3mm 的厚度下在大于 25% 到 31% 的范围内。在另一个实施例中,玻璃在 6mm 的厚度下可以具有 15% 到 25% 范围内的 ISOUV 值,例如在 17% 到 21% 的范围内。

在一个实施例中,玻璃在 2mm 到 6mm 的厚度范围下可以具有在 0.3 到 0.8 范围内的遮光系数,例如 0.5 到 0.7,例如 0.5 到 0.6。

在一个实施例中,玻璃可以具有在 0.2 到 0.4 范围内的氧化还原比,例如在 0.25 到 0.35 范围内,例如在 0.29 到 0.37 范围内。

为了避免形成硫化镍石,本发明的玻璃组合物的一个实施例可以基本上不含镍;即,虽然不能总是避免由于污染而存在痕量镍的可能性,但是没有向玻璃中故意添加镍或镍化合物。本发明的其他实施例可以包含镍。

应该理解,这里公开的玻璃组合物可以包含少量的其他材料,例如熔化和澄清 (refining) 助剂、附带材料、痕量材料、杂质和不是故意添加用来改变或影响玻璃颜色的类似材料。还应该理解,在玻璃中可以包含少量的额外成分以提供期望的颜色特性和/或改进玻璃的阳光性能。这种材料,如果存在,应该优选不将玻璃主波长改变到期望主波长范围之外多于约 2nm,以便如这里所描述地获得本发明的蓝绿色玻璃。

本发明的玻璃可以是任意厚度。用于典型建筑应用的玻璃一般地会比用于典型汽车应用的玻璃厚。在一个实施例中,玻璃可以具有 1mm 到

20mm 范围内的厚度，例如约 1mm 到 10mm，例如 2mm 到 6mm，例如 3mm 到 5mm。

本发明的玻璃组合物可以在连续的大规模的商业玻璃熔化操作中，由本领域中技术人员公知的熔化和澄清配料制得。熔化操作可以是，例如，传统的架空烧制（overhead fired）连续熔化操作或者多步骤熔化操作，还可以指出很多。玻璃组合物可以通过浮法工艺而被形成为具有不同厚度的平板玻璃，在该工艺中，以本领域中公知的方式，熔融玻璃被支撑于熔融金属池上，同时呈现带形并被冷却，所述熔融金属通常为锡。

根据熔化操作的类型，可以向钠钙硅玻璃的配料中添加硫作为熔化和澄清助剂。在一个实施例中，本发明的玻璃可以包含小于或等于约 0.5wt % 的 SO_3 ，例如小于或等于 0.3wt %，例如小于或等于 0.2wt %，例如小于或等于 0.18wt %，例如在大于 0wt % 到 0.18% 的范围内。在包括铁和硫的玻璃组合物中，提供还原条件可以形成降低光透过率的琥珀着色，如在授予 Pecoraro 等人的美国专利 No. 4,792,536 中讨论的。增加 FeO 的含量能使玻璃在电磁谱红外区域中的吸收增加，并使 TSET 减小。

应该理解，在如上讨论的浮法工艺中在熔融锡上形成玻璃的结果是，可测量含量的氧化锡可能迁移到玻璃的表面在接触熔融锡的一侧的部分中，例如，变得嵌入到玻璃中。典型地，一片浮法玻璃在于锡接触的玻璃表面下方第一个 25 微米处的 SnO_2 浓度在约 0.05 到 2wt % 的范围内。 SnO_2 的典型背景水平可以高达百万分之 30（ppm）。认为在由熔融锡支撑的玻璃表面约第一个 10 埃处的高的锡浓度，可以轻微地增加该玻璃表面的反射率；但是，对玻璃性能的总影响是最小的。

说明本发明的是下面的实例，这些实例不应该被认为是将本发明限制于它们的细节。

实例

下面的实例描述了体现本发明原理的玻璃组合物。在该部分中的信

息基于实验室熔体。除非特别指出，否则在下面的表中公开的光学和光谱性能基于 0.223 英寸（6mm）的基准厚度。

下面是对在下面实例中使用的实验熔体的基础部分的典型表示（所有数字的单位都是克）：

沙子	2029.73
苏打粉	663.72
白云石	361.29
石灰石	304.46
盐饼	14.208
红铁粉	按需
煤	按需

如所需的向每一种熔体中添加煤来控制氧化还原比。如本领域中的技术人员将理解的，对于更大或更小尺寸的熔体，这些成分的总量可以改变，但是它们的相对比例（例如，相对重量百分比）应该大致相同。主要着色剂（如下面更详细描述）被添加到或存在于基础部分中，以影响玻璃的颜色和/或阳光性能性质。

表 1 示出了用于两个示例玻璃样品（样品 31 和 32）的配料。所有的值都以克为单位。实验熔体使用下面的一般程序来制备。称出玻璃配料并将它们混合。将所有或一部分配料放到坩锅中，例如 6 英寸（15cm）直径的铂坩锅中，并将该坩锅放到 2450° F（1342℃）的电炉中。在加热 30 分钟后，炉温增加到 2500° F（1370℃）。再过 30 分钟后，炉温增加到 2550° F（1397℃），并且可选地，添加额外的配料以填满坩锅。在 2550° F（1397℃）下加热又一个 30 分钟后，炉温增加到 2650° F（1453℃），并且在该温度下保持 30 分钟。之后，将熔体从炉中移出，制玻璃块（fritting），干燥，送回 2650° F（1453℃）的电炉，并在该温度下加热 1 小时。之后，将熔体从炉中移出，再次制玻璃块，然后送回 2650° F（1453℃）的电炉，并在该温度下加热 2 小时。之后，将熔体从炉中移出，浇注，并在 1125° F（606℃）的温度下退火约 1 小时。将

所得到的玻璃双面抛光到最终的厚度，例如 0.223 英寸（6mm）。使用 RIGAKU 3370 X 射线荧光分光光度计来确定玻璃组合物的化学分析。使用 Perkin-Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR 分光光度计来确定玻璃的光谱特性。

表 2 示出了根据本发明形成的第一组玻璃样品（样品 1 至 4）的主要着色剂的组成。以传统的方式从玻璃的光谱数据估计出氧化还原比。例如，光谱 FeO 被定义为等于 $\log(R_f/T_{1000})/\alpha \cdot d$ ，其中， R_f 等于反射因子（定义为 100 减去表面反射百分比）， T_{1000} 等于在 1000nm 下的透过率， α 等于光照吸收系数（对于 FeO 来说，在 1000nm 下是 21.5）， d 等于玻璃的英寸厚度。总铁（作为 Fe_2O_3 ）通过 X 射线荧光来确定。然后，用光谱 FeO 除以总铁（作为 Fe_2O_3 ）来计算氧化还原比。

表 3 示出了表 2 的玻璃组合物的阳光性能数据。计算了 0.129 英寸（3mm）厚的玻璃的 ISOV 值。其他的数据基于 0.223 英寸（6mm）的厚度。在表 3 中列出的光学特性和值，Lta 和 TSET 除外，使用可从劳伦斯伯克利（Lawrence Berkeley）国家实验室购得的 WINDOWS（4.0-4.1 版本）软件来确定。 $T_{\text{可见}}$ 指用 WINDOWS 确定的可见光总透过率， T_{UV} 指用 WINDOWS 确定的紫外光透过率， $T_{\text{红外}}$ 指用 WINDOWS 确定的红外光透过率。

在样品 1 至 4 中的玻璃组合物都含有约 2.5ppm 的 Se，以及较高量的总铁。此外，没有故意添加 Cr_2O_3 或 TiO_2 。认为玻璃中存在的 Cr_2O_3 和 TiO_2 来自偶存材料，而不是故意添加到玻璃组合物中的。主要由于高的铁含量，由这些组合物形成的玻璃具有小于 40% 的 $T_{\text{可见}}$ 和小于 38% 的 Lta。玻璃的蓝绿色以及这些阳光性能特性，使玻璃对于建筑应用特别有用，例如用于沿着或邻近海岸线的建筑的建筑窗。

表 4 示出了根据本发明制得的额外玻璃组合物（样品 5 至 32）的主要着色剂部分的组成。符号“NIA”指“没有故意添加”的成分。在表 5 中示出了样品 5 至 32 的阳光性能数据。

在样品 5 至 32 中，没有故意添加 Se，并且总铁比上述样品 1 至 4 中的相对少。因此，样品 5 至 32 具有一般大于 60% 的 $T_{\text{可见}}$ 值，和大于约 58% 的 Lta 值。同样，认为 Cr_2O_3 和 TiO_2 来自偶存材料，而不是故意

添加到玻璃组合物中的。如在表 4 和表 5 中图示的, 具有较高氧化还原比的样品倾向于具有更低的主波长, 并且具有较低氧化还原比的样品倾向于具有更高的主波长。例如, 样品 8(氧化还原比 0.503)具有 488.64nm 的主波长, 而样品 25(氧化还原比 0.278)具有 495.0nm 的主波长。此外, 观察到样品 32 具有特别合意的蓝绿色。

表 1

样品	沙子	苏打粉	白云石	石灰石	盐饼	煤	红铁粉	总重量
31	2029.73	663.72	361.29	304.46	14.208	1.52	21.900	3396.84
32	2029.73	663.72	361.29	304.46	14.208	1.73	21.900	3397.05

表 2

样品	总铁 (wt.%)	氧化还 原比	FeO (wt.%)	CoO (ppm)	Se (ppm)	Cr2O3 (ppm)	TiO2 (wt.%)	SO3 (wt.%)
1	1.464	0.251	0.367	48	2.5	8	0.020	0.176
2	1.458	0.329	0.480	47	2.5	6	0.021	0.110
3	1.475	0.343	0.506	50	2.5	9	0.020	0.096
4	1.458	0.420	0.612	48	2.5	9	0.020	0.068

表 3

样品	Lta	TSET	T _{可见}	T _{紫外}	T _{红外}	遮光系数	ISOUV	主波长 (nm)	激发纯度 (%)	I*	a*	b*
1	37.62	19.09	39.58	5.34	5.48	0.46	10.74	491.82	12.79	69.86	-15.28	-2.75
2	33.62	16.18	35.90	6.35	2.69	0.43	12.07	489.30	18.25	67.39	-17.44	-6.43
3	32.82	15.76	35.18	6.85	2.27	0.43	12.70	488.63	19.82	66.91	-17.81	-7.64
4	29.94	14.26	32.49	7.73	1.24	0.42	13.82	487.45	24.16	64.97	-19.28	-10.45

表 4

样 品	总铁 (wt.%)	氧化还原 比	FeO (wt.%)	CoO (ppm)	Se (ppm)	Cr2O3 (ppm)	TiO2 (wt.%)	SO3 (wt.%)
5	0.764	0.310	0.237	NIA	NIA	6	0.019	0.106
6	0.760	0.382	0.290	NIA	NIA	6	0.018	0.077
7	0.747	0.347	0.259	NIA	NIA	7	0.016	0.087
8	0.762	0.503	0.383	NIA	NIA	8	0.016	0.047
9	0.881	0.290	0.255	NIA	NIA	8	0.016	0.137
10	0.867	0.325	0.282	NIA	NIA	6	0.017	0.104
11	0.879	0.332	0.292	NIA	NIA	6	0.018	0.095
12	0.874	0.373	0.326	NIA	NIA	8	0.017	0.081
13	0.775	0.357	0.277	NIA	NIA	6	0.016	0.111
14	0.773	0.318	0.246	NIA	NIA	6	0.016	0.138
15	0.773	0.344	0.266	NIA	NIA	7	0.016	0.122
16	0.778	0.350	0.272	NIA	NIA	6	0.017	0.121
17	0.764	0.318	0.243	0	NIA	5	0.017	0.129
18	0.762	0.325	0.248	2	NIA	8	0.016	0.120
19	0.764	0.315	0.241	4	NIA	7	0.017	0.130
20	0.765	0.301	0.230	5	NIA	7	0.017	0.147
21	0.768	0.321	0.247	NIA	NIA	6	0.016	0.144
22	0.762	0.281	0.214	NIA	NIA	6	0.015	0.183
23	0.765	0.288	0.220	NIA	NIA	5	0.014	0.179
24	0.762	0.294	0.224	NIA	NIA	4	0.015	0.171
25	0.767	0.278	0.213	NIA	NIA	6	0.015	0.179
26	0.761	0.315	0.240	NIA	NIA	5	0.015	0.152
27	0.744	0.322	0.240	NIA	NIA	5	0.016	0.176
28	0.746	0.322	0.240	NIA	NIA	6	0.014	0.147
29	0.748	0.329	0.246	NIA	NIA	5	0.016	0.138
30	0.773	0.356	0.275	NIA	NIA	6	0.016	0.125
31	0.772	0.297	0.229	NIA	NIA	5	0.015	0.202
32	0.772	0.336	0.259	NIA	NIA	4	0.016	0.158

表 5

样品	Lta	TSET	T _视	T _{紫外}	T _{紫外}	遮光系数	ISOV	主波长 (nm)	激发纯度 (%)	L*	a*	b*
5	66.45	36.47	68.60	25.50	13.51	0.59	30.46	492.20	7.89	86.81	-11.40	-1.87
6	63.21	32.91	65.77	27.04	9.17	0.56	31.82	490.31	10.72	85.55	-13.15	-4.00
7	65.06	34.83	67.38	25.88	11.47	0.58	30.78	491.40	9.00	86.27	-12.15	-2.67
8	58.37	28.81	61.52	30.02	4.88	0.53	34.38	488.64	15.17	83.57	-15.91	-7.17
9	63.33	33.75	65.47	19.57	11.86	0.57	25.33	494.08	7.54	85.21	-12.36	-0.64
10	61.93	32.16	64.26	20.67	9.75	0.56	26.35	492.66	8.91	84.67	-13.11	-1.74
11	61.33	31.58	63.70	20.79	9.11	0.55	26.44	492.37	9.32	84.40	-13.38	-2.03
12	59.40	29.83	61.99	21.68	7.16	0.54	27.26	491.22	10.98	83.59	-14.31	-3.30
13	63.75	33.73	66.13	24.08	10.76	0.57	29.17	491.45	9.38	85.65	-12.65	-2.74
14	65.67	35.94	67.80	22.82	13.64	0.59	28.04	492.96	7.63	86.40	-11.65	-1.35
15	64.44	34.50	66.73	23.27	11.78	0.58	28.29	492.01	8.71	85.92	-12.31	-2.18
16	63.93	33.95	66.26	23.45	11.09	0.57	28.47	491.72	9.06	85.70	-12.49	-2.46
17	66.22	36.15	68.36	24.41	13.16	0.60	29.42	492.54	7.75	86.69	-11.50	-1.64
18	65.21	35.48	67.41	24.56	12.52	0.59	29.59	491.76	8.41	86.25	-11.68	-2.27
19	65.08	35.87	67.25	24.43	13.16	0.59	29.44	491.52	8.38	86.16	-11.41	-2.41
20	65.05	36.41	67.15	23.78	14.15	0.60	28.89	491.61	8.10	86.09	-11.10	-2.27
21	65.87	35.70	68.02	23.65	12.58	0.59	28.68	492.65	7.75	86.51	-11.57	-1.57
22	68.18	38.58	70.06	23.11	16.17	0.62	28.20	494.55	6.06	87.43	-10.44	-0.30
23	67.74	38.08	69.69	23.32	15.76	0.61	28.42	494.05	6.45	87.27	-10.72	-0.58
24	67.48	37.75	69.45	23.27	15.27	0.61	28.31	493.81	6.61	87.16	-10.80	-0.73
25	68.05	38.66	69.92	22.32	16.68	0.62	27.45	495.00	5.90	87.35	-10.47	-0.07
26	66.37	36.47	68.46	23.42	13.79	0.60	28.43	492.98	7.40	86.72	-11.34	-1.30
27	66.41	36.36	68.51	23.27	13.42	0.60	28.21	492.85	7.47	86.74	-11.34	-1.39
28	66.26	36.14	68.38	23.28	13.13	0.59	28.21	492.75	7.57	86.68	-11.40	-1.47
29	65.88	35.72	68.04	23.46	12.61	0.59	28.36	492.40	7.93	86.54	-11.61	-1.76
30	63.78	33.47	66.13	23.19	10.10	0.57	28.16	491.66	9.16	85.64	-12.55	-2.53
31	66.71	36.86	68.69	21.69	14.22	0.60	26.98	494.19	6.59	86.78	-11.03	-0.52
32	64.98	34.69	67.17	22.71	11.38	0.58	27.94	492.49	8.09	86.11	-11.89	-1.72

本领域的普通技术人员将很容易理解，可以对本发明做出修改，而不会脱离在前面描述中公开的概念。因此，这里详细描述的具体实施例只是说明性的，而不是用于限制本发明的范围，本发明的范围将具有所附权利要求以及其所有等同的全部范围。