

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7680760号
(P7680760)

(45)発行日 令和7年5月21日(2025.5.21)

(24)登録日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(51)国際特許分類 F I
C 0 3 B 5/16 (2006.01) C 0 3 B 5/16
C 0 3 B 5/225(2006.01) C 0 3 B 5/225

請求項の数 8 (全18頁)

(21)出願番号	特願2022-508781(P2022-508781)	(73)特許権者	522053517 オリバー・ピーステルト
(86)(22)出願日	令和2年8月7日(2020.8.7)		ドイツ国 3 8 6 4 0 ゴスラー, レンマ ー・シュトラッセ 4
(65)公表番号	特表2022-544766(P2022-544766 A)	(74)代理人	100118902 弁理士 山本 修
(43)公表日	令和4年10月21日(2022.10.21)	(74)代理人	100106208 弁理士 宮前 徹
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/072244	(74)代理人	100196508 弁理士 松尾 淳一
(87)国際公開番号	WO2021/032506	(74)代理人	100196597 弁理士 横田 晃一
(87)国際公開日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(72)発明者	オリバー・ピーステルト
審査請求日	令和5年7月6日(2023.7.6)		ドイツ国 3 8 6 4 0 ゴスラー, レンマ ー・シュトラッセ 4
(31)優先権主張番号	19192319.2		
(32)優先日	令和1年8月19日(2019.8.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガラスから鉄のような妨害金属を除去する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス組成物の製造方法であって、次の工程：

(i) 原材料ガラス組成物又は原材料ガラス組成物の成分を加熱することによって熔融原材料ガラス組成物を調製する工程；

(i i) 工程 (i) における熔融前の前記原材料ガラス組成物又は原材料ガラス組成物の成分に、工程 (i) における熔融中の前記原材料ガラス組成物、原材料ガラス組成物の成分又は前記熔融原材料ガラス組成物に、又は工程 (i) における熔融後の前記熔融原材料ガラス組成物に、1 種類以上の還元剤を加える工程であって、前記還元剤はアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、水素、一酸化炭素、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ガリウム、ゲルマニウム、ホウ素、又はそれらの任意の組み合わせから選択される 1 以上であり、前記還元剤を加えることにより、除去すべき金属イオンが 0 の酸化状態まで還元され、前記熔融原材料ガラス組成物の温度において気体である気体副生成物及び / 又は前記熔融原材料ガラス組成物の密度よりも高い密度を有して前記熔融原材料ガラス組成物から沈殿する固体副生成物の形成がもたらされる工程；

(i i i) 工程 (i) 及び (i i) の後に形成された気体副生成物及び / 又は固体副生成物を前記熔融原材料ガラス組成物から除去する工程であって、前記ガラス組成物中の鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンから選択される 1 つ以上のイオンの含有量が、前記原材料ガラス組成物

中のそれらの含有量に対して、50重量%以上減少する工程；
を含む上記方法。

【請求項2】

前記還元剤が、水素及び一酸化炭素から選択される1つ又は両方である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記還元剤がケイ素である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記ガラス組成物中の鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンから選択される1つ以上のイオンの含有量が、前記原材料ガラス組成物中のそれらの含有量に対して、前記工程(iii)の後に70重量%以上、好ましくは90重量%以上減少する、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

10

【請求項5】

前記ガラス組成物中の鉄イオンの含有量が、前記原材料ガラス組成物中の鉄イオンの含有量に対して、前記工程(iii)の後に、50重量%以上、好ましくは70重量%、さらにより好ましくは90重量%減少する、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記工程(i)で使用される前記「原材料ガラス組成物の成分」が、好ましくはリサイクルガラスを含む、1以上のタイプのガラスである、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

20

【請求項7】

前記熔融原材料ガラス組成物から、板ガラス、窓ガラス、容器ガラス、及び光学ガラスから選択される1以上を製造する工程(iv)を更に含む、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

1種類以上のガスを前記熔融原材料ガラス組成物中に導入する、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、還元により着色イオンを除去することによってガラスを製造する方法、並びにこの方法により得られる生成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ガラスは、砂(ほとんどが SiO_2)、並びにソーダ(Na_2CO_3)、石灰($CaO/CaCO_3$)、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、三酸化ホウ素(B_2O_3)、炭酸カリウム、酸化カリウム、酸化鉛、酸化ゲルマニウム(GeO_2)、リン酸塩、酸化ナトリウム(Na_2O)、水酸化ナトリウム($NaOH$)、二酸化チタン(TiO_2)などのような他の添加剤から製造される。鉄、クロム、マンガン及びその他のような金属は、ガラスの着色をもたらす傾向がある。酸化鉄及び酸化クロム(II)は一般に緑色ガラスをもたらす、一方、硫黄は、鉄と一緒にあって、黄色からほぼ黒色のガラスをもたらす。いくつかの用途、例えばボトルについては着色が望ましいが、他の場合、例えば、板ガラス(窓、窓シールド、火災ガラス、ゴリラガラス)、低鉄ガラス(例えば、水槽、ディスプレイケース、窓、及び透明性が望まれる他の用途のため)、ハイテク材料(例えば、光ファイバ、レンズのような光学部品)、及びメタケイ酸ナトリウムのような化学物質に関しては透明ガラスが望まれる。

40

【0003】

一般に遭遇する着色イオンは、鉄、クロム、マンガン、銅、ウラン、ニッケル、及びコバルトである。しばしば原材料は既に着色イオンを含んでおり、したがって、イオン含有量を減少させるために多くの方法、例えば原材料を金属イオン封鎖剤で洗浄して鉄及び他

50

のイオンを除去する方法が開発されてきたが、この方法によっては原材料の表面上に存在するイオンのみが除去される。これらのイオンを単に表面から除去するのでは十分ではない可能性があることが理解される。別の技術は還元条件を使用して $Fe(III)$ を $Fe(II)$ に転化させることであり、それによって着色はある程度まで低減することができるが、鉄は実際にはガラス溶融物から除去されないため、鉄は排除されない。

【0004】

ガラス製造に関する一般的な情報は、Wolfgang Trier: Glasschmelzofen-Konstruktion und Betriebsverhalten, Springer, Berlin 1984に記載されている。一般に連続ガラス溶融タンク又はポット炉のいずれかを使用する、ガラスを製造するための2つのタイプの方法があることが知られている。この方法は、https://www.schott.com/advanced_optics/english/capabilities/melting.htmlに記載されており、次のように要約することができる。

10

【0005】

溶融前に、原材料(又はバッチ)を調製する。このプロセスの第1の工程は、いわゆるバッチレシピの成分を秤量することを含む。

歴史的に、るつぼオープン又はポット炉がこの溶融プロセスのために使用されてきた。ここでは、ガラス溶融プロセスにおける個々の工程は、連続した順番で実施される。

【0006】

より最近では、タンク溶融が導入されており、ここでは方法工程は連続的に実施され、大量生産のためにガラスを処理する場合には利点を与える可能性がある。しかしながら、両方の溶融プロセスは、今日においてガラス溶融のために未だ使用されている。

20

【0007】

ガラスを製造する方法は、通常は以下の工程を含む。

(i) 融解/溶融: 炉の内部に配置された原材料を含むバッチを加熱して溶融塊を形成し、化学反応のために、気体状の副生成物(例えば CO_2) がしばしば気泡の形成をもたらす。

【0008】

(ii) 精製: 溶融混合物から気泡を除去する。

(iii) 均質化: 気泡のない溶融混合物を攪拌する。

(iv) 鑄造&熱間成形: 液体ガラスを供給装置から排出して、バー、ロッド、又はブロックに成形する。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0009】

【文献】Wolfgang Trier: Glasschmelzofen-Konstruktion und Betriebsverhalten, Springer, Berlin 1984

【発明の概要】

【0010】

本発明は、還元によって着色イオンを除去することによってガラスを製造する方法、並びにこの方法により得られる生成物に関する。

40

一般に使用される砂は、15重量%以下の鉄イオンを含有し得る。透明なガラスを製造するためには、通常は少量($< 0.1\%$)の鉄を含有する原材料のみを使用するが、これは高価であり、常に入手可能ではない可能性がある。而して、本発明の目的は、かかる不純物を除去することであり、これによりガラスの変色を低減することができるだけでなく、より広範囲の原材料を透明ガラスの製造に使用することができるようになる。

【0011】

変色を除去するための従来公知の方法とは対照的に、本発明の方法は、原材料からの不純物の費用がかかる除去を必要としないが、ガラスの成分を混合して溶融した後に望ましくない金属イオンを除去することを可能にする。その結果、望ましくない金属イオンの除去は、より徹底的であるだけでなく、本発明において還元剤として使用される薬剤が一般

50

に容易にかつ安価に入手可能であるのでより安価である

更に、本発明方法は、広範囲の現在使用されているガラス溶融装置を用いて実施することができ、したがって、適合されたハードウェアに費用のかかる設備投資をすることなく実施することができる。

【0012】

これらの目的を達成するために、本発明は、原材料ガラス組成物を1種類以上の還元剤で処理することを提案する。還元剤は、原材料ガラス組成物又はその成分の溶融前、溶融中、又は溶融後に加えることができる。

【0013】

定義

本明細書で使用される「気体」、「液体」、及び「固体」という用語は、一般に25の温度及び1気圧の圧力におけるそれぞれの化合物の凝集状態を指すが、これは、本明細書で言及される、溶融ガラス組成物の温度より低く、好ましくは400 ~ 1720の沸点を有する任意の化合物を指す「気体上副生成物」を除く。本明細書で言及される用語「気体副生物」の理解を容易にするために、これはより好ましくは、600未満、より好ましくは400未満の沸点を有する任意の化合物を指すと定義し得る。上記において、沸点は1気圧の圧力に基づく。

【0014】

明らかに反対に示されない限りにおいて、本明細書中で「%」として特定される量は、「重量%」の量を指す。「重量」、「wt」、及び「質量」という用語は、本明細書では互換的に使用される。

【0015】

本発明において、特定の化合物又は成分は、それらの単数形又は複数形で言及される。他に明らかに示さない限りにおいて、単数形での言及は、1以上のそれぞれの化合物又は成分の言及として理解されるべきである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明は、還元によって着色イオンを除去することによりガラスを製造する方法、並びにこの方法により得られる生成物に関する。

【0017】

方法の工程

本発明方法は、好ましくは原材料ガラス組成物又は原材料ガラス組成物の成分を加熱することによって溶融原材料ガラス組成物を調製する工程(i)を含む。

【0018】

原材料ガラス組成物を調製するための任意の公知の方法を使用することができることを理解すべきである。原材料ガラス組成物の成分を別々に溶融し、次に溶融成分を混合して原材料ガラス組成物を形成することができる。或いは、成分を0 ~ 50のような周囲温度で混合して原材料ガラス組成物を形成し、これらの成分を混合した後に加熱する。原材料ガラス組成物の好適な成分を下記に記載する。

【0019】

工程(i)における温度及び加熱速度は特に限定されない。しかしながら、経済的な観点から、加熱速度は、好ましくは技術的に可能な限り速く、より好ましくは1 /分 ~ 50 /分の範囲、更により好ましくは2 /分 ~ 45 /分の範囲、更により好ましくは5 /分 ~ 40 /分の範囲、最も好ましくは10 /分 ~ 30 /分の範囲である。原材料ガラス組成物を加熱する温度は、通常は原材料ガラス組成物の化学組成によって定まる。この温度は、好ましくは400 ~ 1720の範囲、より好ましくは800 ~ 1700の範囲、更により好ましくは1100 ~ 1650の範囲、更により好ましくは1400 ~ 1600の範囲である。

【0020】

本発明方法は、工程(i)における溶融前、溶融中、又は溶融後に、原材料ガラス組成

10

20

30

40

50

物に1種類以上の還元剤を加える工程(i i)を更に含む。

1種類以上の還元剤は、任意の方法で原材料ガラス組成物に加えることができる。特に、それらは、工程(i)における溶融前、溶融中、又は溶融後に添加することができる。好ましくは、これらは原材料ガラス組成物が溶融状態にあるときに加える。しかしながら、本発明はこれに限定されない。原材料ガラス組成物の温度は特に限定されないが、原材料ガラス組成物は好ましくはこの温度において溶融状態であり、好ましくは工程(i)における加熱温度として示される範囲内である。

【0021】

固体還元剤(すなわち25及び1気圧で固体)は、固体として、又は(それらの融点より高い温度に加熱する場合には)溶融状態で加えることができる。液体還元剤は、原材料ガラス組成物に注入することができる。水素及び/又は一酸化炭素を含む気体混合物、例えば合成ガスのような気体還元剤は、好ましくは溶融原材料ガラス組成物を通してバブリングするように加えられる。このアプローチは、原材料ガラス組成物の望ましくない気体状純物、例えば二酸化炭素をより容易かつ完全に除去することができるという付加的な利点を有する。分圧差の結果として、二酸化炭素は例えば、空気、水素、又は水素/COの気泡中に拡散し、気泡の成長及び上昇により溶融物から除去される。このプロセスはまた、溶融ガラスを均質化してストリーキング及び結果として生じる光学的障害を防止するために使用される。更に、溶融ガラス組成物を形成するための従来の容器には、気体状不純物を除去するために溶融原材料ガラス組成物中に気体をバブリングするための好適な手段が既に設けられている場合がある。この場合、気体状還元剤を溶融原材料ガラス組成物中に導入する工程は、バブリングに使用される気体のタイプのみを、例えば、空気から、水素及び一酸化炭素、又は水素及び/又は一酸化炭素を含む気体混合物に変更すればよいので、既に利用可能な容器にいかなる変更も必要なく、更に追加の工程も必要ない。

【0022】

好ましくは、工程(i i)において、沈殿物の全質量に対して好ましくは20重量%以上(好ましくは35重量%以上、より好ましくは50重量%以上、更により好ましくは65重量%以上、最も好ましくは80重量%以上)の鉄、クロム、マンガン、銅、ニッケル、コバルト、及び/又はウラン金属から選択される1種類以上を含む沈殿物を形成する。

【0023】

本発明による方法は、場合により、工程(i)及び工程(i i)の後に形成された沈殿物を溶融ガラス組成物から除去する工程(i i i)を含む。

除去すべき1種類又は複数の還元剤及び金属イオンの選択に応じて、本発明方法において還元剤を加えることにより、通常は気体副生成物又は固体副生成物のいずれかの形成がもたらされる。

【0024】

気体副生成物の場合、気体副生成物は、いかなる特定の手段もなしに溶融ガラス組成物から除去することができ、又は溶融ガラス組成物中に気体還元剤と同じであってもなくてもよい気体をバブリングすることによって加速させることができる。気体副生成物は、通常は水素又は一酸化炭素又はそれらの混合物のような気体還元剤を使用する場合に形成される。1種類以上の還元剤を加えることによって形成される生成物(溶融ガラス組成物の温度において気体であり得る)としては、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Co(CO)_4$ 、 $Ni(CO)_4$ 、及び $Ru(CO)_5$ が挙げられるが、これらに限定されない。したがって、水素又は一酸化炭素或いはそれらの混合物のような気体還元剤を使用する場合には、この方法は、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Co(CO)_4$ 、 $Ni(CO)_4$ 、及び $Ru(CO)_5$ のような1種類又は複数の気体副生成物並びにそれらの混合物を、溶融ガラス組成物から脱離させることを可能にすることを含むことが好ましい。

【0025】

他方において、還元剤を使用することによって金属イオンの還元生成物の形成がもたらされる可能性があり、これは溶融ガラス組成物中に溶解しないか又は限定された程度しか溶解しない。かかる還元生成物は、通常は溶融ガラス組成物から沈殿し、溶融ガラス組成

10

20

30

40

50

物を保持する容器の底部において回収することができる。かかる還元生成物の例としては、Fe、Cr、Mn、Cu、Ni、Co、及び/又はUが挙げられるが、これらに限定されない。従って、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、水素、一酸化炭素、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ガリウム、ゲルマニウム、ホウ素、又はそれらの任意の組み合わせから選択される1種類以上で、好ましくは水素を含む1種類以上の還元剤、及び場合により電気も使用する場合には、この方法は、好ましくは工程(i)及び(ii)の後に形成された沈殿物を熔融ガラス組成物から除去することを含む。

【0026】

熔融ガラス組成物中で可溶でないか又は限定された程度でのみ可溶である金属イオンの還元生成物のような任意の気体副生成物及び非気体副生成物は、特にガラス組成物が熔融状態にある間に本発明方法において除去されることを理解すべきである。したがって、本発明の要旨によれば、固化したガラス相及び固化した副生成物相の分離などによって副生成物を除去するために熔融ガラス組成物を冷却する必要はない。むしろ、この方法は副生成物を除去するためにガラス組成物を固化させる必要なしに、連続的な様式で実施することができる。結果として、本発明方法は、よりコスト効率が良いだけでなく、より少ないエネルギーしか消費せず、より環境に優しい。

10

【0027】

更に、CO以外、及び場合により水素以外の還元剤を使用することにより、好ましくは非気体副生成物、より好ましくは固体副生成物(本明細書では沈殿物とも呼ばれる)、更により好ましくは粒子の形態の副生成物の形成をもたらされることをさ理解すべきである。固体副生成物は、好ましくは固体副生成物の沈殿を可能にするように、熔融ガラス組成物の密度よりも高い密度を有する。

20

【0028】

沈殿による金属の除去は、容器の底部上に粒子、好ましくは鉄粒子の形成をもたらす可能性がある。沈殿物は、メンテナンス中又は第2のフィーダーによって除去することができる。ポット炉の場合には、通常は、頂部ガラスモールドのみが使用され、析出物を含む底部ガラスモールドは廃棄される。

【0029】

工程(iii)で除去される1種類又複数の沈殿物は、通常は、沈殿物の全質量を基準として好ましくは20重量%以上(好ましくは35重量%以上、より好ましくは50重量%以上、更により好ましくは65重量%以上、最も好ましくは80重量%以上)の鉄、クロム、マンガン、銅、ニッケル、コバルト、及び/又はウラン金属から選択される1以上を含む。工程(iii)で除去される1種類又複数の沈殿物は、好ましくは本明細書において言及する還元剤を使用しなかった場合でも形成されるガラスの潜在的な沈殿物に関連しない。かかる沈殿物は、例えばガラスの成分の1以上がガラスの調製中に溶解しないため、又はガラス調製において使用される2以上の化合物が互いに反応して沈殿物を形成するために存在し得る。かかる沈殿物は、本質的に工程(iii)においても、還元された金属を含む沈殿物を除去する際に除去され得るが、本発明の要旨は、1種類以上の還元剤の添加による金属イオンの還元、及び場合により金属の還元によって形成されるこれらの金属を含む沈殿物の除去である。したがって、工程(iii)で除去される1種類又は複数の沈殿物は、好ましくは、1種類以上の還元剤が原材料ガラス組成物に加えられない点のみが異なる同様の方法と比較して、本発明方法において形成される沈殿物のみを指す。言い換えれば、工程(iii)において除去される1種類又複数の沈殿物は、好ましくは、工程(ii)を実施することによって本発明方法において形成される沈殿物のみを指す。しかしながら、これは、他の固体物質が(意図的に又は非意図的に)これらの沈殿物と一緒に(又は同時に)除去され得る可能性を排除しない。

30

40

【0030】

したがって、好ましい実施形態においては、工程(iii)は、「熔融ガラス組成物から1種類以上の金属を除去する」工程と呼ぶこともできる。かかる金属は、(工程(ii

50

）において）１種類以上の還元剤を使用することにより形成される金属であることを理解すべきである。更に、この用語はまた、熔融ガラス組成物から他の固体物質を同時に除去することを排除しないことを理解すべきである。

【 0 0 3 1 】

従って、本願の要旨は、除去すべき１種類又複数の還元剤及び金属イオンの選択に応じ、本発明方法において還元剤を加えることにより、好ましくは気体副生成物及び／又は固体副生成物の形成がもたらされることである。

【 0 0 3 2 】

更に好ましい実施形態においては、本発明は、以下の工程；

(i) 好ましくは原材料ガラス組成物又は原材料ガラス組成物の成分を加熱することによって熔融原材料ガラス組成物を調製すること；

(i i) 工程 (i) における熔融前、熔融中、又は熔融後に、原材料ガラス組成物に１種類以上の還元剤を加えること（ここで、還元剤は、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、水素、一酸化炭素、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ガリウム、ゲルマニウム、及びホウ素、又はそれらの任意の組み合わせから選択される１つ以上であり、１種類又は複数の還元剤を加えることによって気体及び／又は固体の副生成物の形成がもたらされる）；及び

(i i i) 場合により工程 (i) 及び (i i) の後に形成される沈殿物を熔融ガラス組成物から任意に除去すること（ここで、ガラス組成物中の鉄イオン、クロムイオン、マンガニオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンから選択される１種類以上のイオンの含有量は、原材料ガラス組成物中のそれらの含量と比べて５０重量％以上減少し、１種類以上の還元剤は、原材料ガラス組成物又はその成分の熔融前、熔融中、又は熔融後に加えることができる）；

を含むガラス組成物の製造方法に関する。

【 0 0 3 3 】

この方法には、ガラス組成物の製造において通常使用される任意の更なる工程を含ませることができる。例えば、本方法に、熔融ガラス組成物から、板ガラス、窓ガラス、容器ガラス、及び光学ガラスから選択される１以上を製造する工程 (i v) を更に含ませることができる。

【 0 0 3 4 】

本発明方法の一態様においては、リサイクルガラスのようなポストコンシューマガラスを工程 (i) におけるガラス組成物として使用することができる。この態様は、広範囲の潜在的な出発材料を与える。更に、異なる色をもたらし異なるタイプの金属イオンを含むガラスを使用する場合であっても、本発明方法は、最終生成物として透明なガラスを与えるのに依然として好適である。従って、分離及び／又はリサイクルが非常に困難であった種々のタイプのガラスの混合物をリサイクルするための手段を提供することができる。

【 0 0 3 5 】

本発明は更に、プリント回路基板のようなガラス繊維含有材料のリサイクルを可能にする。回路基板は、通常は大量のガラス繊維、並びに特定量の Fe、Cr、Mn、Cu、Ni、及び Co のような金属を、そのリサイクルを経済的及び技術的に非常に困難なものにする空間的配置及び比率で含む。本発明においては、かかる回路基板をガラス源として使用することができ、分離すべき金属を別々に回収し、次に他の産業において使用するためにリサイクルすることができる。回路基板の任意のプラスチックのような任意の有機成分（例えば炭素含有成分）は、好ましくは本発明において使用する前に回路基板を焼却処理することによって除去される。或いは、かかる回路基板は、任意のプラスチック部品を燃焼させるための酸化プロセスと組み合わせて使用することができる。

【 0 0 3 6 】

したがって、特に、回路基板のようなかなり非従来のな原材料を使用する場合には、本発明方法によって除去される金属イオンとして、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、白金、レニウム、パラジウム、水銀、銀、及び金のような貴金属も挙げるこ

10

20

30

40

50

ができる。

【 0 0 3 7 】

上記に加えて、特定の金属イオンの逐次除去を達成するために、異なる還元剤を逐次的に使用することが企図される。この逐次的除去は、最初に貴金属イオンを還元するためにより弱い還元剤を導入し、これらの貴金属をガラス組成物から除去し、その後、卑金属を還元するためにより強い還元剤を導入することによって達成することができる。本発明のこの態様は、例えば、第1の還元剤として回路基板（例えば元の基板又は焼却した基板）を使用し、その後、より強い還元剤、好ましくはアルミニウムを導入して卑金属を還元することによって実施することができる。このようにして、それによって添加されたSi及びAlを使用してアルミニウム - ケイ酸塩ガラスを製造することができた。

10

【 0 0 3 8 】

原材料ガラス組成物

当業者に公知のように、広範囲の異なる化学組成物をガラスにすることができる。異なる配合は、製造されるガラスの機械的、電気的、化学的、光学的、及び熱的特性に影響を及ぼす。全てのガラスタイプを特徴付ける単一の化学組成は存在しないので、本発明において使用する原材料ガラス組成物（及び本発明によって得られるガラス組成物）の化学組成の定義は特に限定されない。

【 0 0 3 9 】

通常のガラスは、形成剤、フラックス、及び安定剤を含む。形成剤は、熔融される成分の最大割合を構成する。通常のソーダ石灰シリカガラスにおいては、前者はシリカであり、これはしばしば砂の形態で導入される。フラックスは、形成剤が熔融する温度を低下させる。一般的に使用されるフラックスは、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムである。カリガラスの密度は、通常はソーダガラスの密度よりもわずかに高い。安定剤は、好ましくはガラスの強度及び耐水性を増加させるために加える。ガラス組成物のための安定剤の例としては炭酸カルシウムが挙げられる。

20

【 0 0 4 0 】

ガラス組成物のいくつかの成分は、炭酸塩の形態で出発材料として使用されることを理解すべきである。かかる炭酸塩から調製されたガラス組成物を加熱する場合には、ガラス組成物を通常は炭酸塩をそれぞれの酸化物に転化させるのに十分な温度に加熱し、この間に二酸化炭素ガスがプロセス中において形成され、次に一般に熔融ガラス組成物から除去する。本明細書で特定されるガラス組成物は、その中に含まれるそれぞれの金属酸化物の（計算又は測定）量によって呼ばれる。

30

【 0 0 4 1 】

一般的に瓶及び窓のために使用される一般的なソーダ石灰シリカガラスは、通常は70～75重量%のシリカ、10～15重量%の酸化ナトリウム、4～12重量%の酸化カルシウム、0.05～2重量%の酸化アルミニウム、0.01～1重量%の酸化カリウム、0.1～5重量%のMgO、及び0.5重量%以下の酸化鉄を含む。

【 0 0 4 2 】

対照的に、実験器具又は加熱器具において通常使用されるガラスは、一般により多量のシリカ、更には酸化ホウ素、並びにより少量の酸化ナトリウム及び酸化カルシウムを含む。

40

【 0 0 4 3 】

工程(i)において使用される原材料ガラス組成物の化学組成は特に限定されないが、透明度、熱伝導率、熱膨張率、引張強度、圧縮強度、又は屈折率のような特性を向上させる観点からは、それは、好ましくは、ガラス組成物の全重量を基準とする重量%で、30～100%のシリカ、15%以下の酸化ナトリウム、15%以下の酸化カルシウム、10%以下の酸化アルミニウム、15%以下の酸化カリウム、5%以下のMgO、20%以下の酸化鉄、70%以下の酸化鉛、15%以下の酸化ホウ素、15%以下の希土類金属、15%以下の酸化ゲルマニウム、及び5%以下の五酸化リンを含む。場合により、工程(i)において使用する原材料ガラス組成物の化学組成中に、合計で15%以下のLi、Rb、Cs、Be、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Z

50

n、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cf、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ga、As、In、Sn、Sb、Te、Tl、Bi、Ac、Th、Pa、U、及び/又はPuの酸化物を含ませることができる。

【0044】

純粋なシリカガラスは通常は約1720の融点を有するが、他の成分を含むガラスの融点は400程度の低さであり得る。したがって、本発明の工程(i)において使用する原材料ガラス組成物の融点は、好ましくは400～約1720の範囲である。

【0045】

工程(i)における原材料ガラス組成物は、原材料ガラス組成物のそれぞれの成分を別々か又は一緒に混合及び溶融させることによるか、又は予め調製されているか又はポストコンシューマーガラスのような既に使用されたガラスから誘導される原材料ガラス組成物を単に溶融することによって得ることができる。

10

【0046】

1種類又複数の還元剤

1種類又複数の還元剤のタイプは特に限定されず、原材料ガラス組成物から除去する金属イオンを還元するのに好適な任意の材料が挙げられる。還元剤の例としては、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、水素、一酸化炭素、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ガリウム、ゲルマニウム、ホウ素、又はこれらの任意の組み合わせ、及び電気分解が挙げられる。還元剤の好ましい例としては、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、水素、一酸化炭素、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ガリウム、ゲルマニウム、ホウ素、又はそれらの任意の組み合わせが挙げられる。これらのいずれも、単独か又は1種類以上の他の還元剤との任意の組み合わせで使用することができることを理解すべきである。例えば、上記の化合物の1以上の合金を使用することができる。好ましい還元剤は、一酸化炭素(CO)、水素(H₂)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、マグネシウム(Mg)、ナトリウム(Na)、又はこれらのいずれかの組合せである。更に、1種類以上の上記の還元剤を形成することができるという条件で、任意の上記の還元剤の前駆体を使用することができる。

20

【0047】

還元剤は、好ましくは溶融原材料ガラス組成物が形成されるように原材料ガラス組成物を加熱した後に加える。本明細書で使用される「還元剤」という用語には、好ましくは炭素は含まれない。更に、本明細書で使用される「還元剤」という用語は、溶融ガラス組成物中の炭素源及び水分の存在のために、好ましくは溶融ガラス組成物中に形成され得る任意のCO及び/又はH₂を含む。したがって、CO及び/又はH₂、又はこれらの気体を含む任意の混合物が「還元剤」の例として示される場合には、これらは好ましくはCO及び/又はH₂、又は原材料ガラス組成物を本明細書に開示される温度に加熱した後に溶融ガラス組成物中に導入されたこれらの気体を含む任意の混合物のみを指すことを理解すべきである。逆に、CO及び/又はH₂以外の任意の還元剤、又はこれらの気体を含む任意の混合物を、工程(i)において原材料ガラス組成物を融解する前に加えることができ、及び/又は工程(ii)において加えることができる。

30

40

【0048】

理論に縛られることは望まないが、上記の還元剤の使用により、通常は除去される金属イオンの、一般的には金属又はそれぞれの金属カルボニルへの還元がもたらされると推定される。還元剤は、除去される金属イオンの少なくとも1つを金属状態、即ち0の酸化状態に還元することが好ましい。

【0049】

また、電気分解を単独か又は本明細書中に開示される還元剤の1以上と組み合わせで使用することもできる。電気分解は、通常は溶融ガラス組成物中に配置される2つの電極の間に約0.5～50Vの電圧を印加することによって行われる。溶融ガラスは、電極の間を循環させることができる。この循環を助けるために、電極の間の距離は、好ましくは電

50

気化学的に標準の1 cmよりも大きく、例えば20 cm ~ 2 m、好ましくは50 cm ~ 1.5 m、より好ましくは80 ~ 100 cm、更により好ましくは90 ~ 110 cm、更により好ましくは約1.0 mの範囲の任意の距離である。電極のより大きな距離、溶媒として水を有しないこと、及び高温で作動させる結果として、電極の間の電圧は標準的な電極電位と比較して高い。電気分解を使用する場合、還元された金属イオンは通常は1つ又は複数のカソード上に沈殿する。更に、電圧を調整して特定のタイプの金属イオンを除去することができる。同様のプロセスは、2072において水晶石と酸化アルミニウムの溶解物からアルミニウムを生成するホール・エールルトプロセスである。更に、金属イオンの逐次的除去は、電気分解によって、例えば電圧を変化させることによって達成することができる。

10

【0050】

還元剤の量は、除去しなければならない金属の量によって定まる。(例えば好ましくは実験例において示されるようにエネルギー分散X線分光法(EDX)を使用して)除去すべき金属の総モル濃度を求めた後に、還元剤の必要な最小量を計算することができる。かかる場合、特に気体還元剤の場合のように生成物から容易に除去することができる場合には、過剰の還元剤をしばしば使用する。しかしながら、妨害金属(disturbing metals)を定量的に除去する必要がない場合には、除去すべき金属を完全に除去するために必要なよりもわずかに少ない還元剤を使用することも可能である。

【0051】

固体還元剤は、粉末、顆粒、又は棒状部材として加えることができる。添加中の還元剤の酸化を回避する観点からは棒状部材が好ましい。他方において、より高い反応速度が所望される場合には粉末が好ましい場合がある。かかる粉末は、通常は10 nm ~ 1 mm、好ましくは50 nm ~ 0.5 mm、より好ましくは100 nm ~ 0.2 mm、更により好ましくは500 nm ~ 100 μmの範囲の、レーザー回折によって求められる体積平均粒径を有する。顆粒は両方の効果の良好なバランスを与える。かかる顆粒は、通常は画像分析によって求めて1 mmより大きく50 mmまでの粒径を有する。

20

【0052】

本発明方法によって除去される1種類又複数の金属イオン

本発明方法によって除去される1種類又複数の金属イオンとしては、鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンから選択される1以上が挙げられるが、これらに限定されない。これらのイオンは、溶解ガラス組成物において通常遭遇する任意の酸化状態のものであり得ることを理解すべきである。例えば、鉄としては Fe^{2+} 及び/又は Fe^{3+} を挙げることができる。本発明方法において使用される還元剤は、通常は除去すべき1種類以上の金属イオンがそれぞれの0の酸化状態に還元されるように選択される。0の酸化状態は、1種類又複数のそれぞれの金属及び/又は1種類又複数の金属カルボニルによって表すことができる。

30

【0053】

当業者によって理解されるように、除去すべき金属イオンの幾つかは、酸化状態0への還元後に、本発明の溶解ガラス組成物が保持される温度より低い沸点を有するカルボニル化合物を形成し得る。したがって、特に1種類又複数の還元剤がCOを含む場合には、溶解ガラス組成物から蒸発するカルボニル化合物が形成され得る。これらのカルボニル化合物の除去は、通常は溶解ガラス組成物が保持される容器の底部又は側壁からバブリングすることによって溶解ガラス組成物中に1種類以上の気体を導入することによって促進及び増加させることができる。1種類以上の気体には、CO及び場合により水素を含ませることができ、又は含ませなくてもよい。

40

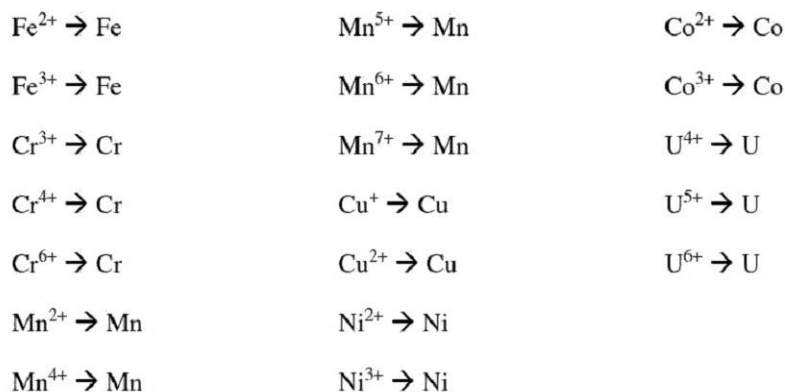
【0054】

CO以外の1種類又複数の還元剤を使用する場合、除去される1種類又複数の金属イオンは、好ましくはそれらの金属形態に還元される。例示として以下の例を示す。

【0055】

50

【化 1】



10

【0056】

それらの低い溶解度のために、これらの金属は通常は熔融ガラス組成物中に沈殿する。その結果、好ましくは金属粒子が形成される。これらの金属粒子は、通常はレーザー回折によって求めて $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の間の体積平均粒子径を有する。それらは通常は、場合により多結晶構造を有する球形である。鉄 (7.9 g/cm^3) のような除去すべき金属のガラス溶融物 (例えば 2.5 g/cm^3) よりも高い密度のために、粒子は熔融ガラス組成物から沈降する。1種類以上の還元剤の導入後に形成される沈殿物は、好ましくは、沈殿物の全質量を基準として好ましくは20重量%以上 (好ましくは35重量%以上、より好ましくは50重量%以上、更により好ましくは65重量%以上、最も好ましくは80重量%以上) の鉄、クロム、マンガン、銅、ニッケル、コバルト、及び/又はウラン金属から選択される1以上を含む。

20

【0057】

本発明方法により得られるガラス組成物

本発明方法を使用する結果として、生成物ガラス組成物を従前に可能であったよりも低いコストで得ることができるだけでなく、生成物はまた、最新技術の方法によって得られるガラス生成物よりも、透明度、熱伝導率、熱膨張率、引張強度、圧縮強度、及び/又は屈折率において優れていると考えられる。

30

【0058】

本発明方法によって得られるガラス組成物の化学組成は、鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンから選択される1種類以上のイオンの濃度が低減されることを除いて、原材料ガラス組成物の化学組成と同じであり得る。好ましくは、本発明の方法により得られるガラス組成物において、鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンの少なくとも1つの濃度は、1.0質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、より好ましくは0.2質量%未満、更により好ましくは0.1質量%未満、更により好ましくは0.5質量%未満、最も好ましくは0.2質量%未満である。更に好ましくは、鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンの合計濃度は、1.0質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、より好ましくは0.2質量%未満、更により好ましくは0.1質量%未満、さらにより好ましくは0.5質量%未満、最も好ましくは0.2質量%未満である。

40

【0059】

鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンから選択される1種類以上のイオンの濃度をこれらの範囲内に保持することにより、透明度、熱伝導率、熱膨張率、引張強度、圧縮強度、又は特定の屈折率のような特性を向上させることができる。

【0060】

50

本発明による使用

本発明はまた、溶融ガラス組成物中の鉄イオン、クロムイオン、マンガンイオン、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びウランイオンから選択される１種類以上のイオンの濃度を低下させるための１種類以上の還元剤の使用にも関する。

【００６１】

本発明は更に、ガラス組成物の透明度を増加させ、及び／又は着色を減少させるための、１種類以上の還元剤の使用に関する。

本発明のこれらの態様においては、還元剤は、好ましくはアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、水素、一酸化炭素、カリウム、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ガリウム、ゲルマニウム、ホウ素、又はそれらの任意の組み合わせから選択される１以上、及び電気分解であり、好ましくはアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、ケイ素、水素、一酸化炭素、及び電気分解、又はそれらの任意の組み合わせから選択される１以上であり、より好ましくは水素及び一酸化炭素から選択される１つ又は両方である。

【００６２】

より好ましくは、還元剤はケイ素である。更に好ましくは還元剤は電気分解であり、溶融ガラス組成物に印加される電圧は、好ましくは５０Ｖ以下、より好ましくは１０Ｖ以下である。

【００６３】

本発明方法の（好ましい）特徴は、本発明による使用にも適用することができることを理解すべきである。特に、還元剤のタイプ、還元を行う温度、及びガラス組成物のタイプなどを示す特徴は、本発明の使用にも適用することができる。

【実施例】

【００６４】

本発明は以下の実施例を参照することによってより良好に理解することができる。これらの実施例は本発明の特定の実施形態を表すものであり、本発明の範囲を限定するものとは意図しない。

【００６５】

実施例

方法：

試薬グレードの化学物質からバッチを調製し、これらは全て分解後に等量の酸化物に転化すると仮定される。バッチ（１００ｇ）をボールミル（Retsch Planeten-Kugelmühle PM 100）内で１時間混合し、るつぼ（Pt/Ir - 90 / 10 ~ 200 mL）中に配置し、電気抵抗炉（Nabertherm LHTCT 01/16）内で１４５０℃に２～３時間加熱した。均質な溶融物を予熱した鋼鑄型中に注入し、直ちに６５０℃に予熱されたマッフル炉（Nabertherm Muffelofen L 5/11）中に移し、６５０℃で２時間焼鈍することによって、バルクガラスを調製した。

【００６６】

ガラスの透明度

ガラスの透明度は、３８０nmにおける吸光度として定義される。３８０nmにおける吸光度を、UV/Vis/NIR分光法によって求めた。厚さ１cm（ $d = 1\text{ cm}$ ）のガラスプレートを分光計内に配置し、吸光度を測定した（Lambda 950 UV/Vis/NIR分光計PerkinElmer）。

【００６７】

ガラスの組成

ガラスの組成は、EDX（エネルギー分散型X線分光法）によって求めた。試料を、EDX-Unit XFlash検出器4010（Bruker axs）を有するEVO 50 XVP（Zeiss）中に入れた。他に示さない限りにおいて、それぞれの物質含量／量はそれぞれの成分の合計質量を基準とする重量％で示す。

【００６８】

実施例 1

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

	実施例 1	比較例 1
還元剤	CO	なし
金属除去方法	ガラス熔融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	72.7	72.6
Al ₂ O ₃	0.7	0.7
FeO	0.3	0.4
CaO	8.6	8.6
MgO	4.1	4.1
Na ₂ O	13.3	13.3
K ₂ O	0.3	0.3
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.10	0.13

10

【 0 0 7 0 】

実施例 2

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

	実施例 2	比較例 2
還元剤	CO	なし
金属除去方法	ガラス熔融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	69.2	68.9
Al ₂ O ₃	1.3	1.4
FeO	1.0	6.1
CaO	10.1	10.1
MgO	6.3	1.6
Na ₂ O	11.7	11.6
K ₂ O	0.4	0.4
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.30	1.9

30

【 0 0 7 2 】

実施例 3

【 0 0 7 3 】

40

50

【表 3】

	実施例 3	比較例 3
還元剤	H ₂	なし
金属除去方法	ガラス熔融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	75.5	68.4
Al ₂ O ₃	0.1	0.1
FeO	0.3	9.7
CaO	5.2	4.8
PbO	2.7	2.5
Na ₂ O	4.5	4.1
K ₂ O	11.5	10.5
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.10	3.1

10

【 0 0 7 4 】

実施例 4

【 0 0 7 5 】

【表 4】

	実施例 4	比較例 4
還元剤	Al	なし
金属除去方法	ガラス熔融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	68.2	68.2
Al ₂ O ₃	7.2	5.2
FeO	0.0	2.0
CaO	9.7	9.7
Na ₂ O	13.0	13.0
K ₂ O	1.9	1.9
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.01	0.6

30

【 0 0 7 6 】

実施例 5

【 0 0 7 7 】

40

50

【表 5】

	実施例 5	比較例 5
還元剤	Na	なし
金属除去方法	ガラス溶融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	78.9	77.2
Al ₂ O ₃	2.2	2.2
FeO	0.1	4.2
B ₂ O ₃	12.4	12.1
Na ₂ O	7.9	3.7
K ₂ O	0.6	0.6
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.03	1.3

10

【 0 0 7 8 】

実施例 6

【 0 0 7 9 】

【表 6】

20

	実施例 6	比較例 6
還元剤	Si	なし
金属除去方法	ガラス溶融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	68.0	67.9
Al ₂ O ₃	1.9	1.9
FeO	0.1	0.2
B ₂ O ₃	9.0	9.0
BaO	4.2	4.2
Na ₂ O	2.1	2.1
K ₂ O	14.7	14.7
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.02	0.06

30

【 0 0 8 0 】

実施例 7

【 0 0 8 1 】

【表 7】

40

	実施例 7	比較例 7
還元剤	CO	なし
金属除去方法	Fe(CO) ₅ として蒸発	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	100	99.99
FeO	0	0.01
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.000	0.006

50

【 0 0 8 2 】

実施例 8

【 0 0 8 3 】

【 表 8 】

	実施例 8	比較例 8
還元剤	CO	なし
金属除去方法	ガラス溶融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	89.9	89.0
FeO	0.0	1.0
Sm ドープ	10.0	9.9
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.006	0.31

10

【 0 0 8 4 】

実施例 9

【 0 0 8 5 】

【 表 9 】

	実施例 9	比較例 9
還元剤	CO + H ₂	なし
金属除去方法	ガラス溶融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	87.9	86.1
FeO	0.0	2.1
GeO ₂	10.1	9.9
P ₂ O ₅	2.0	2.0
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.000	0.63

20

30

【 0 0 8 6 】

実施例 10

【 0 0 8 7 】

40

50

【表 1 0】

	実施例 10	比較例 10
還元剤	電気-50V	なし
金属除去方法	電極（鋼）上に吸着	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	80.8	76.0
FeO	0.0	5.9
GeO ₂	15.2	14.3
Al ₂ O ₃	2.0	1.9
TiO ₂	2.0	1.9
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.000	1.9

10

【 0 0 8 8】

実施例 1 1

【 0 0 8 9】

【表 1 1】

	実施例 10	比較例 10
還元剤	CO	なし
金属除去方法	ガラス熔融物中での沈降	なし
物質	量 [%]	量 [%]
SiO ₂	68.2	65.8
Na ₂ O	30.1	29.0
FeO	1.7	5.1
380nmにおける吸光度 (ガラスの透明度)	0.5	1.6

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 国際公開第2013/118695(WO,A1)
特開2000-290047(JP,A)
特開平08-239237(JP,A)
国際公開第2018/225691(WO,A1)
特開平04-228433(JP,A)
米国特許第03345190(US,A)
特開平04-198029(JP,A)
カナダ国特許出願公開第02153119(CA,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B09B 1/00-5/00
B09C 1/00-1/10
C03B 1/00-5/44
8/00-8/04
19/12-20/00
C03C 1/00-14/00