[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C03C 3/087
C03C 4/08

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94190328.1

[45]授权公告日 1999 年 4 月 7 日

[11]授权公告号 CN 1042826C

[22]申请日 94.4.28 [24]颁证日 98.12.25
[21]申请号 94190328.1
[30]优先权
[32]93.4.27 [33]US [31]08/053,603
[86]国际申请 PCT/US94/04671 94.4.28
[87]国际公布 WO94/25407 英 94.11.10
[85]进入国家阶段日期 95.1.26
[73]专利权人 利比－欧文斯－福特公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 P·L·海格比 B·E·彭罗德
R·G·贝克 J·J·郑
[56]参考文献
CN1052647A 1991. 7. 3 C03C4/08
CN1077438A 1993.10.20 C03C3/087
CN1079723A 1994. 6. 8 C03C4/08
CN1087612A 1994. 6. 8 C03C4/08
USA4701425 1987.10.20 C03C3/087
USA4792536 1988.12.20 C03C3/08
USA4792536 1988.12.20 C03C3/087
USA5112778 1992. 5.12 C03C6/04
[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
审查员 00 00

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 玻璃组合物

[57]摘要

一种中性的、通常是绿色的吸收红外能和紫外辐射的玻璃组合物，其中含有常规的钠钙浮法玻璃组分、较高浓度并适度还原的铁以及钛的氧化物。所得到的玻璃在选定的3mm至5mm的厚度下显示出光源A可见光透光率至少为70%，总太阳能透射率不大于约46%，紫外辐射透过率不大于约38%。玻璃中的钛的氧化物以及至少一部分铁由在玻璃配料配方中加入钛铁矿来提供。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种中性的、通常是绿色的钠钙玻璃组合物，其中包含作为基本组分的从0.4 %到0.9 %重量的Fe_2O_3，0.1 %到0.5 %重量的FeO和0.25 %到1.25 %重量的TiO_2，该玻璃组合物的光源A可见光透射率大于70 %，总太阳能透射率不大于46 %，紫外辐射透射率不大于38 %。

2.根据权利要求1中定义的玻璃组合物，它具有由以下的CIELAB值规定的颜色：a* = − 10 ± 10; b* = 4 ± 5； L = 89 ± 10。

3. 根据权利要求1中定义的玻璃组合物，其中FeO的重量百分数表明用Fe_2O_3表示的总铁量的还原百分数是从19 %到不超过50 %。

4. 根据权利要求1中定义的玻璃组合物，其中包括从0.45 %到0.9 %重量的Fe_2O_3、0.1 %到0.3 %重量的FeO和0.25 %到1 %重量的TiO_2。

5. 根据权利要求4中定义的玻璃组合物，其中包括从0.6 %到0.9 %重量的Fe_2O_3、0.1 %到0.3 %重量的FeO和0.4 %到0.9 %重量的TiO_2。

6. 根据权利要求4中定义的玻璃组合物，其中FeO的重量百分数表明用Fe_2O_3表示的总铁量的还原百分数为20 %到29 %。

7. 根据权利要求4中定义的玻璃组合物，它具有由以下CIELAB值规定的颜色：a* = − 8 ± 4; b* = 2 ± 3 / − 2； L = 89 ± 2。

8. 根据权利要求1的钠钙玻璃组合物，其中玻璃组合物在选定的从3mm到5mm的标称厚度下，其光源A可见透射率、总太阳能透射

率和紫外辐射透射率与权利要求 1 相同。

9. 根据权利要求 1 的钠钙玻璃组合物，其中包含作为基本组分的从 0.6 % 到 0.9 % 重量的 Fe_2O_3、从 0.1 % 到 0.3 % 重量的 FeO，和从 0.4 % 到 0.9 % 重量的 TiO_2，该玻璃组合物在 4mm 的标称厚度下，其光源 A 可见透射率、总太阳能透射率和紫外辐射透射率与权利要求 1 相同。

10. 根据权利要求 9 中定义的玻璃组合物，其中 FeO 的重量百分数表明用 Fe_2O_3 表示的总铁量还原百分数是从 20 % 到 29 %。

11. 根据权利要求 10 中定义的玻璃组合物，它在 4mm 的标称厚度下总太阳能透射率不超过 45 %，紫外辐射透射率不超过 36 %。

12. 根据权利要求 1 的玻璃组合物，其中含的百分重量如下的基础玻璃组合物，其中含的百分重量如下的基础玻璃组分为:

SiO_2	65 - 80
Na_2O	10 - 20
CaO	5 - 15
MgO	1 - 10
Al_2O_3	0 - 5
K_2O	0 - 10
BaO	0 - 5

以及痕量的（如果有的话）熔化和精制助剂，该玻璃组合物在 3mm 到 5mm 的标称厚度下，其光源 A 可见透射率、总太阳能透射率和紫外辐射透射率与权利要求 1 相同。

13. 根据权利要求 1 的玻璃组合物，其中含的百分重量如下的基

础玻璃组分为:

SiO_2	70 - 74
Na_2O	12 - 14
CaO	6 - 10
MgO	3 - 4
Al_2O_3	0 - 2
K_2O	0 - 1

以及痕量的（如果有的话）熔化及澄清助剂，和基本上由以下成分组成的着色剂:

Fe_2O_3	0.45-0.9 重量%
FeO	0.1-0.3 重量%
TiO_2	0.25-1 重量%，

该玻璃组合物在 3mm 到 5mm 的标称厚度下，其光源 A 可见透射率、总太阳能透射率和紫外辐射透射率与权利要求 1 相同。

14.一种制造吸收紫外辐射的中性绿色玻璃组合物的方法，该玻璃组合物含有铁和钛的氧化物，所述的方法包括将钠钙浮法玻璃配料混合物混合、加热和熔化，该混合物中含有砂、纯碱、白云石、石灰石和选自芒硝与石膏的硫酸盐，所作的改进包括在配料中加入钛铁矿作为最终形成的玻璃中钛氧化物的来源和至少一部分铁的氧化物源。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中钛铁矿中含有最多达 50 % 的 FeO 。

说　明　书

玻璃组合物

本发明涉及其中含有铁和钛的氧化物的吸收紫外和红外辐射的钠钙玻璃组合物，以及制造该组合物和由其形成玻璃制品的方法。更具体地说，本发明涉及中性的、通常是绿色的玻璃组合物，它兼有特定的吸能和透光性能。这种优选的的玻璃具有范围狭窄的主波长和颜色纯度。本发明特别适用于制造汽车和建筑用的窗玻璃，这种玻璃要求可见光透过率高、而总太阳能和紫外辐射透射率低。

通常都知道利用掺加铁来制造吸收热或红外辐射的钠钙玻璃。该铁在玻璃中一般以氧化亚铁（FeO）和氧化铁（Fe_2O_3）两种形式存在。氧化亚铁和氧化铁之间的平衡对玻璃的颜色和透光性有直接和重要的影响。随着氧化亚铁含量的增加（由于化学还原氧化铁的结果），红外吸收增加，但紫外吸收减小。FeO相对于Fe_2O_3向更高浓度的移动还造成了玻璃的颜色由黄色或黄绿色变成较深的绿色或蓝绿色，这降低了玻璃的可见光透射率。因此，为了使玻璃具有较高的红外吸收作用而又不损害可见光透射率，先有技术认为必须制造总铁含量低的玻璃，其中的铁大部分由Fe_2O_3还原成FeO。

美国专利2,860,059 公开了一种总铁浓度低的吸收紫外线的玻璃组合物，据称其可见光透射率优于在汽车和建筑物窗玻璃中通常使用的浅绿蓝色玻璃。为了使玻璃保持其无色的外观和高的可见光透射率，最大铁含量为0.6%重量。在该玻璃中加入二氧化钛和最多达0.5%重

量的氧化铈，以提供吸收紫外辐射的能力。

美国专利1,936,231 公开了一种无色玻璃，其中加入很少量的作为紫外辐射截止剂的氧化铁，以便使所形成的玻璃保持高的可见光透射率。所提议的总铁含量是约0.35%重量。该专利还披露，可以向总铁含量低的玻璃组合物中加入铈的化合物作为紫外辐射截止剂。于是，最终形成的玻璃组合物保持其无色外观和高的可见光透射率。

美国专利4,792,536 公开了一种制造吸收红外能的玻璃的方法，该玻璃中的总铁浓度被高度还原成FeO。该专利还提到，增大玻璃组合物中的总铁量可以增强对红外能的吸收，但是，可见光的透射率会因此而降低到低于适合作为汽车窗玻璃的水平。所公开的方法采用一种两步的熔融和精制操作，这一操作提供了高度还原性的条件，从而增加了在从0.45%到0.65%重量的指定的总铁浓度中以亚铁形式存在的铁的数量。该专利还提到，必须有至少35%的铁被还原成FeO。最好是必须将50%以上的总铁量还原成亚铁状态。它还提到，可以向总铁含量低而且被高度还原的玻璃组合物中加入0.25%至0.5%重量的氧化铈以及一些TiO_2、V_2O_5和MoO_3，以便吸收紫外辐射。

美国专利5,077,133公开了一种绿色的吸热玻璃，其中含有氧化铈作为吸收紫外辐射的组分。根据该专利的另一项实施方案，可以用一定数量的TiO_2代替一部分氧化铈。这种玻璃组合物的总铁含量较高，即，在从0.7%到约1.25%重量的范围内。

根据本发明，提供了一种中性的、通常是绿色的玻璃组合物，它在玻璃厚度从约3 mm至5 mm的条件下，标准光源A可见光透射率至少为70%，总太阳能透射率不大于约46%，紫外辐射透射率不超过约38%，优选不超过约36%。这里所说的玻璃厚度应理解为玻璃

总厚度，包含该玻璃的窗玻璃可以由单片玻璃或者两片或多片玻璃构成，其总厚度处在所指出的范围内。另外，这里所提到的的辐射透过率是以以下的波长范围为基础的：

紫外	300-400纳米
可见	400-770纳米
总太阳能	300-2130纳米

这种组合物含有一种钠钙玻璃，并且包含作为基本组分着色剂的从0.4%到0.9%重量的Fe_2O_3、0.1%到0.5%重量的FeO、和0.25%至1.25%重量的TiO_2。这些玻璃具有从约495到535纳米的光源C主波长和从约2%到5%的颜色纯度。它们由总铁浓度（表示成Fe_2O_3）超过约0.45%的配料组合物制得。在这方面，玻璃工业中通常将玻璃组合物或配料中包含的总铁量称作“表示成Fe_2O_3 的总铁量”。但是，当玻璃配料熔化时，此总铁量中有一些被还原成FeO，而其余的则保持为Fe_2O_3。熔体中氧化亚铁与氧化铁之间的平衡是氧化－还原平衡的结果，在这里和所附的权利要求中表示成"亚铁值"。Fe_2O_3的还原不仅产生FeO，还生成氧气，从而减小了在最终形成的玻璃产品中两种铁化合物的重量和。结果，在最终形成的玻璃组合物中含有的FeO与Fe_2O_3 的实际重量之和将小于表示成Fe_2O_3 的配料中总铁重量。因此，应该了解，在这里和在所附的权利要求中使用的“总铁量”或“表示成Fe_2O_3 的总铁量”是指玻璃配料在还原前含有的总铁重量。还应该了解，这里和所附权利要求中使用的“亚铁值”是定义成在最终形成的玻璃中的氧化亚铁重量百分数除以用Fe_2O_3 表示的总铁重量百分数。

本发明的玻璃组合物特别适合制造用于汽车和建筑物窗玻璃的吸

收红外能和紫外辐射的玻璃。例如，这种组合物的玻璃板材可以钢化或回火，或者退火并且通过夹在中间的一层透明的树脂（例如由聚乙烯基缩丁醛构成）层压在一起，用来作为例如挡风玻璃。一般来说，作挡风玻璃用的玻璃板材的厚度在约1.7mm至2.5mm的范围内，而回火并作为侧窗和后窗使用的玻璃，厚度则在约 3 mm至 5 mm之间。

除非另外说明，这里和所附权利要求中使用的百分数（%）一词是指重量百分数（%）。使用波长弥散X－射线荧光测定 TiO_2 和表示成 Fe_2O_3 的总铁重量百分数。确定总铁量的还原百分数时先用分光光度计在1060nm的波长下测定样品的辐射透过率。然后用1060nm的透射率值按照以下公式计算光密度：

$$\text{光密度} = \log_{10}\frac{To}{T}$$

（To＝100减去估计的反射损失＝９２；

T＝1060nm的透射率

然后用此光密度计算还原百分数：

$$\text{还原百分数} = \frac{(110)\times(\text{光密度})}{(\text{玻璃厚度，mm})\times(\text{总}Fe_2O_3\text{重量分数})}$$

对于作汽车挡风玻璃用，吸收红外能和紫外辐射的玻璃必须符合联邦规定，该规定要求标准光源A可见光透射率大于７０%。在现代汽车中使用的较薄的玻璃容易达到７０%光源A标准，但是这也造成了红外能和紫外辐射透过率增加。结果，汽车制造厂不得不适当地加大空调设备以抵消较大的受热量，而且被迫增大织物和内部塑料元件中的紫外辐射稳定剂用量以防止它们降解。

当把本发明的玻璃组合物制成总玻璃厚度约为3 mm至5 mm时，它的光源A可见光透射率至少为70%，并且具有很理想的综合的红外能与紫外辐射透射率。本发明组合物的总太阳能透射率在选定的3 mm至5 mm玻璃厚度下不超过约46%。最好是，在这样的厚度下的总太阳能透过率不大于约45%。总太阳能透过率是在所有太阳能波长范围内太阳能透过率的量度。它是一个覆盖了透射率一波长（包括可见、红外和紫外能波长），曲线下面积的积分项。本发明组合物在选定的3 mm至5 mm的玻璃厚度下紫外辐射透射率不起过约38%，而且一般不超过约36%。紫外辐射透射率是代表透射率一波长（300－400nm）曲线下面积的一个积分项。本领域技术人员当然会了解，可以在上述的本发明组成范围内定制特定的组合物，以便在所要求的特定厚度下产生上述的理想性质。

用常规的玻璃配料组分混合装置混炼的本发明的合适配料包括沙、石灰石、白云石、纯碱、芒硝或石膏、铁丹、碳和钛化合物（例如二氧化钛）。在这方面，根据本发明的一项重量的实施方案，出乎意料地发现使用钛铁矿作为钛源特别有利，它除了二氧化钛之外还提供了至少部分数量的Fe_2O_3 将这些配料在常规的玻璃制造炉中方便地一起熔化，形成中性的、通常是绿色的吸收红外能和紫外辐射的玻璃组合物，随后可以将其连续地浇铸到浮法玻璃工艺中的熔融金属浴上。这样制得的平板玻璃可以作成建筑用窗玻璃，或者切割和构成（例如用压粘法）汽车窗玻璃。

如上所述，与颜料级的二氧化钛（TiO_2）相比，钛铁矿（钛酸亚铁）作为玻璃配料组分有几个优点。例如，具体地就操作而言，钛铁矿天然地以碎屑状沙粒大小的颗粒存在，而二氧化钛是一种昂贵的

人造细粉。钛铁矿的颗粒在重力下自由流动，通常与石英砂的休止角相同。因为钛铁矿的颗粒大小处在与其它玻璃配料组分相同的范围内，所以它在湿的配料混合器中能充分混匀而不分离。二氧化钛细粉由于粘聚性的分子吸引（例如范德华力）而不能自由流动。分离和均化是由于二氧化钛粉和玻璃配料组分之间粒度相差过大而发生的问题。细粉更难在称量室称重和转移，结果造成玻璃化学成分的波动。掺混不好造成了玻璃质量问题，并且加大了玻璃的化学成分波动。

此外，从熔化和化学角度来看使用钛铁矿也有好处。钛铁矿颗粒是黑色的，它吸收热量并且容易溶在玻璃熔体中。二氧化钛粉是白色的，它反射热量，因此需要额外的能量进入溶液。如果二氧化钛粉由于混合不好或流动问题而团聚，则会更难熔化。

还原态氧化物的存在提高了熔体的稳定性，已经将它与良好的玻璃质量相关联。钛铁矿通常含最多达50%的FeO，这有助于玻璃熔体的还原和对玻璃光学性质的控制。通常使用碳来控制玻璃的氧化状态。钛铁矿改进了对氧化状态的控制，因为它在高温下的稳定性大得多。碳被转化成二氧化碳，而钛铁矿中的铁和钛则直接转移到玻璃中，没有任何挥发。

本发明的熔化并浇铸的钠钙玻璃组合物中包括：

A）约65%至约80%重量的SiO_2；

B）约10%至约20%重量的Na_2O；

C）约0%至约10%重量的K_2O；

D）约1%至约10%重量的MgO；

E）约5%至约15%重量的CaO；

F）约0%至约5%重量的Al_2O_3；

G）约0%至约5%重量的BaO；

H）约0.4%至约0.9%重量的Fe_2O_3；

I）约0.1%至约0.5%重量的FeO，FeO的这一百分含量表示配料中总铁量的还原百分数是从约19%到不超过50%（亚铁值）；和

J）约0.25%至约1.25%重量的TiO_2；

最好是，最终形成的玻璃组合物基本上由以下成分构成：

A）约70%至约74%重量的SiO_2；

B）约12%至约14%重量的Na_2O；

C）约0%至约1%重量的K_2O；

D）约3%至约4%重量的MgO；

E）约6%至约10%重量的CaO；

F）约0%至约2%重量的Al_2O_3；

G）约0.45%至约0.9%重量的Fe_2O_3；

H）约0.1%至约0.3%重量的FeO；这一FeO百分含量表示配料中总铁量的还原百分数是从约20%到不超过29%（亚铁值）；和

I）约0.25%至约1%重量的TiO_2；，除了或许微量的残留的熔融助剂和／对玻璃的性质没有影响的杂质以外，玻璃中不再有其它成分。

对于标称厚度4mm的玻璃，玻璃中的Fe_2O_3含量是从约0.6%至约0.9%重量。

二氧化硅构成玻璃的基体。氧化钠、氧化钾、氧化镁和氧化钙起降低玻璃熔化温度的助熔剂的作用。氧化铝调节玻璃的粘度并防止非玻璃化。另外，氧化镁、氧化钙和氧化铝一起起着改进玻璃耐久性的作用。芒硝或石膏起澄清剂的作用，碳则是已知的还原剂。

铁通常以铁丹或Fe_2O_3的形式加入，但是最好至少一部分是钛铁矿，并且被部分还原成FeO。配料中铁的总量是关键，用Fe_2O_3表示时必须等于约0.45%至约1%重量，最好是约0.6%至1.0%。同样，还原度或亚铁值也很重要，应当在19%至50%之间，最好在20%和29%之间。上述的总铁量和从三价铁还原成二价铁的程度范围使玻璃中Fe_2O_3浓度为约0.4%至约0.9%重量，FeO浓度为约0.1%至约0.5%。如果铁的还原度比所述范围高，则玻璃变得太深，光源A可见光透射率将降至70%以下。另外，玻璃配料的熔化变得更加困难，因为FeO含量的增加妨碍了热量向熔体内部穿透。如果铁的还原少于所述数值，或者使用的总铁量较少。则所要求厚度的玻璃的太阳能透过率会升到约46%以上。最后，如果所用的总铁量高于所述数值，则能够穿透到熔体内部的热量较少，配料的熔化会变得格外困难。

另外，作为紫外辐射吸收剂的二氧化钛的浓度，和铁一起也是平衡透射性质的关键。二氧化钛的浓度必须是从约0.25%至约1.25%重量，优选从约0.25%至约1.0%，最好是从约0.4%至约0.9%。更高浓度的二氧化钛会造成颜色向黄绿色移动，最终形成工业上不合格的颜色。低浓度的二氧化钛会使紫外辐射透射率无法接受地高。

可以看出，对于该铁和钛的氧化物的临界浓度限制与所要求的Fe_2O_3还原成FeO的程度这两者的协同作用，是制得一种中性的、通常是绿色的玻璃组合物，它的光源A可见光透射率大于70%，总太阳能透射率不超过约46%，紫外辐射透射率不大于约38%，最好是小于约36%。

再者，本发明的玻璃其特征以从约498至约535nm的光源C主波长，其颜色纯度为约2%至约5%，几乎总是从2%至4%。汽车的观察

窗玻璃的色纯度是一个重要参数，应当保持在尽可能低的水平。作为比较，蓝玻璃的色纯度高达约10%，因此作为汽车观察窗玻璃不太理想。用另外的参数表示，本发明的玻璃必须具有由CIELAB系统规定的颜色如下：$a^*=-10\pm10$；$b^*=4\pm5$；$L=89\pm10$。最好是玻璃的这些数值为：$a^*=-8\pm4$；$b^*=2+3/-2$；$L=89\pm2$。

实施例1－7

将典型的钠钙玻璃配料组分与铁丹、碳质还原剂和钛化合物（例如钛铁矿）一起混合，熔化，得到本发明的4mm厚试验样品。所得的玻璃样品的其特征如下：

4 mm玻璃的性质							
	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
用Fe_2O_3表示的总铁量(%)	0.48	0.846	0.836	0.767	0.9	0.81	0.681
还原成Feo的铁的%（亚铁值）	47.9	26.0	26.5	27.6	21.4	26.0	31.5
Fe_2O_3(%)	0.25	0.626	0.614	0.555	0.708	0.6	0.482
FeO(%)	0.207	0.198	0.199	0.191	0.173	0.190	0.193
TiO_2 (%)	0.96	0.45	0.823	0.654	0.65	0.65	0.7
光源A透射率（%）	71.3	71.2	70.3	71.9	70.9	71.3	71.7
总太阳能透射率（%）	42.6	43.3	42.5	44.3	45.2	43.8	43.8
紫外透射率（%）	36.8	36.0	32.0	34.3	34.3	31.8	34.6
主波长(nm)	527.3	509.6	532.9	524.4	531.7	533.6	527.9
颜色纯度(%)	3.1	2.76	3.6	2.8	3.58	3.4	3.7
L^*	88.29	88.25	87.78	88.57	87.08	88.32	88.46
a^*	-9.85	-9.39	-9.95	-9.15	-10.2	-9.31	-9.42
b^*	4.51	2.74	5.01	3.96	5.03	4.74	4.34

实施例4的玻璃的全成分如下（重量百分数）：SiO_2 ,73.0；Na_2O,13.9；CaO,7.8；MgO,3.4；Fe_2O_3 ,0.767；TiO_2 ,0.654；Al_2O_3 ,0.345；K_2O,0.08。

实施例7的玻璃的配料组合物含有（重量份数）：砂，145；石灰石，11；白云石，33；纯碱，50；石膏，1，铁丹，0.67；钛铁矿，2.25；碳，0.05。最终形成的玻璃全成分如下（重量%）：SiO_2，73.25；Fe_2O_3，0.697；Al_2O_3，0.168；TiO_2，0.70；CaO，7.786；MgO，3.44；Na_2O，13.92；K_2O，0.038。

上面已参照具体的实施例对本发明作了这一说明，但是应该清楚，可以象专业技术人员所了解的那样进行变动和修改而不偏离下述权利要求中所限定的本发明的范围。