



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 00 425 T2 2004.05.19**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 193 226 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 00 425.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 308 253.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.09.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C03C 4/02**

C03C 23/00, C03C 3/095, C03C 3/091

(30) Unionspriorität:

2000298903 29.09.2000 JP

(73) Patentinhaber:

**Maeda Kogyo Co., Ltd., Tokio/Tókyó, JP; Nippon
Electric Glass Co., Ltd., Otsu, Shiga, JP**

(74) Vertreter:

**Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner GbR, 80336
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**Oyama, Hideki, Iwaki, Fukushima 972-8312, JP;
Takagi, Yukio, Shiga 520-8639, JP**

(54) Bezeichnung: **Gefärbtes Glass für Beleuchtungskörper, gefärbtes Kolbenglas , sowie eine Methode zu dessen
Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein gefärbtes Glas in gelber oder oranger Farbe, verwendet für eine Lampe oder eine Abdeckung für die Beleuchtungstechnik, insbesondere für eine Fahrtrichtungsanzeigerleuchte und eine Abdeckung einer Nebelleuchte von Automobilen, einen gefärbten Glaskolben, hergestellt mit dem gefärbten Glas und ein Verfahren zur Herstellung des gefärbten Glaskolbens.

[0002] Zur Zeit ist ein gefärbtes Glas in gelber bis oranger Farbe, welches in einem industriellen Maßstab verwendet wird, im Allgemeinen ein Glas hergestellt durch Zusatz von CdS (Cadmiumsulfid) oder CdSe (Cadmiumselenid) als ein Farbstoff in ein $R'_2O-RO-SiO_2$ -Glas, wobei R' ein Alkalimetall und R ein Erdalkalimetall ist. Gewöhnlicherweise enthält gefärbtes Glas für Lampen und Abdeckungen für die Beleuchtungstechnik das wie vorher beschrieben hergestellte gefärbte Glas.

[0003] Ebenso wird ein gefärbtes Glas für Lampen und Abdeckungen für die Beleuchtungstechnik durch Auftragen einer Beschichtung mit gelber oder oranger Farbe auf eine Oberfläche eines klaren Glases erhalten. In diesem Fall wird $PbO-B_2O_3-SiO_2$ -Glas mit Cr_2O_3 (Chromsesquioxid) oder K_2CrO_4 (Kaliumchromat) versetzt, und als ein Beschichtungsmittel für ein Glas mit einem niedrigen Schmelzpunkt gefärbt mit $PbCrO_4$ (Bleichromat) verwendet. Ebenso wird Silikon mit einem Pigment aus CdS, CdSe, $PbCrO_4$ usw. oder mit Fe_2O_3 (Eisenoxid) und einem organischen Pigment usw. versetzt, und als ein Beschichtungsmittel verwendet.

[0004] Die Verwendung von Farbstoffen und Pigmenten wie CdS, CdSe, $PbCrO_4$ usw., zugesetzt zu Gläsern und Beschichtungsmitteln, wie vorher beschrieben, sind in vielen Staaten aufgrund ihrer extrem starken Toxizität verboten.

[0005] Organische Beschichtungsmittel, wie zum Beispiel Silikon, wie vorher beschrieben, haben eine schwache Kohäsionsfestigkeit an Glas, und die Beschichtung mit derartigen organischen Beschichtungsmitteln neigt dazu einfach abzublättern. Außerdem hat eine derartige Beschichtung ein Problem in der Wärmebeständigkeit, nämlich eine Temperaturbegrenzung in der Verwendung, als ein Ergebnis tritt in einigen Fällen der Farbverlust oder ein Brechen der Beschichtung auf.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Hinsichtlich der vorher erwähnten Umstände, ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik zur Verfügung zu stellen, welches kein CdS, CdSe, $PbCrO_4$ usw. enthält, hinsichtlich der Umweltverschmutzung sicher ist, und für Lampen und Abdeckungen für die Beleuchtungstechnik, mit keinem Problem in der Wärmebeständigkeit, und insbesondere für Fahrtrichtungsanzeiger, Leuchten und Abdeckungen für Nebelleuchten von Automobilen verwendet wird. Ebenfalls ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen gefärbten Glaskolben für die Beleuchtungstechnik mit gelber bis oranger Farbe unter Verwendung des vorher beschriebenen gefärbten Glases und ein Verfahren zur Herstellung des gefärbten Glases und des gefärbten Glaskolbens zur Verfügung zu stellen.

[0007] Die vorliegende Erfindung ist auf ein gefärbtes für die Beleuchtungstechnik gerichtet, mit der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ (oder ein gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik mit einem System von $R'_2O-RO-SiO_2$), wobei R' ein Alkalimetallelement und R ein Erdalkalimetallelement ist, gekennzeichnet durch Zugabe von Mo (Molybdän) als MoO_3 (Molybdäntrioxid) in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 bis 0,6 und S (Schwefel) in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 bis 1,0.

[0008] Bevorzugt wird Mo (Molybdän) als MoO_3 (Molybdäntrioxid) in einem Gewichtsverhältnis von 0,05 bis 0,6, und S (Schwefel) in einem Gewichtsverhältnis von 0,02 bis 0,75 hinzugegeben.

[0009] Das gefärbte Glas kann ferner TiO_2 (Titandioxid) enthalten.

[0010] Das gefärbte Glas kann ferner TiO_2 und ein Seltenerdeoxid enthalten. Das Seltenerdeoxid ist wenigstens eines ausgewählt aus La_2O_3 (Lanthanoxid) und Nd_2O_3 (Neodymiumoxid).

[0011] Der andere Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines gefärbten Glases für die Beleuchtungstechnik zur Verfügung, mit Erzeugen eines gefärbten Glases mit der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ (wobei R' ein Alkalimetallelement und R ein Erdalkalimetallelement ist) mit Zugabe von Mo (Molybdän) als MoO_3 (Molybdäntrioxid), in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 bis 0,6 und S (Schwefel), in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 bis 1,0, in einer gewünschten Form, und Erwärmen des geformten Hohlkörpers auf 400–600°C, um eine Färbebehandlung darauf anzuwenden.

[0012] Bevorzugt wird die Erwärmung in der Färbebehandlung bei einer Temperatur von 450–580°C über eine Zeitspanne von 1 Stunde durchgeführt.

[0013] Der gefärbte Glaskolben für die Beleuchtungstechnik, hergestellt durch das vorher beschriebene Verfahren, wird für eine Fahrtrichtungsanzeigerleuchte und für eine Abdeckung einer Nebelleuchte von Automobilen verwendet.

[0014] Das erfindungsgemäße gefärbte Glas für die Beleuchtungstechnik ist eine Glaszusammensetzung mit der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$, wobei 0,01 bis 0,6 Gewichtsanteile Mo auf der umgewandelten Basis zu MoO_3 oder 0,01 bis 0,6 Gewichtsverhältnisse Mo dargestellt als MoO_3 und 0,01 bis 1,0 Gewichtsverhältnisse S hinzugegeben werden. Das gefärbte Glas selbst hat eine Farbe, so dass es so wie es ist verwendet werden kann. Wenn jedoch das Glas einer Färbebehandlung, wie später beschrieben, unterworfen wird, kann es zu klarerem Glas mit erwünschter gelber bis oranger Farbe verarbeitet werden.

[0015] Das Glas der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ oder das Glas des Systems mit $R'_2O-RO-SiO_2$ wurde herkömmlicherweise für Lampen und Abdeckungen für die Beleuchtungstechnik verwendet. Wenn das Glas die erwünschten Eigenschaften einschließlich guter Verarbeitbarkeit, guten Isolationseigenschaften, guten Versiegelungseigenschaften mit Dumetleitungen und dergleichen hat, kann jedes Glas mit der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ verwendet werden, obwohl einige Unterschiede in der Färbeleistung zwischen den einzelnen Grundglaszusammensetzungen gegeben sein können.

[0016] Das R'_2O in der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ ist ein Alkalimetalloxid wie etwa Li_2O (Lithiumoxid), Na_2O (Natriumoxid), K_2O (Kaliumoxid) und ähnliches, und die Mischung von zwei oder mehreren vorher beschriebenen Oxiden kann ebenfalls verwendet werden.

[0017] Das RO in der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ ist ein Erdalkalimetalloxid wie etwa MgO (Magnesiumoxid), CaO (Calciumoxid), SrO (Strontiumoxid), BaO (Bariumoxid) und ähnliches, und die Mischung aus zwei oder mehreren Oxiden kann ebenfalls verwendet werden.

[0018] Mo und S sind als die Farbstoffe wesentliche Bestandteile der vorliegenden Erfindung. Falls einer dieser Bestandteile abwesend ist, ist es nicht möglich, das gewünschte gefärbte Glas mit gelber bis oranger Farbe zu erhalten. Obwohl ein Glas mit gelblicher Farbe erhältlich ist, falls nur S hinzugegeben wird, ist eine derartige Färbung in dem gelblichen Glas viel schwächer im Vergleich zu dem gefärbten Glas der vorliegenden Erfindung, und daher ist ein derartiges gelbliches Glas nicht für Lampen und Abdeckungen für die Beleuchtungstechnik, insbesondere für Lampen für die Beleuchtungstechnik verwendet für Fahrtrichtungsanzeigerleuchten und Abdeckungen für Nebellampen von Automobilen usw. geeignet.

[0019] Mo und S können entweder in der Form einer einfachen Substanz oder einer Verbindung davon hinzugegeben werden, um die gewünschte Farbe von gelb bis orange zu erreichen.

[0020] Bezogen auf das Ausgangsmaterial für Mo, kann die einfache Substanz als Metall Mo (Metallmolybdän) und eine Molybdänverbindung wie etwa MoO_3 (Molybdäntrioxid), MoS_2 (Molybdändisulfid) und ähnliches verwendet werden. Unabhängig von der Art des für Mo verwendeten Ausgangsmaterials, sollten 0,01 bis 0,6 Gewichtsverhältnisse an Mo auf der umgewandelten Basis von MoO_3 (Molybdentrioxid) (0,01 bis 0,6 Gewichtsverhältnisse Mo, ausgedrückt als MoO_3) hinzugegeben werden.

[0021] Bezogen auf das Ausgangsmaterial für S, kann die einfache Substanz S (Schwefelblume) und Schwefelverbindungen, wie etwa Na_2S (Natriumsulfid), K_2S (Kaliumsulfid) und ähnliches verwendet werden.

[0022] Es sollte vermieden werden, eine Überschussmenge an Mo und S hinzuzugeben, da die Zugabe in der Überschussmenge die Bildung und Ausfällung von schwarzen Kristallen von Mo-S in dem Glas verursachen kann, und dadurch eine gewünschte Färbung und Lichttransparenz in dem Glas stört.

<Beispiel für das Verfahren zur Herstellung des gefärbten Glases für die Beleuchtungstechnik>

[0023] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik durch Zugabe einer vorbestimmten Menge an Mo (Molybdän) und S (Schwefel) in einen Ansatz von Glas der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ erhalten, und dann Verschmelzen davon, um das gefärbte Glas zu erhalten.

[0024] Ferner kann in der vorliegenden Erfindung ein Seltenerdeoxid oder ähnliches, welches wenigstens eines ausgewählt aus TiO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 oder ähnlichen enthält, in das Glas der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ zusätzlich zu Mo und S als Farbstoff hinzugegeben werden. Aufgrund der Zugabe des Seltenerdeoxids, insbesondere der Zugabe von La_2O_3 oder Nd_2O_3 , kann das gefärbte Glas mit dichter und klarer oranger Farbe leicht erhalten werden. In diesem Fall kann die zusätzliche Menge an TiO_2 oder des Seltenerdeoxids entsprechend ausgewählt werden mit Bezug auf die zu dem Glas $R'_2O-RO-SiO_2$ zugebene Mo-Menge. Falls das Gewichtsverhältnis von Mo 0,10 oder weniger ist, und das Gewichtsverhältnis von S 0,1 oder weniger ist, kann das Gewichtsverhältnis von TiO_2 etwa 4,0 sein. Falls das Gewichtsverhältnis von Mo 0,15 oder weniger ist, das Gewichtsverhältnis von S 0,1 oder weniger ist und das Gewichtsverhältnis von TiO_2 1,0 oder weniger ist, kann das Gewichtsverhältnis von La_2O_3 , Nd_2O_3 und ähnliches etwa 12,0 sein. Jedoch ist bitte zu bemerken, dass es nicht bevorzugt ist, zu viel Seltenerdeoxid hinzuzugeben, da es die Produktionskosten erhöht.

<Verfahren zur Herstellung eines gefärbten Glaskolbens für die Beleuchtungstechnik>

[0025] Das Folgende ist eine Erläuterung des Verfahrens zur Herstellung des gefärbten Glaskolbens für die

Beleuchtungstechnik aus dem vorher beschriebenen gefärbten Glas. Der Glaskolben kann durch Bilden eines Glasrohrs aus dem gefärbten Glas und dann folgender Bildung des Glaskolbens aus dem Glasrohr wie im herkömmlichen Verfahren hergestellt werden.

<Herstellen der Glasrohre>

[0026] Ein Glasansatz mit zugegebenem Mo und S wird geschmolzen, um so die Zusammensetzung des gefärbten Glases wie vorher beschrieben herzustellen, dann wird das Glasrohr aus dem geschmolzenen gefärbten Glas durch Ziehen des geschmolzenen Glases unter Verwendung eines herkömmlichen Ziehverfahrens wie etwa Handziehen und Herunterziehen usw. hergestellt werden.

<Verarbeitung und Formgebung des Glaskolbens>

[0027] Die vorher erhaltenen Glasrohre werden durch einen Brenner erwärmt und dann in einen Glaskolben mit einer gewünschten Form gemäß dem herkömmlichen Verfahren, wie etwa Blasen, gebildet.

<Färbebehandlung>

[0028] In dem Vorgang zur Herstellung des gefärbten Glases für die Beleuchtungstechnik der vorliegenden Erfindung, neigt die Färbung aufgrund von Mo-S verstärkt zu werden, falls das gefärbte Glas einer Erwärmung an einem bestimmten Temperaturbereich unterzogen wird, im Vergleich mit dem Fall, dass das gefärbte Glas geschmolzen und dann unverzüglich gekühlt wird. Daher kann, wenn notwendig, die Färbebehandlung an das gefärbte Glas oder den gefärbten Glaskolben, gebildet wie vorher beschrieben, angewendet werden, um eine erwünschte Farbe zu ergeben. Die Färbung wird unter Verwendung eines Stapel- oder kontinuierlichen elektrischen Ofens bei 450-620°C für 10-300 Minuten, bevorzugt bei 450-580°C für eine Stunde durchgeführt. Wenn die Temperatur niedriger als 400°C ist, würde längere Zeit benötigt werden, was entsprechend die Herstellungskosten anhebt. Wenn die Temperatur höher als 620°C ist, tritt eine Verformung des gefärbten Glaskolbens auf, oder eine klare Färbung ist nicht erhältlich.

[0029] Die Färbebehandlung ist wirkungsvoll, um die Bildung und Präzipitation von schwarzen Kristallen von Mo-S in dem Glas aufgrund der Zugabe einer Überschussmenge des Farbstoffs zu verhindern, und um stabil gefärbtes Glas oder gefärbte Glaskolben für die Beleuchtungstechnik, insbesondere die gefärbten Glaskolben verwendet für Fahrtrichtungsanzeigeleuchten von Automobilen. Zusätzlich hat, für die Herstellung von Abdeckungen, verwendet für Nebellampen von Automobilen, die Färbebehandlung einen Vorteil der einfachen Kontrolle der Chromatizität des gefärbten Glases.

[0030] Die hier beschriebene erwünschte Farbe, welche die Farbe der Fahrtrichtungsanzeigerleuchte von Automobilen ist, wird durch die Chromatizität gemäß dem XYZ-Farbsystem (CIE 1931 Kolorimetrisches Standardsystem) etabliert durch die Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) definiert.

1. Die orange (gelb-rote) Farbe standardisiert durch die europäische Wirtschaftskommission (ECE) und die japanischen Industriestandards (JIS) ist wie folgt.

1) $0,429 \geq y \geq 0,398$

2) $z \leq 0,007$

3) $x + y + z = 1.$

2. Der Verband der Automobilingenieure (SAE) hat eine Bedingung für die gelbe (Bernstein) Farbe festgelegt und die sollte innerhalb des folgenden Bereichs sein.

1) $y = 0,39$

2) $y = 0,79 - 0,67x$

3) $y = x - 0,12.$

[0031] Für die für Nebellampenabdeckungen verwendete gelbe Farbe, hat die JIS die Standards für die blassgelbe Farbe festgelegt, die innerhalb der folgenden Bereiche ist.

1) $y \geq 0,138 + 0,580x$

2) $y \leq 1,290x - 0,100$

3) $y \geq -x + 0,940$

4) $y \leq -x + 0,992$

5) $y \geq 0,440.$

[0032] Der vorher beschriebene SAE-Standard als der Standard für die orange Farbe verwendet für Fahrtrichtungsanzeigerleuchten von Automobilen und ähnlichen, ist ein gemeinsamer Standard, angewendet in einem Teil der nordamerikanischen Staaten. Mit Blick auf die Gleichmäßigkeit des Produkts, werden der ECE-Standard und der JIS-Standard, welche in dem SAE-Standard enthalten sind, im Wesentlichen weltweit

angewendet. Folglich werden die in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Farben dem ECE-Standard oder JIS-Standards unterworfen.

[0033] Das gefärbte Glas oder der gefärbte Glaskolben für die Beleuchtungstechnik und die gefärbten Glasabdeckungen in gelber bis oranger Farbe können wie vorher beschrieben erhalten werden. Insbesondere, da die für Fahrtrichtungsanzeigerleuchten und Abdeckungen für Nebelleuchten von Automobilen usw. verwendeten gefärbten Glaskolben erforderlicherweise eine festgelegte Chromatizität haben, ist es erforderlich, die Chromatizität des gefärbten Glases und des gefärbten Glaskolbens durch Kontrolle des Gehalts an Mo und S in dem Glas, der Kontrolle der Erwärmungstemperatur und die Dauer der Erwärmung der Färbbehandlung sicherzustellen, und die Zusatzmenge des Seltenerdeoxids, wie etwa TiO_2 , La_2O_3 und Nd_2O_3 einzustellen.

Beispiele

[0034] Nun wird die vorliegende Erfindung ferner mit Bezug auf die Beispiele und die Vergleichsbeispiele beschrieben.

[0035] Nun wird die Zusammensetzung und die optischen Eigenschaft jedes Glases in den Beispielen (Nr. 1–14) der vorliegenden Erfindung und den Vergleichsbeispielen (Nr. 15–20) in den Tabellen 1–4 gezeigt.

Tabelle 1

Gew. - %

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Grundglas- zusammensetzung	SiO_2	68.7	70.2	67.3	68.7	68.7
	Al_2O_3	1.5	1.8	3.8	1.5	1.5
	B_2O_3	1.9	1.8	-	1.9	1.9
	MgO	1.1	1.0	1.3	1.1	1.1
	CaO	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1
	SrO	5.9	5.5	2.2	5.9	5.9
	BaO	2.7	2.5	9.0	2.7	2.7
	Li_2O	1.5	1.4	1.3	1.5	1.5
	Na_2O	9.0	8.5	8.1	9.0	9.0
	K_2O	5.6	5.3	4.9	5.6	5.6
Farbstoff	MoO_3	0.15	0.15	0.15	0.05	0.10
	S	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	TiO_2	-	-	-	-	-
	La_2O_3	-	-	-	-	-
	Nd_2O_3	-	-	-	-	-
optische Eigenschaft	Farbe	tief gelb	gelb	tief gelb	gelb	gelb
	Transparenz	klar	klar	klar	klar	klar
	Beleuchtungs- verhältnis (%)	75.7	79.4	71.7	83.2	77.8
	Chromatizität	0.532	0.520	0.541	0.506	0.525
	(x, y)	0.445	0.449	0.443	0.447	0.448

Tabelle 2

Gew. -%

		Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
Grundglas- zusammensetzung	SiO ₂	68.7	68.7	68.7	70.2	68.7
	Al ₂ O ₃	1.5	1.5	1.5	1.8	1.5
	B ₂ O ₃	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9
	MgO	1.1	1.1	1.1	1.0	1.1
	CaO	2.1	2.1	2.1	2.0	2.1
	SrO	5.9	5.9	5.9	5.5	5.9
	BaO	2.7	2.7	2.7	2.5	2.7
	Li ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5
	Na ₂ O	9.0	9.0	9.0	8.5	9.0
	K ₂ O	5.6	5.6	5.6	5.3	5.6
Farbstoff	MoO ₃	0.30	0.60	0.30	0.05	0.15
	S	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
	TiO ₂	-	-	-	-	1.0
	La ₂ O ₃	-	-	-	-	-
	Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	-
optische Eigenschaft	Farbe	gelb	blassgelb	orange	tief gelb	tief gelb
	Transparenz	klar	klar	klar	klar	klar
	Beleuchtungs- verhältnis (%)	82.1	86.4	66.1	73.1	72.3
	Chromatizität	0.510	0.489	0.556	0.536	0.540
	(x, y)	0.449	0.442	0.435	0.444	0.443

Tabelle 3

Gew-%

		Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Vergleichs- beispiel 15
Grundglas- zusammensetzung	SiO ₂	70.1	70.1	68.7	68.7	68.7
	Al ₂ O ₃	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	B ₂ O ₃	-	-	1.9	1.9	1.9
	MgO	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	CaO	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	SrO	6.0	6.0	5.9	5.9	5.9
	BaO	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
	Li ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Na ₂ O	9.3	9.3	9.0	9.0	9.0
	K ₂ O	5.7	5.7	5.6	5.6	5.6
Farbstoff	MoO ₃	0.15	0.15	0.15	0.15	-
	S	0.05	0.08	0.1	0.1	-
	TiO ₂	1.0	1.0	1.0	1.0	-
	La ₂ O ₃	3.0	3.0	3.0	-	-
	Nd ₂ O ₃	-	-	-	3.0	-
optische Eigenschaft	Farbe	blassgelb	gelb	orange	orange	keine Farbe
	Transparenz	klar	klar	klar	klar	klar
	Beleuchtungs- verhältnis (%)	87.7	76.4	56.9	61.9	89.3
	Chromatizität	0.479	0.530	0.574	0.564	0.450
	(x, y)	0.431	0.447	0.420	0.429	0.407

Tabelle 4

		Gew. - %				
		Vergleichs- beispiel 16	Vergleichs- beispiel 17	Vergleichs- beispiel 18	Vergleichs- beispiel 19	Vergleichs- beispiel 20
Grundglas- zusammensetzung	SiO ₂	68,7	68,7	70,2	70,2	70,2
	Al ₂ O ₃	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8
	B ₂ O ₃	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8
	MgO	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0
	CaO	2,1	2,1	2,0	2,0	2,0
	SrO	5,9	5,9	5,5	5,5	5,5
	BaO	2,7	2,7	2,5	2,5	2,5
	Li ₂ O	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4
	Na ₂ O	9,0	9,0	8,5	8,5	8,5
	K ₂ O	5,6	5,6	5,3	5,3	5,3
Farbstoff	MoO ₃	0,15	-	-	0,30	0,80
	S	-	0,1	0,3	1,2	0,2
	TiO ₂	-	-	-	-	-
	La ₂ O ₃	-	-	-	-	-
	Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	-
optische Eigenschaft	Farbe	keine Farbe	keine Farbe	keine Farbe (leicht gelb)	schwarz	schwarz
	Transparenz	klar	klar	klar	schwarze Kristalle	schwarze Kristalle
	Beleuchtungs- verhältnis (%)	-	-	88,6	-	-
	Chromatizität (x, y)	-	-	0,462 0,418	-	-

[0036] Jede der Proben in den Tabellen 1 bis 4 wurde wie folgt hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wurden so wie in der angegebenen Zusammensetzung in den Tabellen gemischt. Die gemischten Materialien wurden in einem Aluminiumoxidtiegel getan, und für zwei Stunden in einem elektrischen Ofen, gehalten bei 1400°C, geschmolzen. Das geschmolzene Glas wurde auf einer Kohlenstoffplatte ausgeschüttet und für mehrere Stunden bei 450°C gegläht. Die geglähte Glasplatte wurde dann auf eine Stärke von 0,5 mm poliert und die Chromatizität und das Beleuchtungsverhältnis der polierten Glasplatte wurde unter Verwendung eines Leuchtdichtekolorimeters (BM-5) und eines Beleuchtungsmessers (IM-3), beide hergestellt durch Tokyo Kokagu Kikai Co., Ltd. (TOPCON CORPORATION). Jedes der in den Tabellen angegebenen Beleuchtungsverhältnisse (%) wird als ein Prozentverhältnis relativ zu der Beleuchtung einer nicht gefärbten transparenten Leuchte ausgedrückt.

[0037] Wie aus den Tabellen 1–4 ersichtlich, sind alle Proben Nr. 1–14 mit gelber bis oranger Farbe gefärbt. Die Farbe der Proben 8, 13 und 14 waren in dem Bereich des SAE-Standards, und insbesondere die Proben 13 und 14 entsprechen dem ECE-Standard und den JIS-Standards. Die Farben der Probe 2, 4–6 und 12 waren in dem Standardbereich für die gelbe Farbe gemäß den JIS-Standards.

[0038] Andererseits, da die Probe Nr. 15 des Vergleichsbeispiels kein Mo und S enthielt, hatte sie keine Farbe. Die Probe Nr. 16 enthielt kein S, obwohl sie 0,15 Gewichtsverhältnisse Mo, auf der umgewandelten Basis

zu MoO₃ relativ zu dem Gesamtgewicht der Grundglaszusammensetzung enthielt, und daher hatte sie keine Farbe. Jede der Proben Nr. 17 und 18 enthielt kein Mo, obwohl jede von ihnen 0,1–0,3 Gewichtsverhältnisse S relativ zu den Gesamtgewicht der Grundglaszusammensetzung enthielt, und es so keine gut sichtbare Farbe ergab.

[0039] Da jede der Proben Nr. 19 und 20 die Präzipitation von Mo-S in schwarzen Kristallen in dem Glas ausbildete, ist es nicht angemessen sie für die gefärbten Glaskolben zu verwenden. Es wird angenommen, dass die Präzipitation von Mo-S als schwarze Kristalle erzeugt wird, falls die Mo-S-Menge größer wird.

[0040] Die Bedingungen für die Färbung in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung und die optischen Eigenschaften der erhaltenen gefärbten Glaskolben sind in der Tabelle 5 für die Beispiele Nr. 21–30 und das Vergleichsbeispiel Nr. 31 gezeigt.

[0041] Jede der Proben in der Tabelle 5 wurde wie folgt hergestellt. Zuerst wurde die Grundglaszusammensetzung mit 70,2 Gew.-% SiO₂, 1,8 Gew.-% Al₂O₃, 1,8 Gew.-% B₂O₃, 1,0 Gew.-% MgO, 2,0 Gew.-% CaO, 5,5 Gew.-% SrO, 2,5 Gew.-% BaO, 1,4 Gew.-% Li₂O, 8,5 Gew.-% Na₂O und 5,3 Gew.-% K₂O mit einem Farbstoff mit einem Gewichtsverhältnis von 0,15 von MoO₃, 0,1 Gewichtsverhältnisse von S, 1,0 Gewichtsverhältnisse von TiO₂ und 3,0 Gewichtsverhältnisse von La₂O₃ hinzugegeben. Die gemischten Materialien wurden in einem geschlossenen Hafen geschmolzen, um das gefärbte Glasrohr (Durchmesser: 20,0 mm, Stärke: 0,82 mm) zu bilden.

[0042] Dann wurden die gefärbten Glaskolben T-20 (eine Form in Übereinstimmung mit JIS, Durchmesser: 20,0 mm, Stärke: 0,82 mm), verwendet für Fahrtrichtungsanzeigerleuchten von Automobilen, unter Verwendung einer Formmaschine geformt. Dann wurden die geformten Glaskolben unter Verwendung eines Stapelofens bei der Temperatur und der Dauer, angegeben in der Tabelle, unterzogen, um so die Proben zu erhalten.

Tabelle 5

Bedingung Probe	Färbebedingung		optische Eigenschaft	
	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Beleuchtungs- Verhältnis (%)	Chromatizität (x, y)
Beispiel 21	420	60	68,0	0,563 0,430
Beispiel 22	450	60	67,2	0,564 0,429
Beispiel 23	480	60	58,9	0,572 0,422
Beispiel 24	500	60	54,3	0,579 0,416
Beispiel 25	520	60	55,2	0,578 0,417
Beispiel 26	550	60	59,5	0,570 0,424
Beispiel 27	580	60	61,4	0,564 0,429
Beispiel 28	590	60	62,1	0,562 0,431
Beispiel 29	400	300	67,3	0,563 0,430
Beispiel 30	450	300	59,5	0,570 0,423
Vergleichs- Beispiel 31	–	–	65,7	0,556 0,435

[0043] Wie aus der Tabelle 5 ersichtlich, waren alle Proben Nr. 21 bis 30 in dem Bereich der orangen Farbe, spezifiziert im SAE-Standard, und insbesondere die Proben Nr. 22 bis 27 und 30 waren gefärbte Glaskolben, welche sowohl dem ECE-Standard als auch den JIS-Standards entsprachen.

[0044] Andererseits ergab die Probe Nr. 31 des Vergleichsbeispiels, bei dem keine Färbebehandlung durchgeführt wurde, eine orange Farbe, die gerade dem SAE-Standard entsprach, jedoch war die orange Farbe zu blass, im Vergleich mit der in den Beispielen erhaltenen Farbe, und gefärbte Glaskolben mit einer derartigen blassen Farbe können nicht für die gefärbten Glaskolben entsprechend dem ECE-Standard und dem JIS-Standard verwendet werden.

[0045] Wie vorher beschrieben, hat das erfindungsgemäße, gefärbte Glas für die Beleuchtungstechnik eine Formel R'₂O-RO-SiO₂, ergänzt mit Mo als MoO₃ in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 bis 0,6 und S in einem Gewichtsverhältnis von 0,01 bis 1,0. Obwohl das gefärbte Glas selbst wie es ist als das gefärbte Glas für die

Beleuchtungstechnik verwendet werden kann, können gefärbte Gläser mit verschiedenen klaren Farben im Bereich von gelb bis orange, durch die Färbbehandlung unter Erwärmen erhalten werden. Ferner kann gefärbtes Glas mit erwünschten Farben, geeignet für Fahrtrichtungsanzeigerleuchten und Nebelleuchtenabdeckungen für Automobile usw. unter Verwendung des erfindungsgemäß gefärbten Glases zur Verfügung gestellt werden.

[0046] Das Verfahren zur Herstellung eines gefärbten Glaskolbens gemäß der vorliegenden Erfindung erfordert nur, Mo und S in einer vorbestimmten Menge hinzuzugeben und eine Färbbehandlung durchzuführen, und andere Schritte können gemäß der herkömmlichen Verfahren für das Glas der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ durchgeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann einfach und sicher den gefärbten Glaskolben für die Beleuchtungstechnik mit erwünschten Farben, aber nicht ungleichmäßiger Färbung für Fahrtrichtungsanzeigerleuchten und Nebelleuchtenabdeckungen für Automobile und so weiter zur Verfügung stellen.

[0047] Da das gefärbte Glas und der gefärbte Glaskolben für die Beleuchtungstechnik gemäß der vorliegenden Erfindung keine gefährlichen oder toxischen Substanzen, wie etwa CdS, CdSe und $PbCrO_4$ enthält, gibt es keine Gefahr der Verursachung einer Umweltverschmutzung.

Patentansprüche

1. Gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik mit der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$, wobei R' ein Alkalimetallement und R ein Erdalkalimetallement ist, gekennzeichnet durch die Zugabe von Mo (Molybdän) als MoO_3 (Molybdäntrioxid) in einem Gewichtsverhältnis von 0,01–0,6 und S (Schwefel) in einem Gewichtsverhältnis von 0,01–1,0.

2. Gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Zugabe von Mo (Molybdän) als MoO_3 (Molybdäntrioxid), in einem Gewichtsverhältnis von 0,05–0,6, und S (Schwefel), in einem Gewichtsverhältnis von 0,02–0,75.

3. Gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, welches ferner TiO_2 (Titanoxid) enthält.

4. Gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, welches ferner TiO_2 und ein Seltenerdeoxid enthält.

5. Gefärbtes Glas für die Beleuchtungstechnik nach Anspruch 4, wobei das Seltenerdeoxid wenigstens eines ausgewählt aus La_2O_3 (Lanthanoxid) und Nd_2O_3 (Neodymiumoxid) ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines gefärbten Glaskolbens für die Beleuchtungstechnik, mit Formen eines gefärbten Glases mit der Formel $R'_2O-RO-SiO_2$ (wobei R' ein Alkalimetallement und R ein Erdalkalimetallement ist) unter Zugabe von Mo (Molybdän) als MoO_3 (Molybdäntrioxid), in einem Gewichtsverhältnis von 0,01–0,6, und S (Schwefel), in einem Gewichtsverhältnis von 0,01–1,0, in eine gewünschte Form, und Erwärmen des geformten Hohlkörpers auf 400–620°C, um eine Färbbehandlung darauf anzuwenden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Erwärmung bei der Färbbehandlung bei einer Temperatur von 450 bis 580°C über eine Zeitspanne von 1 Stunde durchgeführt wird.

8. Gefärbter Glaskolben für die Beleuchtungstechnik, hergestellt nach Anspruch 6 oder Anspruch 7, verwendet für eine Leuchte einer Fahrtrichtungsanzeigerleuchte und für eine Abdeckung einer Nebelleuchte von Automobilen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen