



(51) МПК

*C03C 4/02* (2006.01)*C03C 3/087* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004121987/03, 11.12.2002

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.12.2002(30) Конвенционный приоритет:  
19.12.2001 (пп.1-22) FR 01/16455

(43) Дата публикации заявки: 27.05.2005

(45) Опубликовано: 10.10.2007 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: EP 0820964 A, 28.01.1998. US 6313053  
B1, 06.11.2001. RU 2094402 C1, 27.10.1997. RU  
2136619 C2, 10.09.1999. US 5688727 A,  
18.11.1997.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
19.07.2004(86) Заявка РСТ:  
FR 02/04282 (11.12.2002)(87) Публикация РСТ:  
WO 03/053874 (03.07.2003)

Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег.№ 517

(72) Автор(ы):

ТЕССЕДР Лоран (FR),  
САШО Доминик (FR),  
ЖАНВУАН Пьер (FR)

(73) Патентообладатель(и):

СЭН-ГОБЭН ГЛАСС ФРАНС (FR)

RU 2 307 803 C2

RU 2 307 803 C2

## (54) КОМПОЗИЦИЯ СИНЕГО СТЕКЛА, ПРЕДНАЗНАЧЕННАЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОКОННЫХ СТЕКОЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции стекла кремнево-натриево-кальциевого типа, окрашенного в синий цвет, которая содержит красящие агенты, перечисленные ниже, в процентном содержании, варьирующем в следующих массовых пределах: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (общее железо) - от 0,2 до 0,51%, CoO - от 10 до 50 ч/млн; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - от 10 до 300 ч/млн, CuO - от 0 до 400 ч/млн. Стекло имеет окислительно-восстановительный коэффициент меньше или равный 0,35, доминирующую длину волны λ<sub>D</sub>, находящуюся в интервале от 485 до 489 нм,

чистоту возбуждения меньше 13% и селективность, по меньшей мере равную 1,1 при толщине, находящейся в интервале от 3 до 5 мм. Изобретение касается листового стекла, полученного на основе вышеупомянутой композиции, которое предназначено, в частности, для изготовления автомобильного стекла или строительного стекла. Техническая задача изобретения - получение стекла, пригодного для остекления автомобилей, обладающего светопропусканием, по меньшей мере 60%, и селективностью, по меньшей мере, равной 1,1. 3 н. и 19 з.п. ф-лы., 4 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**C03C 4/02** (2006.01)  
**C03C 3/087** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004121987/03, 11.12.2002**  
 (24) Effective date for property rights: **11.12.2002**  
 (30) Priority:  
**19.12.2001 (cl.1-22) FR 01/16455**  
 (43) Application published: **27.05.2005**  
 (45) Date of publication: **10.10.2007 Bull. 28**  
 (85) Commencement of national phase: **19.07.2004**  
 (86) PCT application:  
**FR 02/04282 (11.12.2002)**  
 (87) PCT publication:  
**WO 03/053874 (03.07.2003)**  
 Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,**  
**OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i**  
**Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg.№ 517**

(72) Inventor(s):  
**TESSEDR Loran (FR),**  
**SAShO Dominik (FR),**  
**ZhANVUAN P'er (FR)**  
 (73) Proprietor(s):  
**SEhN-GOBEhN GLASS FRANS (FR)**

(54) **BLUE GLASS COMPOSITION FOR MANUFACTURE OF WINDOW-PANES**

(57) Abstract:  
 FIELD: composition of silicon-sodium-calcium type blue glass.  
 SUBSTANCE: proposed composition contains dyeing agents at the following ratio of components, mass-%: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (common iron), from 0.2 to 0.51; CoO, from 10 to 50 ppm; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from 10 to 300 ppm; CuO, from 0 to 400 ppm. Oxidizing-reducing coefficient of glass is lesser than or

is equal to 0.35; predominant length of wave  $\lambda$  within 485 and 489 nm, excitation purity lesser than 13% and selectivity of at least 1.1 at thickness ranging from 3 to 5 mm. Proposed composition is used for manufacture of sheet glass for automobiles and structural glass. Light transmission of glass is 60%.

EFFECT: enhanced efficiency; improved quality.  
 22 cl, 4 tbl

RU 2 307 803 C2

RU 2 307 803 C2

Изобретение относится к композиции стекла кремниевое-натриево-кальциевого типа, окрашенного в синий цвет. Более конкретно, изобретение касается композиции синего стекла для изготовления листовых стекол флотацией на ванне с расплавленным металлом, таким как олово ("флотационный" способ), причем вышеупомянутые стекла предназначены, в частности, но не исключительно образом, для изготовления ветровых стекол и боковых стекол, расположенных в передней части автомобиля.

Автомобильные стекла подчинены очень строгим требованиям. Что касается оптических свойств, упомянутые требования определяют путем регламентации, например, когда это требование относится к светопропусканию ветрового стекла, или заботой о комфорте потребителя, в частности, когда это требование касается энергетического пропускания.

Помимо ограничений, связанных со светопропусканием и энергетическим пропусканием, стекла, расположенные в передней части автомобилей, должны также отвечать пожеланиям автоконструкторов в том, что касается цвета, в частности, доминирующей длины волны и чистоты.

Железо представляет собой красящий агент, который полностью удовлетворяет упомянутым требованиям. Присутствие железа в форме ионов двухвалентного железа  $Fe^{2+}$ , отличных от ионов трехвалентного железа  $Fe^{3+}$ , позволяет уменьшить прохождение инфракрасных лучей через стекло и, следовательно, понизить энергетическое пропускание. Кроме того, железо придает зеленую окраску, которая хорошо сочетается с цветом большинства автомобилей.

Тем не менее, сочетание кузова, окрашенного в синий цвет, и зеленого остекления кажется во многих случаях мало удовлетворительным с эстетической точки зрения. Поэтому конструкторам автомобилей требуются стекла, имеющие относительно нейтральный синий цвет, то есть имеющие не слишком малую длину волны и не слишком высокую чистоту, чтобы иметь значительное светопропускание и умеренное энергетическое пропускание.

Чтобы получить синюю окраску, можно просто добавить в композицию стекла оксид кобальта. Главное неудобство этого оксида заключается в том, что он приводит к уменьшению светопропускания стекла, при этом прохождение инфракрасных лучей через стекло изменяется очень слабо.

Другой способ окраски стекла в синий цвет заключается в использовании железа в качестве единственного красящего агента, однако, при условии поддержания окислительно-восстановительного коэффициента (содержание ионов двухвалентного железа  $FeO$ /общее содержание ионов двухвалентного железа и ионов трехвалентного железа  $Fe_2O_3$ ) на относительно высоком уровне, порядка 50%. Столь высокий окислительно-восстановительный коэффициент создает проблемы на уровне осуществления способа, так как варка стекла становится более трудной, что увеличивает опасность появления в стекле включений не полностью расплавленного материала, такого как диоксид кремния. Кроме того, в столь же восстановительных условиях железо способно взаимодействовать с сульфатом, используемым для очистки стекла в ванне, с образованием сульфида железа, который придает стеклу желто-коричневую окраску.

Стекла, окрашенные в синий цвет, могут быть также получены путем сочетания нескольких красящих агентов.

В европейской заявке EP-A-0820964, смесь, включающую железо (от 0,4 до 1,1%) в сочетании с оксидом кобальта (от 10 до 75 ч/млн), используют для получения синего стекла, имеющего доминирующую длину волны, находящуюся в интервале от 480 до 490 нм, и чистоту возбуждения по меньшей мере 6%. Доля железа в двухвалентном состоянии находится в интервале от 20 до 40%. Красящее действие, связанное, главным образом, с присутствием в стекле оксида кобальта, выражается в очень устойчивой синей окраске.

В европейской заявке EP-A-0814064 предложено комбинировать железо (от 0,53 до 1,1%), оксид кобальта (от 5 до 40 ч/млн) и, в известных случаях, оксид хрома (до 100 ч/млн), чтобы получить синие стекла, имеющие доминирующую длину волны, варьирующую от 485 до 491 нм, и чистоту, варьирующую от 3 до 18%. Окислительно-восстановительный

коэффициент находится в диапазоне от 0,25 до 0,35.

В европейской заявке EP-A-1023245 используют, как в предыдущем случае железо (от 0,4 до 1,0%), оксид кобальта (от 4 до 40 ч/млн) и, в известных случаях, оксид хрома (до 100 ч/млн), чтобы получить стекло, имеющее доминирующую длину волны,

5 варьирующую от 485 до 489 нм, и чистоту возбуждения, варьирующую от 3 до 18%.

Изготовление данного стекла осуществляют при окислительно-восстановительном коэффициенте, находящемся в диапазоне от 0,35 до 0,6, значение которого не является величиной, обычной для "флотационного" способа. Таким образом, в данном случае необходимо использовать специфические средства нагрева для того, чтобы расплавить

10 состав, как уже указывалось ранее. Это выражается также в увеличении стоимости производимого стекла.

Быстрый ответ на спрос рынка является постоянной заботой производителей стекла вообще и, более конкретно, цветных стекол для автомобилей, где цветовая гамма является относительно широкой. Способы получения синих стекол, упоминавшиеся выше,

15 оперируют с общим содержанием железа, по меньшей мере равным 0,4% и/или в условиях относительно высокого окислительно-восстановительного коэффициента. Чаще всего они функционируют с данным составом стекла, и не рекомендуется изменять природу или содержание компонентов, входящих в состав стеклующейся смеси. В самом деле, любое изменение состава стекла в печи требует переходного периода, в течение которого

20 производимое стекло не обладает ожидаемыми оптическими характеристиками и окраской. Упомянутый переходный период тем больше, чем выше содержание красящих агентов. В то же время, ограничение содержания железа, в частности двухвалентного железа, дает дополнительное преимущество, так как потребность в энергии для того, чтобы расплавить состав стекла, становится меньше, что вносит свой вклад в уменьшение стоимости стекла.

25 Целью настоящего изобретения является разработка композиции стекла кремниевонариево-кальциевого типа, позволяющей получать стекло, окрашенное в синий цвет, которая устраняет вышеупомянутые неудобства. Более конкретно, целью настоящего изобретения является создание композиции, пригодной для использования в условиях "флотационного" способа, для того, чтобы получить стекло, имеющее синюю окраску и

30 обладающее спектральными свойствами, совместимыми с использованием в качестве автомобильного стекла или строительного стекла, при этом вышеупомянутая композиция имеет пониженное содержание красящих агентов, в частности железа. Низкое содержание железа в композиции согласно изобретению дает возможность изготавливать стекло на "флотационной" установке, приспособленной для производства "бесцветного" стекла,

35 содержание железа в котором не превышает обычно 0,6%. Этот тип установки оказался особенно выгодным экономически по причинам, разъясненным выше.

Более того, изобретение позволяет получать синее стекло, пригодное для изготовления автомобильного стекла, которое при толщине, варьирующей от 3 до 5 мм, обладает светопропусканием  $TL_D$ , по меньшей мере равным 60%, и селективностью, по меньшей

40 мере равной 1,1.

Указанные цели достигнуты согласно настоящему изобретению при помощи композиции синего стекла кремниевонариево-кальциевого типа, которая содержит красящие агенты, перечисленные ниже, в массовых содержаниях, варьирующих в следующих пределах:

45	$Fe_2O_3$ (общее железо)	от 0,2 до 0,51%
	CoO	от 10 до 50 ч/млн
	$Cr_2O_3$	от 10 до 300 ч/млн
	CuO	от 0 до 400 ч/млн

при этом стекло имеет окислительно-восстановительный коэффициент меньше или равный 0,35, доминирующую длину волны  $\lambda_D$ , находящуюся в интервале от 485 до 489 нм,

50 чистоту возбуждения меньше или равную 13% и селективность, по меньшей мере равную 1,1 при толщине, варьирующей от 3 до 5 мм.

Выражение "кремниевонариево-кальциевое" используют здесь в широком смысле и оно касается любой композиции стекла, которая содержит следующие компоненты (в

мас. %):

SiO <sub>2</sub>	64-75%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5%
CaO	5-15%
MgO	0-5%
Na <sub>2</sub> O	10-18%
K <sub>2</sub> O	0-5%
BaO	0-5%

5

10 Здесь условливаются, что композиция кремниево-натриево-кальциевого стекла может содержать, помимо неизбежных примесей, небольшую долю (до 1%) других компонентов, например добавок, помогающих при варке или при осветлении стекла (SO<sub>3</sub>, Cl, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), или происходящих из возможной добавки стеклобоя, возвращаемого в стеклующуюся смесь.

15 В контексте изобретения под "окислительно-восстановительным коэффициентом" подразумевают отношение массового содержания оксида двухвалентного железа, выраженного в форме FeO, к общему массовому содержанию железа, выраженному в форме оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Всегда в том же самом контексте определяют "селективность" как отношение светопропускания при освещении A (TL<sub>A</sub>) к полному энергетическому  
20 пропусканию (T<sub>E</sub>) при данной толщине.

Композиция согласно изобретению позволяет получить стекло высокой чистоты, окрашенное в синий цвет, даже при значительном уровне светопропускания. Кроме того, стекло, полученное на основе композиции согласно изобретению, обладает высокой селективностью, что является особенно выгодным, когда оно предназначено для  
25 изготовления автомобильного стекла или строительного стекла. В самом деле, с таким стеклом ограничивают нагрев, связанный с солнечным излучением, и, благодаря этому, увеличивают тепловой комфорт для людей, находящихся в здании или в автомобиле. Предпочтительно, селективность стекла больше или равна 1,4 и, предпочтительно, больше или равна 1,4.

30 Состав согласно изобретению кажется выгодным для получения стекол, которые при толщине, варьирующей от 3 до 5 мм, обладают светопропусканием TL<sub>A</sub> по меньшей мере равным 60%, предпочтительно, 70%, и, таким образом, пригодны для изготовления боковых, задних и ветровых стекол для автомобилей.

Предпочтительно, стекло согласно изобретению обладает чистотой возбуждения  
35 меньше 9% и, предпочтительно, больше 4%.

Предпочтительно, доминирующая длина волны стекла, полученного благодаря составу согласно изобретению, по меньшей мере равна 487 нм.

Предпочтительно, композиция стекла согласно изобретению имеет содержания оксида хрома и оксида кобальта, которые удовлетворяют соотношению:

$$40 \quad 100 \times \text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{CoO})^2 > 7$$

Применение красящих агентов в пределах изобретения позволяет как нельзя лучше подобрать оптические характеристики стекла и придать ему желаемую синюю окраску.

Как уже было сказано перед этим, добавка оксида кобальта в композицию, содержащую железо, придает стеклу синюю окраску, но приводит также к уменьшению  
45 светопропускания. Таким образом, необходимо контролировать содержание оксида кобальта для того, чтобы светопропускание стекла оставалось совместимым с применением, для которого оно предназначено. В большинстве случаев содержание оксида кобальта варьирует от 15 до 40 ч/млн, предпочтительно, от 20 до 35 ч/млн.

Присутствие железа в композиции стекла может проистекать из исходных продуктов, в  
50 качестве примесей, или из добавки определенного назначения. Известно, что если увеличить содержание железа, стекло приобретает зеленую окраску и его светопропускание уменьшается. Наоборот, уменьшение содержания железа, в частности в форме ионов двухвалентного железа, ухудшает характеристики с точки зрения

энергетического пропускания, не затрагивая светопропускание. Предпочтительно, общее содержание железа в композиции больше 0,30%, предпочтительно, больше 0,40% и, более предпочтительно, больше 0,45%.

Оксид хрома придает стеклу желто-зеленую окраску и тоже уменьшает его светопропускание. Добавка хрома в композицию, содержащую кобальт, ослабляет живую синюю окраску и, следовательно, оттеняет интенсивность окраски, что позволяет сохранить немного увеличенной доминирующую длину волны, при сохранении более низкой чистоты, чем с одним кобальтом. В настоящем изобретении содержание оксида хрома, предпочтительно, больше или равно 20 ч/млн, более предпочтительно, меньше или равно 250 ч/млн. Особенно предпочтительно, содержание оксида хрома находится в интервале от 30 до 80 ч/млн.

Оксид меди придает стеклу сине-бирюзовый цвет. Он поглощает инфракрасные лучи и, благодаря этому, вносит свой вклад в уменьшение общего энергетического пропускания  $T_E$ , не изменяя значительно светопропускание, что позволяет увеличить селективность стекла. Введение оксида меди в условиях осуществления "флотационного" способа, остается, тем не менее, сложным, так как медь имеет тенденцию мигрировать на поверхность стекла, где в результате восстановления она приобретает коричневую окраску. Для того чтобы избежать появления восстановленной меди в форме коричневых полос на стеклянной ленте, содержание меди ограничивают меньше 400 ч/млн, предпочтительно, 250 ч/млн. Вообще, добавлять медь не обязательно.

Как правило, оптические и энергетические характеристики стекла, содержащего несколько красящих агентов, являются трудно предсказуемыми. Они являются результатом сложного взаимодействия между различными красящими агентами, поведение которых непосредственно связано с их окислительно-восстановительным состоянием, индуцируемым другими элементами, присутствующими в композиции.

В настоящем изобретении выбор красящих агентов и их содержания в композиции является определяющим для получения синего стекла, обладающего желаемыми оптическими и энергетическими характеристиками.

Композиция согласно изобретению может, кроме того, содержать добавки, например, добавки, модифицирующие оптические свойства в некоторых частях спектра, в частности, в ультрафиолетовой области, такие как  $SeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $La_2O_3$  и  $V_2O_5$ , при этом общее содержание данных добавок не превышает 2%, предпочтительно, 1%.

Согласно изобретению окислительно-восстановительный коэффициент стекла поддерживают на величине, меньше или равной 0,35, предпочтительно, больше 0,20 и, более предпочтительно, меньше 0,30 по причинам, связанным в основном с варкой и осветлением стекла. Обычно, окислительно-восстановительный коэффициент регулируют при помощи окислителей, таких как сульфат натрия, и восстановителей, таких как кокс, относительные содержания которых регулируют так, чтобы получить желаемый окислительно-восстановительный коэффициент.

Согласно особенно выгодному варианту осуществления изобретения и, в частности, для применений в качестве ветрового стекла и боковых стекол для автомобиля, общее светопропускание при освещении  $A (TL_A)$  - больше или равно 70%, и энергетическое пропускание - меньше 50%, предпочтительно, меньше 48% при толщине 3,85 мм.

Композиция, приспособленная, в частности, для производства относительно тонкого стекла, толщиной порядка 3,15 мм, содержит красящие агенты, перечисленные ниже, в следующих массовых пределах:

$Fe_2O_3$ (общее железо)	>0,45%
$FeO$	>0,15%
$CoO$	от 10 до 50 ч/млн
$Cr_2O_3$	от 10 до 300 ч/млн
$CuO$	от 0 до 400 ч/млн

Упомянутое тонкое стекло может быть соединено в пару с другим прозрачным стеклом и их совокупность может быть затем ламинирована с образованием слоистого стекла,

имеющего светопропускание  $T_{LD}$  больше 70% и селективность больше 1,3, которое может быть использовано в качестве ветрового стекла. Предпочтительно, такое стекло имеет чистоту возбуждения меньше 9%.

5 Другая композиция, приспособленная, в частности, для производства стекол толщиной порядка 3,85 мм, используемых для изготовления автомобильных стекол, содержит красящие агенты, перечисленные ниже, в следующих массовых пределах:

10	$Fe_2O_3$ (общее железо)	>0,4%, предпочтительно, >0,45%
	FeO	>0,12%, предпочтительно, >0,15%
	CoO	<35 ч/млн
	$Cr_2O_3$	от 10 до 300 ч/млн
	CuO	от 0 до 400 ч/млн

Такая композиция позволяет получить стекло, имеющее светопропускание  $T_{LD}$  больше 60% и селективность больше 1,3, предпочтительно, светопропускание больше 70% и селективность больше 1,4.

15 Другая композиция, приспособленная, в частности, для производства стекол толщиной порядка 4,85 мм, используемых для изготовления стекол для грузовых автомобилей или автобусов, содержит красящие агенты, перечисленные ниже, в следующих массовых пределах:

20	$Fe_2O_3$ (общее железо)	>0,3%, предпочтительно, >0,4%
	FeO	>0,1%, предпочтительно, >0,13%
	CoO	<25 ч/млн
	$Cr_2O_3$	от 10 до 300 ч/млн
	CuO	от 0 до 400 ч/млн

25 Такая композиция позволяет получить стекло, имеющее светопропускание  $T_{LD}$  больше 60% и селективность больше 1,3, предпочтительно, больше 1,4. Предпочтительно, стекла имеют доминирующую длину волны, по меньшей мере равную 487 нм.

В стеклах согласно изобретению содержание диоксида кремния поддерживают, обычно, в очень узких пределах по следующим причинам: выше приблизительно 75% вязкость стекла и его способность к расстекловыванию сильно увеличиваются, что делает более 30 трудной его варку и литье на ванне с расплавленным оловом, а ниже 64% гидролитическая стойкость стекла быстро уменьшается и уменьшается пропускание в видимой области.

Оксиды щелочных металлов  $Na_2O$  и  $K_2O$  облегчают варку стекла и позволяют регулировать его вязкость при высоких температурах для того, чтобы поддерживать ее 35 близкой к вязкости стандартного стекла. Может быть использовано, приблизительно, до 5%  $K_2O$ , так как при большем содержании возникает проблема высокой стоимости состава. Кроме того, увеличение процентного содержания  $K_2O$  может осуществляться, по существу, только в ущерб  $Na_2O$ , что способствует увеличению вязкости. Сумма содержаний  $Na_2O$  и  $K_2O$ , выраженных в массовых процентах, предпочтительно, больше или равна 10%, и, преимущественно, меньше 20%.

40 Оксиды щелочноземельных металлов позволяют приспособлять вязкость стекла к условиям изготовления стекла.

Оксид магния  $MgO$  оказывает значительное влияние на вязкость и может быть использован, приблизительно, до 5%. Полное устранение  $MgO$ , который оказывает значительное влияние на вязкость, может быть скомпенсировано, по меньшей мере 45 частично, увеличением содержания  $Na_2O$  и/или  $SiO_2$ . Предпочтительно, содержание  $MgO$  меньше 2%, вследствие чего увеличивается поглощающая способность в инфракрасной области без нанесения вреда пропусканию в видимой области спектра.

Оксид бария  $BaO$  позволяет увеличить светопропускание и может быть добавлен в состав согласно изобретению в количестве меньше 5%. Оксид бария  $BaO$  оказывает на 50 вязкость стекла значительно более слабое влияние, чем  $MgO$  и  $CaO$ , и увеличение его содержания осуществляется, по существу, в ущерб оксидам щелочных металлов,  $MgO$  и, в особенности,  $CaO$ . Любое значительное увеличение  $BaO$  способствует, таким образом, увеличению вязкости стекла, в частности, при низких температурах. Предпочтительно,

стекла согласно изобретению свободны от ВаО.

Помимо соблюдения определенных перед этим пределов содержания каждого оксида щелочноземельного металла, для того, чтобы получить желаемые характеристики пропускания, предпочтительно ограничить сумму массовых процентных содержаний MgO, CaO и ВаО величиной, равной или меньше 15%.

Композиция стекла согласно изобретению подходит для того, чтобы быть сваренной в условиях изготовления флотационного стекла. Варку обычно проводят в пламенных печах, в случае необходимости, снабженных электродами, обеспечивающими нагрев стекла в массе в результате прохождения электрического тока между двумя электродами. Для того чтобы облегчить варку и, в частности, сделать ее выгодной в рамках процесса производства, композиция стекла, предпочтительно, имеет температуру, соответствующую вязкости  $\eta$ , такой, что  $\log\eta=2$ , которая меньше 1500°C, предпочтительно, температуру, соответствующую вязкости  $\eta$ , выраженной в пуазах, такой, что  $\log\eta=3,5$  (обозначаемую  $T(\log\eta=3,5)$ ), и температуру ликвидуса (обозначаемую  $T_{лик}$ ), которые удовлетворяют соотношению:

$$T(\log\eta=3,5)-T_{лик}>20^{\circ}\text{C},$$

и, предпочтительно, соотношению:

$$T(\log\eta=3,5)-T_{лик}>50^{\circ}\text{C}.$$

Приведенные ниже примеры композиций стекла позволяют лучше оценить преимущества настоящего изобретения.

В приведенных примерах указаны значения следующих характеристик, измеренные при данной толщине:

- общий коэффициент пропускания при освещении А ( $TL_A$ ) в диапазоне от 380 до 780 нм;
- общий энергетический коэффициент пропускания ( $T_E$ ), интегрированный в диапазоне от 295 до 2500 нм в соответствии со стандартом ISO 9050 (PARRY MOON Masse d'air 2);
- селективность (С), измеренная как отношение общего светопропускания при освещении А ( $TL_A$ ) к общему энергетическому пропусканию ( $T_E$ );
- доминирующая длина волны ( $\lambda_D$ ) при освещении D65;
- чистота возбуждения ( $Ч_{D65}$ ) при освещении D65;
- окислительно-восстановительный коэффициент.

Вычисления светопропускания ( $TL_A$ ), доминирующей длины волны ( $\lambda_D$ ) и чистоты (Ч) осуществлены с применением стандартного колориметрического измерителя CIE 1931 (Международная комиссия по освещению 1931). Для определения окислительно-восстановительного коэффициента общее содержание железа ( $Fe_2O_3$ ) измерено рентгено-флуоресцентным методом, а содержание двухвалентного железа (FeO) измерено химически с использованием мокрого способа. В примерах, где состав является теоретическим, окислительно-восстановительный коэффициент определен с использованием программы оптического моделирования.

Каждая из композиций, фигурирующих в таблице 1, была получена исходя из следующей стеклянной матрицы, содержания которой выражены в массовых процентах, которая была откорректирована на уровне диоксида кремния для того, чтобы приспособиться к общему содержанию добавленных красящих агентов:

SiO <sub>2</sub>	71,00%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70%
CaO	8,90%
MgO	3,80%
Na <sub>2</sub> O	14,10%
K <sub>2</sub> O	0,10%

Стекла по примерам 1, 11, 18 и 30 представляют собой примеры, осуществленные согласно изобретению, композиции которых были измерены, тогда как стекла других примеров даны с их теоретическими составами.

Приведенные различные примеры показывают, что в широкой гамме красящих агентов



композиции согласно изобретению позволяют получить синие стекла, удовлетворяющие ограничениям по общему светопропусканию ( $T_{L_A} > 60\%$ ) и, кроме того, обладающие селективностью, по меньшей мере равной 1,1 (таблицы 2-4).

Примеры 1-42, осуществленные согласно изобретению, показывают, что можно получить стекла, имеющие желаемую синюю окраску, то есть длину волны, находящуюся в интервале от 485 до 490 нм, и чистоту, меньше или равную 13%, при сохранении высокого светопропускания (больше 60%) и селективности, по меньшей мере равной 1,1. Указанные хорошие свойства стекол проистекают из сочетания красящих агентов в форме оксидов железа, кобальта, никеля и, в известных случаях, меди. Примеры показывают также, что намеченные оптические характеристики могут быть достигнуты с относительно низким содержанием железа (меньше или равным 0,51%), что является особенно выгодным, когда речь идет о применении состава в установках для изготовления бесцветного стекла, действующих по "флотационному" способу.

Стекла, полученные исходя из композиций согласно изобретению, совместимы с обычными методами изготовления листового стекла. Толщина стеклянной ленты, получаемой в результате образования слоя расплавленного стекла на ванне с оловом, может варьировать от 0,8 до 10 мм, предпочтительно, от 3 до 5 мм для автомобильных стекол и от 5 до 10 мм для стекол, предназначенных для применения в строительстве.

Стекло, полученное резкой стеклянной ленты, впоследствии может быть подвергнуто операции выгибания, в частности, когда дело касается автомобильного стекла. Равным образом, оно может быть подвергнуто другим последующим операциям обработки, например, направленным на то, чтобы покрыть его одним или несколькими слоями оксидов металлов с целью уменьшить его нагрев солнечным излучением и, следовательно, уменьшить нагрев салона автомобиля, оборудованного таким стеклом.

Таблица 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,51	0,51	0,51	0,51	0,50	0,40	0,50	0,50	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
FeO (%)	0,175	0,175	0,175	0,175	0,13	0,13	0,13	0,12	0,15	0,16	0,12	0,12	0,13	0,13	0,10
Окислительно-восстановительный коэффициент	0,34	0,34	0,34	0,34	0,26	0,33	0,26	0,24	0,30	0,32	0,30	0,30	0,33	0,33	0,25
CoO (ч/млн)	23	35	38	31	31	15	43	50	25	13	38	43	24	28	20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ч/млн)	40	80	40	130	50	70	100	40	70	20	200	120	140	70	80
CuO (ч/млн)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,45	0,45	0,45	0,41	0,41	0,41	0,41	0,41	0,36	0,35	0,35	0,31	0,31	0,31	0,24
FeO (%)	0,10	0,15	0,14	0,12	0,10	0,10	0,14	0,12	0,12	0,10	0,11	0,09	0,09	0,105	0,08
Окислительно-восстановительный коэффициент	0,22	0,33	0,31	0,29	0,24	0,24	0,34	0,29	0,33	0,29	0,31	0,29	0,29	0,34	0,33
CoO (ч/млн)	21	36	22	28	22	41	38	38	26	22	39	32	24	40	24
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ч/млн)	50	120	120	105	40	140	140	175	150	60	210	160	73	225	115
CuO (ч/млн)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,24	0,24	0,51	0,50	0,45	0,41	0,41	0,41	0,36	0,38	0,35	0,26
FeO (%)	0,082	0,081	0,175	0,13	0,10	0,12	0,14	0,115	0,123	0,13	0,11	0,08
Окислительно-восстановительный коэффициент	0,34	0,34	0,34	0,26	0,22	0,29	0,34	0,28	0,34	0,34	0,31	0,31
CoO (ч/млн)	38	45	18	37	15	26	32	15	21	38	32	30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ч/млн)	125	145	40	95	50	105	140	60	130	80	190	130
CuO (ч/млн)	0	0	170	240	230	80	225	120	215	245	350	280

Таблица 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
3,85 мм															
T <sub>L</sub> A (%)	70,8	67,2	67,2	67,2	71,0	74,7	67,1	67,1	71,1	74,6	66,9	67,2	71,0	71,3	74,7
T <sub>E</sub> (%)	49,4	47,8	48,1	47,5	54,4	56,1	52,7	54,5	51,9	52,4	53,7	54,4	54,3	54,9	60,3
C	1,43	1,41	1,40	1,41	1,31	1,33	1,27	1,23	1,37	1,42	1,25	1,24	1,31	1,30	1,24
λ <sub>D</sub> (нм)	488	487	486	489	489	488	488	466	489	489	489	486	489	486	489
Ч <sub>D65</sub> (%)	7,3	8,5	9,3	7,8	6,0	5,5	7,3	8,1	6,1	5,4	7,1	8,4	6,2	7,3	4,7
3,15 мм															
T <sub>L</sub> A (%)	74,2	71,0	71,0	71,1	74,4	77,5	71,0	71,0	74,4	77,5	70,9	71,1	74,3	74,6	77,6

Т <sub>Е</sub> (%)	54,4	53,1	53,4	52,8	59,4	60,8	57,9	59,5	57,0	57,3	58,9	59,2	59,8	64,8
С	1,36	1,34	1,33	1,35	1,25	1,27	1,23	1,19	1,31	1,35	1,20	1,19	1,26	1,25
λ <sub>Д</sub> (нм)	488	487	486	489	489	488	488	486	489	489	489	486	489	489
Ч <sub>Д65</sub> (%)	6,0	7,1	7,7	6,4	5,0	4,6	6,1	6,7	5,1	4,5	5,9	6,9	5,1	6,1
4,85 мм														
Т <sub>Л<sub>А</sub></sub> (%)	66,3	62,0	62,0	62,1	66,5	70,8	62,0	61,9	66,6	70,8	61,8	62,0	66,5	66,8
Т <sub>Е</sub> (%)	43,3	41,6	41,9	41,2	48,3	50,2	46,4	48,2	45,8	46,5	47,3	48,1	48,1	48,9
С	1,53	1,49	1,48	1,51	1,38	1,41	1,34	1,28	1,45	1,52	1,31	1,29	1,38	1,37
λ <sub>Д</sub> (нм)	467	487	485	489	488	488	488	485	489	489	489	486	489	486
Ч <sub>Д65</sub> (%)	9,0	10,6	11,5	9,5	7,5	7,0	9,0	10,1	7,6	6,7	8,8	10,5	7,7	9,1

5  
10

Таблица 3

	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
3,85 мм															
Т <sub>Л<sub>А</sub></sub> (%)	74,8	67,2	71,1	71,1	75,0	67,3	67,0	67,3	71,0	74,9	67,3	71,1	74,9	67,2	74,9
Т <sub>Е</sub> (%)	60,3	50,5	53,0	56,8	60,6	56,8	51,6	54,0	55,7	60,7	55,4	60,3	62,4	56,1	64,1
С	1,24	1,33	1,34	1,27	1,24	1,18	1,30	1,25	1,27	1,23	1,21	1,18	1,20	1,20	1,17
λ <sub>Д</sub> (нм)	488	487	489	488	487	489	487	489	489	487	489	489	487	489	488
Ч <sub>Д65</sub> (%)	4,7	8,6	6,3	6,4	5,2	6,6	8,5	7,2	6,1	5,4	7,0	5,7	5,3	7,0	4,9
3,15 мм															
Т <sub>Л<sub>А</sub></sub> (%)	77,6	71,0	74,4	74,4	77,8	71,2	70,9	71,2	74,4	77,7	71,1	74,4	77,7	71,1	77,7
Т <sub>Е</sub> (%)	64,8	55,7	58,0	60,7	65,1	61,7	56,8	59,1	60,6	65,1	60,4	64,9	66,6	61,1	68,2
С	1,20	1,27	1,28	1,23	1,20	1,15	1,25	1,20	1,23	1,19	1,18	1,15	1,17	1,16	1,14
λ <sub>Д</sub> (нм)	488	487	489	488	487	489	487	489	489	487	489	489	487	489	488
Ч <sub>Д65</sub> (%)	4,7	7,1	5,2	5,3	4,3	5,4	7,0	6,0	5,1	4,4	5,8	4,7	4,4	5,8	4,1
4,85 мм															
Т <sub>Л<sub>А</sub></sub> (%)	71,0	62,0	66,6	66,6	71,2	62,2	61,8	62,2	66,5	71,1	62,1	66,6	71,0	62,0	71,1
Т <sub>Е</sub> (%)	54,7	44,2	46,9	49,8	55,0	50,5	45,3	47,7	49,6	55,1	49,1	54,5	56,8	49,8	58,7
С	1,30	1,40	1,42	1,34	1,29	1,23	1,36	1,30	1,34	1,29	1,26	1,22	1,25	1,24	1,21
λ <sub>Д</sub> (нм)	488	486	489	488	487	489	487	489	489	487	489	489	487	489	488
Ч <sub>Д65</sub> (%)	5,9	10,9	7,8	8,0	6,5	8,2	10,5	9,0	7,6	6,7	8,7	7,1	6,7	8,7	6,2

15  
20  
25  
30

Таблица 4

	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
3,85 мм												
Т <sub>Л<sub>А</sub></sub> (%)	71,0	67,1	71,0	67,2	74,8	71,1	67,1	74,8	71,1	67,2	67,1	71,1
Т <sub>Е</sub> (%)	62,2	60,1	48,7	51,5	58,9	55,4	50,5	57,5	54,3	52,2	53,5	60,6
С	1,14	1,12	1,46	1,30	1,27	1,28	1,33	1,30	1,31	1,29	1,25	1,17
λ <sub>Д</sub> (нм)	486	489	488	489	489	488	487	488	489	485	489	488
Ч <sub>Д65</sub> (%)	6,9	6,8	7,6	7,8	5,3	6,6	8,9	5,5	7,0	10,1	8,2	7,1
3,15 мм												
Т <sub>Л<sub>А</sub></sub> (%)	74,4	71,0	74,3	71,1	77,6	74,4	71,0	77,6	74,4	71,1	71,0	74,4
Т <sub>Е</sub> (%)	66,6	64,8	53,8	56,8	63,5	60,3	55,8	62,1	59,3	57,4	58,7	65,1
С	1,12	1,10	1,38	1,25	1,22	1,23	1,27	1,25	1,25	1,24	1,21	1,14
λ <sub>Д</sub> (нм)	486	489	488	489	489	488	487	489	489	485	489	488
Ч <sub>Д65</sub> (%)	5,6	5,6	6,3	6,5	4,3	5,5	7,4	4,5	5,8	8,3	6,8	5,9
4,85 мм												
Т <sub>Л<sub>А</sub></sub> (%)	66,5	62,0	66,5	62,1	71,0	66,6	61,9	71,0	66,6	62,1	62,0	66,6
Т <sub>Е</sub> (%)	56,8	54,1	42,7	45,1	53,1	48,3	44,2	51,7	48,2	45,9	47,1	54,7
С	1,17	1,15	1,56	1,38	1,34	1,35	1,40	1,37	1,38	1,35	1,32	1,22
λ <sub>Д</sub> (нм)	486	489	488	489	489	488	487	488	489	485	489	488
Ч <sub>Д65</sub> (%)	8,6	8,4	9,4	9,7	6,6	8,3	11,1	6,9	8,7	12,6	10,1	8,9

35  
40  
45  
50

Формула изобретения

1. Композиция синего стекла, кремниво-натриево-кальциевого типа, содержащая следующие компоненты мас. %:

SiO<sub>2</sub> 64-75, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0-5, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0-5, CaO 5-15, MgO 0-5, Na<sub>2</sub>O 10-18, K<sub>2</sub>O 0-5, Na<sub>2</sub>O 0-5,

отличающаяся тем, что она содержит красящие агенты, перечисленные ниже, в процентном содержании, варьирующем в следующих массовых пределах:

- 5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общее железо) от 0,2 до 0,51%,  $\text{CoO}$  от 10 до 50 млн<sup>-1</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 10 до 300 млн<sup>-1</sup>,  $\text{CuO}$  от 0 до 400 млн<sup>-1</sup>, при этом стекло имеет окислительно-восстановительный коэффициент меньше или равный 0,35, доминирующую длину волны  $\lambda_{\text{д}}$ , находящуюся в интервале от 485 до 489 нм, чистоту возбуждения меньше или равную 13% и селективность, по меньшей мере равную 1,1 при толщине в интервале от 3 до 5 мм.
2. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что содержание железа больше 0,3%, предпочтительно, больше 0,40% и более предпочтительно больше 0,45%.
- 10 3. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что содержание  $\text{CoO}$  варьирует от 15 до 40 млн<sup>-1</sup> и предпочтительно от 20 до 35 млн<sup>-1</sup>.
4. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  больше или равно 20 млн<sup>-1</sup> и более предпочтительно меньше или равно 250 млн<sup>-1</sup>.
- 15 5. Композиция стекла по п.4, отличающаяся тем, что содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  варьирует от 30 до 80 млн<sup>-1</sup>.
6. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что содержание  $\text{CuO}$  меньше 250 млн<sup>-1</sup>.
7. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она имеет селективность, по меньшей мере, равную 1,3 и предпочтительно, по меньшей мере, равную 1,4.
- 20 8. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она имеет светопропускание  $\text{TL}_A$ , по меньшей мере, равное 60% и предпочтительно, по меньшей мере, равное 70%.
9. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CoO}$  удовлетворяют соотношению  $100 \times \text{Cr}_2\text{O}_3 / (\text{CoO})^2 > 7$ .
10. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она имеет окислительно-восстановительный коэффициент больше 0,20 и предпочтительно меньше 0,30.
- 25 11. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она имеет чистоту возбуждения меньше 9% и предпочтительно больше 4%.
12. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она имеет доминирующую длину волны, по меньшей мере, равную 487 нм.
- 30 13. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит добавки, модифицирующие оптические характеристики в некоторых частях спектра, в частности в ультрафиолетовой области, такие как  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
14. Композиция стекла по п.13, отличающаяся тем, что содержание добавок не превышает 2%, предпочтительно 1%.
- 35 15. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она содержит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общее железо)  $> 0,45\%$ ,  $\text{FeO} > 0,15\%$ ,  $\text{CoO}$  от 10 до 50 млн<sup>-1</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 10 до 300 млн<sup>-1</sup>,  $\text{CuO}$  от 0 до 400 млн<sup>-1</sup>, при этом стекло имеет светопропускание  $\text{TL}_A$  больше 70% и селективность больше 1,3 при толщине порядка 3,15 мм.
- 40 16. Композиция стекла по п.15, отличающаяся тем, что она имеет чистоту возбуждения меньше 9%.
17. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она содержит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общее железо)  $> 0,4\%$ , предпочтительно,  $> 0,45\%$ ,  $\text{FeO} > 0,12\%$ , предпочтительно,  $> 0,15\%$ ,  $\text{CoO} < 35$  млн<sup>-1</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 10 до 300 млн<sup>-1</sup>,  $\text{CuO}$  от 0 до 400 млн<sup>-1</sup>, при этом стекло имеет светопропускание  $\text{TL}_A$  больше 60% и селективность больше 1,3 при толщине порядка 3,85 мм.
- 45 18. Композиция стекла по п.17, отличающаяся тем, что она имеет светопропускание больше 70% и селективность больше 1,4.
19. Композиция стекла по п.1, отличающаяся тем, что она содержит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общее железо)  $> 0,3\%$ , предпочтительно  $> 0,4\%$ ,  $\text{FeO} > 0,1\%$ , предпочтительно  $> 0,13\%$ ,  $\text{CoO} < 25$  млн<sup>-1</sup>,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 10 до 300 млн<sup>-1</sup>,  $\text{CuO}$  от 0 до 400 млн<sup>-1</sup>, при этом стекло имеет светопропускание  $\text{TL}_A$  больше 60% и селективность больше 1,3, предпочтительно больше 1,4 при толщине порядка 4,85 мм.
- 50 20. Композиция стекла по п.19, отличающаяся тем, что она имеет доминирующую длину

волны, по меньшей мере, равную 487 нм.

21. Листовое стекло, полученное флоат-способом на ванне с расплавленным металлом химической композиции, такой как определенная в любом из пп.1-20.

5 22. Оконное стекло, в частности автомобильное, отличающееся тем, что оно содержит, по меньшей мере, одно листовое стекло по п.21.

10

15

20

25

30

35

40

45

50