



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100817.9

[51]Int.Cl⁶

[45]授权公告日 1995 年 9 月 27 日

C03C 4 / 08

[24]颁证日 95.7.8

[21]申请号 91100817.9

[22]申请日 91.1.30

[30]优先权

[32]90.1.30 [33]US[31]472,593

[73]专利权人 程兆台

地址 美国俄亥俄州

共同专利权人 理查德·R·斯诺

杰弗里·埃文斯

C03C 3 / 087

查尔斯·R·班福德

C03C 3 / 095

哈罗德·B·米尔恩斯

[72]发明人 程兆台 理查德·R·斯诺

杰弗里·埃文斯

查尔斯·R·班福德

哈罗德·B·米尔恩斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于制造吸收红外和紫外辐射的绿色玻璃的配合料组合物

[57]摘要

一种吸收红外能和紫外辐射的高总铁含量的绿色钠钙硅玻璃的配合料。此配合料包括常用的钠钙硅玻璃配合料的组分、吸收紫外辐射量的含铈化合物、高量总铁和意想不到小量的碳。由于碳量少就避免了在熔体中形成硅浮渣,因而在玻璃产品中没有硅夹杂的缺陷。

1. 一种制造吸收红外能和紫外辐射的成品绿色玻璃的玻璃配合料组合物，此成品玻璃的亚铁值从22%至29%，此组合物包括如下组分：

A) 钠钙硅浮法玻璃配合料混合物；

B) 含铈化合物，其含量为可以使成品玻璃中氧化铈的含量为0.2-1.4%(重量)；

C) 含铁化合物，其含量为可以使成品玻璃中产生0.75-1.2%(重量)的总铁；

D) 碳，其含量比含有组分A、B和在成品玻璃中产生0.5%(重量)总铁的含铁化合物的玻璃配合料制造的成品玻璃中为达到相同亚铁值所需的碳量要少。

2. 根据权利要求1的玻璃配合料组合物，其特征在于所述的钠钙硅浮法玻璃配合料混合物的组成是：

A) 453.6 ± 90.7 千克砂子；

B) 149.7 ± 22.7 千克苏打灰；

C) 113.4 ± 22.7 千克白云石；

D) 31.8 ± 22.7 千克石灰石；和

E) 5.44 ± 3.63 千克硫酸盐，硫酸盐选自芒硝和石膏。

3. 根据权利要求1的玻璃配合料组合物，其特征在于所述的含铈化合物是选自碳酸铈、二氧化铈、草酸铈和氢氧化高铈。

4. 根据权利要求3的玻璃配合料组合物，其特征在于所述的含铈化合物是碳酸铈。

5. 根据权利要求1-4中任一项的玻璃配合料组合物，其特征在于所述的含铈化合物的加入量是要使玻璃中二氧化铈的浓度为从0.8%至

1.2%(重)。

6. 根据权利要求 1 的玻璃配合料组合物, 其特征在于所述的铁的加入量是要使玻璃中总铁浓度为从 0.75% 至 0.9%(重量)。

7. 根据权利要求 6 的玻璃配合料组合物, 其特征在于所述铁的加入量是要使玻璃中总铁浓度为从 0.75% 至 0.85%(重量)。

8. 根据权利要求 1-4, 6 和 7 中任一项的玻璃配合料组合物, 其特征在于玻璃中的亚铁值是从 24% 至 27%。

9. 根据权利要求 1 的玻璃配合料组合物, 其特征在于所述的碳是每 1000 克玻璃从 0.15 克至 0.5 克。

10. 根据权利要求 9 的玻璃配合料组合物, 其特征在于所述的碳是每 1000 克玻璃从 0.3 克至 0.5 克。

11. 根据权利要求 1-4, 6, 7, 9 和 10 中任一项的玻璃配合料组合物, 其特征在于它还含有一定量二氧化钛, 其中所得的玻璃含有从 0.5% 至 0.6%(重量) 的 CeO_2 和从 0.15% 至 0.25%(重量) 的 TiO_2 。

用于制造吸收红外和紫外辐射 的绿色玻璃的配合料组合物

本发明一般涉及制造吸收红外和紫外辐射的绿色玻璃的配合料组合物。

一般都知道制造吸收红外辐射的钠钙硅玻璃要掺入铁。在玻璃中存在的铁一般是氧化亚铁(FeO) 和氧化高铁(Fe_2O_3)。铁的总量和氧化亚铁与高铁之间的相对比例对玻璃的颜色和透射性能有直接和重量大的影响。当氧化亚铁含量增加时(靠氧化高铁的化学还原), 红外吸收也增加而紫外吸收则减小。相对于 Fe_2O_3 , 提高 FeO 浓度也使玻璃的颜色从黄或黄—绿色变为暗绿或蓝—绿色, 这将减少玻璃对可见光的透射率。因此为加强玻璃对红外的吸收而又不减弱可见光的透射, 现有技术认为必须制造总铁含量低的玻璃, 而这总铁是大部分从 Fe_2O_3 还原为 FeO 。一般认为总铁含量低的玻璃是指铁含量低于0.75%(重量) 的玻璃。例如, 美国专利3,652,303 公开一种吸收红外的蓝色钠钙硅玻璃组合物, 在厚度为1/4 英寸时可见光的透射率大于70%, 在此玻璃中, 通过在熔体中加入还原量的金属锡和氯化亚硒, 使低的总铁含量的至少80% 是保持在亚铁状态。

许多含铁玻璃组合物还含有熟知的辅剂, 如二氧化钛, 二氧化钼、和二氧化铈, 以提供紫外能的吸收。这些已知的紫外能吸收剂有特殊的缺点, 特别是在汽车用玻璃的制造中, 因为它们使玻璃的颜色从要求的绿色或蓝—绿色变为不可接受的黄色。可以加入二氧化铈, 但浓度要足够低, 以不致反过来影响这种玻璃所需要的绿色或蓝—绿色。

美国专利1,936,231 公开一种无色玻璃，其中加入氧化铁作为紫外截除剂，但加入量要小使所得玻璃能保持对可见光的高透射率。推荐的总铁含量约为0.35%(重量)。为降低这种玻璃组合物的总铁含量，此专利还公开可加入小量铈化合物作为紫外辐射的截除剂。这样，所得的玻璃组合物仍保持无色外观和对可见光高透射的功能。

美国专利4,792,536 公开一种制造吸收红外线能量的玻璃，它含有的总铁浓度低而且大部还原为 FeO 。此专利还公开包含总铁量较多时可增加对红外线能量的吸收，但这样，可见光透射率下降以致不能适于汽车用玻璃的要求。公开的方法是使用两步熔化和精炼操作，在强还原条件下使铁以亚铁形式存在的量增加，而给定的低总铁浓度是0.45-0.65%(重量)。此专利指出至少35%的铁必须还原为 FeO 。最好大于50%的总铁还原为亚铁形式。还公开为吸收紫外辐射对于低的总铁浓度且高还原态铁的玻璃，可加入0.25-0.5%(重量)的二氧化铈。但指出要避免二氧化铈的浓度较高，因为这可能使玻璃的总透射功能变坏。按美国专利4,792,536 的方法生产的一个玻璃例子，组合物11公开一种低的总铁含量的玻璃，其中30%的铁还原为 FeO 和二氧化铈的含量为1%。厚度为4毫米时，总的太阳能透射率约为52%和紫外辐射透射率约为37%。这种玻璃对太阳能的总透射率相当高的原因是总铁浓度低，而对紫外辐射透射率也相当高的原因是 Fe_2O_3 的浓度低，它的大部分已还原为 FeO 。

玻璃组合物的总铁含量一般以总 Fe_2O_3 的重量百分数表示，而总 Fe_2O_3 的重量百分数则是氧化铁的重量百分数与氧化亚铁等当量的氧化铁的重量百分数之和。在本说明书和权利要求书中所指的总铁都与上述规定一致，即总铁均以 Fe_2O_3 表示。当玻璃配合料组合物中加入 Fe_2O_3 时，在熔体中一部分 Fe_2O_3 还原为 FeO 。在熔体中氧化亚铁和氧化铁的分配是氧化-还原平衡的结果，在下文均以“亚铁值”(ferrous value)表示，其定义是氧化亚铁的重量百分数除以总氧化铁的重量百分

数。

二氧化铈是强氧化剂，加到含铁的钠钙硅玻璃配合料组合中，会对氧化铁和氧化亚铁的分配产生极大的影响。为抵削二氧化铈的氧化作用，可以向玻璃配合料中加入碳。但加入碳过多会对配合料的熔化过程产生不利的影响，因为碳易于与诸如芒硝或石膏之类的配合料硫酸盐反应，而这些硫酸盐是钠钙硅玻璃的标准添加剂，以加速硅的溶解和起到澄清剂的作用。因此已知过量的碳会造成配合料熔化中形成硅浮渣和在玻璃产品中有硅夹杂的缺陷。

为保持 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的比值和玻璃的绿色，已知为抵消在浮法制造的含一般低总铁浓度的钠钙硅玻璃中约 1% (重量) 二氧化铈的氧化作用，所需加入的碳量一般在每1000磅玻璃为0.9 磅碳的范围。但这样的碳量就会影响芒硝或石膏的“硅湿”(silica wetting)作用，因此将造成如上所述的熔化中形成硅浮渣和产品中产生硅夹杂缺陷。

为保持 $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比值即亚铁值不变，同时又抵消恒量二氧化铈的氧化作用，当钠钙硅玻璃的铁含量增加到高铁含量玻璃的数值即总铁大约为0.8%时，可以预见：或者是由于二氧化铈含量不变，必须加入相等量的碳；或者是由于平衡的亚铁值随铁量增加而减小，所需的碳量还要多。以上可参考N. E. Densen和W. E. S. Turner所写的“玻璃中亚铁与高铁氧化物的平衡”，此论文刊于Journal of the Society of Glass Technology, Vol. XXII, No. 914, Dec. 1938, pp 372-389。因此可以预见：制造绿色玻璃的如下所述的配合料组合物，由于加入过量的碳将具有在熔化时生成硅浮渣的缺陷和导致玻璃中硅夹杂的缺陷。因为这样的配合料组合物是由于 FeO 的浓度（在铁含量高的配合料中来自 Fe_2O_3 的部分分解）而对红外能有强的吸收；和由于二氧化铈的高浓度（但并未高至使玻璃显黄色的程度），特别是由于以较高氧化态存在的大量的 FeO ，而对紫外辐射有强的吸收。

生产这样一种绿色玻璃的需求提出来了，这种玻璃是采用常规浮法制玻工艺，可用于汽车和建筑用的玻璃，在4毫米厚时其照明体(Illuminant) A可见光透射率要高，即至少为70%，其总太阳能透射率要低，即低于约46%和其紫外辐透射率也要低即低于约34%。现有技术认为使用铁浓度高和大约1%二氧化铈的这样的玻璃组合物，只有在溶化时加入大量的碳才能制造，但这将形成硅浮渣，因而在产品中产生硅夹杂的缺陷。

已令人惊异地发现：当总铁含量从低的铁含量向高的铁含量增加时，比如从大约0.5%Fe增至0.8%Fe时，在高铁与亚铁、氧化铈和碳之间的氧化还原反应平衡会向还原态方向移动。这样亚铁值就增加，而不是如现有技术所称应减小。因此为移动氧化还原平衡，使达到与在低总铁浓度所显示的相同的亚铁值，向有高总铁浓度的熔体中加入的碳量必须减小，这与现有技术的见解完全相反。

因此，为保持某特定的亚铁值，在二氧化铈一定的浓度下，含高总铁浓度的钠钙硅浮法玻璃熔体比含低总铁浓度的熔体需要较少的碳。在亚铁值保持在约25%和二氧化铈浓度保持在约1%(重量)的情况下，总铁浓度从约0.5%增至约0.8%(重量)时，每1000磅玻璃加入的碳可从约0.9磅减至约0.35磅。加入较小量的碳就可避免在熔化时形成硅浮渣的问题，同样也可克服在玻璃产品中存在硅夹杂的缺陷。

按照本发明，提供一种制造吸收红外能和紫外辐射的绿色玻璃的玻璃配合料组合物，此产品玻璃亚铁值从约22%至约29%，此组合物包括：A) 钠钙硅浮法玻璃配合料混合物；B) 吸收紫外辐射量的含铈化合物，其量基本上不影响玻璃的颜色；C) 一定量的铁，其量为在玻璃中产生至少0.75%(重量)的总铁；和D) 一定量的碳，其量比含有组分A、B和在玻璃中产生0.5%(重量)总铁的一定量铁的玻璃配合料制造的玻璃中为达到相同亚铁值所需的碳量要少。

另外，按照本发明，提供一种熔制吸收红外能和紫外辐射的绿色钠钙硅玻璃组合物的方法，此组合物在熔化时的亚铁值从约22% 至约29%，此方法的特征在于：混合与加热此组合物：A) 钠钙硅浮法玻璃配合料混合物，B) 吸收紫外辐射量的含铈化合物，其量基本上不影响玻璃的颜色，C) 一定量的铁，其量为在玻璃中产生至少0.75%(重量) 的总铁，和D) 一定量的碳，其量比含有组分 A、B 和比在 C 中所述的铁量要少的一定量铁的玻璃配合料制造的玻璃中为达到相同亚铁值所需的碳量要少；这样就可避免在熔体表面形成其量足以对浮法玻璃质量产生有害影响的硅浮渣。

本发明的配合料组合物可以熔制和形成 4 毫米厚的玻璃制品，其照明体 A 可见光透射率大于70%，总太阳能透射率低于约46% 和紫外辐射透射率低于约34%。

总太阳能透射率是对整个太阳能波长的能量透射率的度量(ASTM E 424A)，是对包括可见光和红外光波长的透射率对波长的曲线下面积的积分值。

本发明的配合料组合物特别适于制造可吸收红外和紫外的用于汽车和建筑业的浮法绿色窗用玻璃。

为用作汽车挡风玻璃，吸收红外和紫外的玻璃必须符合国家标准规定，即要求照明体 A 可见光透明率大于70%。在现代汽车中使用的较薄玻璃容易达到70% 的照明体 A 的标准，但也造成红外能和紫外辐射透射率的增加。因此汽车制造商不得不藉适当调整空调设备来补偿热负荷的增加，同时也必须在纤维品和内部塑料组件中加入更多的紫外辐射稳定剂，以防止它们的降解。

现有技术一般已知用浮法玻璃工艺制造可见光透射率高和红外能透射率低的低总铁浓度但高还原铁比例的玻璃。还已知含铈化合物可降低这种玻璃的紫外辐射的透射率。但制造这种玻璃所需的碳还原剂的加入

量给制造造成困难，因为碳易于与作为澄清剂的芒硝或石膏反应，在熔体上部形成富集硅的薄层（硅浮渣）。此外，这种方法制得的玻璃产品有硅夹杂的缺陷，使这种产品不适于用作汽车或建筑业的玻璃成品。

已惊奇地发现，把常用的钠钙硅玻璃配合料的组分一起熔化，并掺入高量的总铁，即至少占0.75%（重量）、一定量含铈化合物和意想不到那样少量的碳，就可以制造可见光透射率高和红外能与紫外辐射透射率低的高总铁含量的玻璃。和现有技术的见解完全不同，可加入少量的碳，而这样就可以避免配合料组合物溶化时形成硅浮渣，也可避免玻璃成品中形成硅夹杂。另一种替代方法是用较少量的含铈化合物与二氧化钛的混合物来代替含铈化合物，这能使所需的碳量更少。

按照本发明适合的配合料组分包括砂子、石灰石、白云石、苏打灰、铁丹、碳、芒硝或石膏以及含铈化合物和也可加入的二氧化钛。它们可用常规的玻璃配合料混合装置进行混合。这些物料在一常规的浮法玻璃熔窑中进行常规熔化，生成吸收红外能和紫外辐射的绿色玻璃组合物，然后这些组合物可在浮法的金属熔池上连续浇注。这样制得的玻璃板可加工成建筑用玻璃，或切割和例如用压弯法制成汽车用玻璃。

钠钙硅浮法玻璃配合料混合物在玻璃制造工艺中是已知的。常用的钠钙硅浮法玻璃配合料混合物的组成是：

砂子	453.6 ± 90.7 千克(1000 ± 200 磅)
苏打灰	149.7 ± 22.7 千克(330 ± 50 磅)
白云石	113.4 ± 22.7 千克(250 ± 50 磅)
石灰石	31.8 ± 22.7 千克(70 ± 50 磅)
硫酸盐	5.44 ± 3.63 千克(12 ± 8 磅)

硫酸盐的例子可以是芒硝或石膏。这种配合料在浮法玻璃装置中熔化和澄清后可得到大约1400磅玻璃。

向配合料组合物中加入含铈化合物，可使最终制成的玻璃产品具

有吸收紫外辐射的功能。加入的含铈化合物的量要足够大以有效地吸附紫外辐射，但又要比会基本上影响玻璃的颜色（使之略带黄色）的量要小。适合的含铈化合物包括（但不限于此）：碳酸铈、二氧化铈、草酸铈、氢氧化高铈等类似物。优选的含铈化合物是碳酸铈，且一般加入到配合料组合物中的量是使玻璃中的二氧化铈浓度从约0.2%至约1.4%（重量）和更具体是从约0.8%至约1.2%（重量）。最好二氧化铈浓度为约1%（重量）。另一替代方法是，可加入含铈化合物与二氧化钛混合物以代替上面提到数量的单独含铈化合物，这样使玻璃中 CeO_2 的浓度从约0.1%至约1.36%（重量）和 TiO_2 的浓度从约0.02%至约0.85%（重量），和最好 CeO_2 的浓度从约0.5%至约0.6%（重量）和 TiO_2 的浓度从约0.15%至约0.25%（重量）。在相同的操作性与适用性的前提下，使用二氧化铈和二氧化钛的混合物的所需量比单用二氧化铈要小。

向配合料组合物中加入铁的形式常用的有 Fe_2O_3 、草酸铁、金属铁或类似物。当配合料组合物在浮法玻璃熔窑中熔化时，在铁、含铈化合物和碳之间的氧化还原反应使 Fe_2O_3 部分还原为 FeO ，直到建立平衡的亚铁值为止。这样，向配合料组合物中加入铁，使玻璃中产生高的总铁含量：至少为0.75%（重量），一般为0.75%至1.1%或1.2%（重量）。在最佳实施例中，总铁含量是从0.75%至约0.9%（重量），最好是从0.75%至约0.85%（重量）。使本发明的配合料组合物制成的高总铁含量的玻璃带有绿色的亚铁值，一般是从约22%至约29%，最好亚铁值是从约24%至约27%。

通常已知，对于低总铁含量的钠钙硅浮法玻璃熔体，即制造含约0.5%（重量）总铁和约1%（重量）的二氧化铈的玻璃的配合料组合物，必须加入的碳量其范围是每1000磅玻璃约0.9磅碳。但是，对于高铁含量的钠钙硅浮法玻璃熔体，它还含有为得到含约1%（重量）二氧化铈玻璃所需的含铈化合物，必须加入的碳量，按照本发明却意外地发现比上

面提到的低总铁含量的玻璃要少。对于本发明配合料组合物需加入的碳量一般为1000磅玻璃需加约0.15至约0.7 磅的碳，最常用是1000磅玻璃需加约0.15至约0.5 磅的碳，这样就能得到亚铁值为约22% 至29% 的绿色玻璃。本文所用的术语“碳”的含义也指其它含碳材料，例如海运煤 (Sea Coal)、木屑等。特别是当使用单独的含铈化合物时所需的碳量是每1000磅玻璃加约0.3 至约0.5 磅和当使用含铈化合物与二氧化钛混合物时所需的碳量一般是每1000磅玻璃加约从0.15至约0.45磅和最常用是从约0.15至约0.3 磅(克)。(4克)

本发明的配合料组合物，加料于浮法玻璃制造装置中可制得 4 毫米厚的绿色玻璃，其照明体 A 可见光透射率大于70%，总太阳能透射率小于约46% 和紫外辐射透射率小于约34%。这绿色的特性是照明体 C 的主波长为从约498 纳米至约540 或550 纳米，最好是从约498 纳米至约518 纳米和颜色纯度是从约2%至约4%最好至约3%。

实例1-9

常用的钠钙硅浮法玻璃配合料混合物的组成如下：

砂子	453.6 千克(1000 磅)
苏打灰	147.9 千克(326 磅)
白云石	112.5 千克(48 磅)
石灰石	30.4 千克(67 磅)
芒硝	3.63 千克(8 磅)

向其中加入铁丹 (三氧化二铁)、 碳酸铈和碳， 其数量见下表 (表 I)。

表 I
玻璃配合料组分

	碳酸铈 千克 (磅)	TiO 千克(磅)	铁丹 千克 (磅)	碳 千克 (磅)	每1000 千克玻璃 的碳量 (千克)
实例1	10.89(24)	0(0)	5.22(11.5)	0.19(0.42)	0.30
实例2	10.89(24)	0(0)	5.22(11.5)	0.22(0.49)	0.35
实例3	10.89(24)	0(0)	5.22(11.5)	0.25(0.56)	0.40
实例4	10.89(24)	0(0)	5.22(11.5)	0.29(0.63)	0.45
实例5	10.89(24)	0(0)	5.22(11.5)	0.29(0.63)	0.45
实例6	10.89(24)	0(0)	5.22(11.5)	0.32(0.70)	0.50
实例7	7.26(16)	1.9(4.2)	6.58(14.5)	0.29(0.63)	0.45
实例8	7.26(16)	1.9(4.2)	6.58(14.5)	0.29(0.63)	0.45
实例9	10.89(24)	0(0)	6.58(14.5)	0.44(0.98)	0.70

在上述的配合料组分熔化过程中未形成硅浮渣, 所得到的玻璃也未观测到硅夹杂缺陷。

厚度如表中所示的所得玻璃的性能见表II。

表 II

	实例1	实例2	实例3	实例4	实例5
玻璃厚度	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
总铁 Fe_2O_3 (%)	. 782	. 789	. 783	. 788	. 788
CeO_2 (%)	. 913	. 909	. 915	. 914	. 913
亚铁值 (%)	25.1	25.7	26.2	27.3	27.5
照明体 A (%)	72.8	72.3	72.2	71.2	71.5
总太阳能透射率 (%)	45.9	45.1	44.8	43.9	43.7
UN透射率 (%)	33.0	33.2	33.3	33.5	33.5
照明体C 主波长 (nm)	512.8	509.2	508.2	505.2	504.5
颜色纯度 (%)	2.4	2.4	2.5	2.8	2.9
	实例6	实例7	实例8	实例9	
玻璃厚度	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm	
总铁 FeO (%)	. 784	. 981	. 994	. 994	
CeO_2 (%)	. 911	. 596	. 584	. 93	
TiO_2 (%)	-0-	. 294	. 284	-0-	
亚铁值 (%)	27.7	25.4	25.4	25.4	
照明体 A (%)	71.6	70.5	71.4	71.4	
总太阳能透射率 (%)	43.6	43.3	44.6	44.7	
UN透射率 (%)	33.6	29.3	30.9	33.2	
照明体C 主波长 (nm)	504.6	537.3	534.8	510.0	
颜色纯度 (%)	2.9	3.5	3.1	2.8	