(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 893167 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 893167

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C03C 3/083
C03C 3/087
C03C 4/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **28.06.1989**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.06.1989**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.01.1990**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.07.1988 US 215191

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **PPG Industries Inc.,** One PPG Place, Pittsburgh, Pa. 15272, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Jones, James Victor,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Tumma, neutraalin harmaa, nikkeliä sisältämätön lasikoostumus
Mörk, neutralgrå, nickelfri glaskomposition

Tumma, neutraalin harmaa, nikkeliä sisältämätön lasikoostumus

Tämä keksintö koskee tummaa, neutraalin harmaata lasia, jolla on pieni valonläpäisevyys ja pieni aurinkoenergian kokonaisläpäisevyys. Vaikka tämän keksinnön lasia ei ole rajoitettu määrättyyn käyttöön, sillä on ominaisuuksien yhdistelmä, joka tekee sen erittäin toivotuksi käytettäväksi aurinkokatoissa, erityisesti ajoneuvojen aurinkokatoissa. Näitä ominaisuuksia ovat pieni näkyvän valon läpäisevyys, mikä vähentää häikäisyä, pieni aurinkoenergian kokonaisläpäisevyys, mikä pienentää lämmönlisäystä suljetun tilan sisällä, neutraali harmaa väri yhdenmukaisuuden vuoksi suuren joukon kanssa sisä- ja ulkotilan viimeistelyvärejä ja koostumus joka soveltuu tasolasin valmistusmenetelmiin.

Aikaisemmin harmaan väriset lämpöä absorboivat lasit perustuivat usein nikkelin sisällyttämiseen päävärjäysaineena. Nikkelilisäyksen välttäminen on kuitenkin toivottavaa, sillä nikkelin läsnäolo sulatusprosessin aikana johtaa toisinaan nikkelisulfidikivien muodostumiseen lasiin. Vaikka nikkelisulfidikivet ovat lähes näkymättömiä eivätkä aiheuta haittaa lasille normaaleissa olosuhteissa, nikkelisulfidin suuri lämpölaajenemiskerroin voi aiheuttaa lämmöstä johtuvia jännityksiä, jotka ovat riittävät murtamaan lasilevyn, jossa on nikkelisulfidikivi. Tämä on erityisesti ongelma sellaisissa sovellutuksissa, kuten autojen aurinkokatoissa, joissa tuotteen karkaisu on toivottavaa, mutta nikkelisulfidikivien läsnäolo voi tuottaa liian suuren määrän lämpömurtumia karkaisun aikana tai sen jälkeen. Joillakin alan aikaisemmilla harmailla laseilla, joissa nikkeli on päävärjäysaine on myös se haitta, että tapahtuu värin muutos, kun niitä lämpökarkaistaan.

Tyypillinen alan aikaisempi tummanharmaa lasikoostumus on seuraava, jossa harmaa väri perustuu nikkeliin:

SiO_2	72,90% paino-%
Na_2O	13,70
K_2O	0,03
CaO	8,95
MgO	3,90
Al_2O_3	0,10
SO_3	0,27
Fe_2O_3	0,060
CoO	0,015
NiO	0,095

Toinen nikkeliä sisältävä harmaa lasikoostumus on paljastettu uusitussa US-patentissa nro 25 312 (Duncan et al.). Ko. patentin esimerkkien valon (näkyvän) läpäisevyydet ovat suuremmat kuin tämän keksinnön lasille on toivottavaa.

On tehty yrityksiä valmistaa nikkelivapaata harmaata lasia, kuten on esitetty US-patentissa nro 3 723 142 (Kato et al.) ja GB-patentti 1 331 492 (Bamford). Molemmissa näissä patenteissa lasi on läpinäkyvämpää kuin pidetään sopivana aurinkokattotyyppiselle sovellutukselle, johon tämä keksintö kohdistuu.

Toinen yritys nikkelivapaan harmaan lasin valmistamiseksi on paljastettu US-patentissa nro 4 104 076 (Pons), jossa vaaditaan nikkelin sijasta Cr_2O_3:a tai UO_2:a, joilla kummallakin on omat haittansa. Kromiyhdisteitä on vaikea sulattaa ja ne muodostavat hävitysongelmia ja tämän vuoksi niitä on edullista välttää. Uraanioksidi on kallista ja sillä on heikko värjäysvaikutus vaatien suhteellisien suuria määriä. Vaikka ko. patentissa paljastetaan suuret joukot värjäysaineita, kaikissa esimerkeissä käytetään väriainepitoisuuksia, jotka eivät tuottaisi tässä toivottua määrättyä ominaisuuksien yhdistelmää.

US-patentti nro 3 300 323 (Plumat et al.) koskee myös yritystä tuottaa harmaata lasia ilman nikkeliä. Nikkelin sijasta tämän patentin lähestymistavassa vaaditaan TiO_2:n ja valinnaisesti MnO_2:n lisäystä, jotka molemmat muodostavat merkittäviä haittoja. Lasikoostumus, joka sisältää merkittäviä määriä TiO_2, ei ole yhteensopiva kellutemuodostusprosessin kanssa, jolla suurin osa laakalasista nykyään valmistetaan. Tämä johtuu siitä, että TiO_2 aiheuttaa keltaisen värin muodostumisen, kun lasi joutuu kosketukseen sulan tinan kanssa kellukeprosessissa. MnO_2:a sisältävällä lasilla on taipumus muodostaa ruskeaa värjäytymää, kun se joutuu alttiiksi ultraviolettisäteilylle, mikä tekee vaikeaksi ylläpitää tuotteen tasaisuutta. Lisäksi mangaanin useat valenssitilat tekevät hapetusolosuhteiden hallinnan lasin sulatusoperaatiossa erittäin kriittiseksi, mikä tekee värin kontrolloimisen vaikeaksi valmistusoperaatiossa.

Laseja, joiden väriä kuvataan "ruusunsavuksi", valmistetaan US-patenttien nrot 2 524 719 (Tillyer) ja 2 892 726 (Smith et al.) ohjeiden mukaisesti käyttäen rautaa, kobolttia ja seleeniä värjäysaineina. Näiltä laseilta ei puutu vain neutraalia harmaata väriä, vaan myös suuret määrät rautaa, jotka vaaditaan läpäisevyyden pienentämiseen, tekevät koostumukset erittäin vaikeiksi sulattaa suuren mittakaavan, jatkuvatoimisella tavalla, kuten vaadittaisiin laakalasin kaupallisessa valmistuksessa.

Raudan, koboltin ja seleenin yhdistelmä paljastetaan värjäysaineeksi, jolla valmistetaan pronssinväristä lasia, US-patentissa nro 3 296 004 (Duncan).

Olisi toivottavaa kyetä valmistamaan tummaa, neutraalin harmaata, nikkelivapaata lasia, jolla on pieni läpäisevyys, ilman hankalia aineosia, ja joka on yhteensopiva kaupallisen laakalasin valmistustekniikan kanssa.

Tämä keksintö on lasikoostumus, jolla on neutraali tummanharmaa väri ja pieni läpäisevyys ja joka on olen-

naisesti nikkelivapaa. Tämän keksinnön lasilla on standardi natronkalkki-piidioksidipohjainen laakalasikoostumus ja siinä vältetään aineosia, jotka aiheuttavat valmistusvaikeuksia, kuten kromia, mangaania ja titaania. On havaittu, että pienillä läpäisevyyksillä voidaan valmistaa neutraalia harmaata lasia käyttäen vain rautaa, kobolttia ja seleeniä värjäysaineina seuraavilla pitoisuuksilla:

Komponentti	Paino-% koko lasista	
	Alue	Edullinen alue
Fe_2O_3 (kokonaisrauta)	0,55 - 1,0	0,6 - 0,8
FeO	0,09 - 0,3	0,10 - 0,2
Se	0,003 - 0,02	0,005 - 0,01
CoO	0,005 - 0,02	0,01 - 0,02

5,56 mm:n paksuudella tämän keksinnön lasilla on valon läpäisevyys (C.I.E. valaiseva aine C) 5 - 20 % ja aurinkoenergian kokonaisläpäisevyys alle 40 %. Vaikka kyseessä eivät ole tämän keksinnön ensisijaiset ominaispiirteet, edullisilla toteutusmuodoilla on auringon infrapunasäteilyn kokonaisläpäisevyys alle 40 % ja auringon ultraviolettisäteilyn kokonaisläpäisevyys alle 20 %.

Neutraalia harmaata väritystä leimaa tavallisesti vähäinen viritystilan puhtaus. Tämä pätee myös tämän keksinnön lasille, mutta johtuen poikkeuksellisen pienestä valon läpäisevyydestä, tämä keksintö saaedullisesti aikaan huomattavasti suuremman vapauden viritystilan puhtauden suhteen. Tämän keksinnön uudella lasikoostumuksella viritystilan ppuhtaus voi vaihdella jopa 10 % vaikuttamatta merkittävästi värin neutraalisuuteen. Tämän seurauksena spesifikaatioiden ylläpitäminen valmistuksen aikana on tehty helpommaksi. Toisaalta jos viritystilan puhtaus pidetään suhteellisen alhaisena (esim. alle n. 6 %:ssa),

tämän keksinnön lasit tekevät mahdolliseksi epätavallisen laajan vallitsevan aallonpituuden vaihtelun poikkeamatta neutraalista harmaasta ulkonäöstä. Normaalisti neutraali harmaa väritys vaatisi vallitsevan aallonpituuden rajoittamista suhteellisen kapealle alueelle, kuten 485 - 490 nanometriin, mutta keksinnön neutraaleilla harmailla laseilla vallitsevat aallonpituudet vaihtelevat välillä 415 - 595 nanometriä. Tämä saa myös aikaan suurempaa joustavuutta valmistusprosessissa.

Nikkelin lisäämistä on tähän saakka pidetty olennaisena tämän tyyppisen neutraalin harmaan värisen lasin valmistukselle johtuen sen erikoisesta absorptiospektristä. Nikkelin ja sen absorptio-ominaisuuksien puuttuminen hoidetaan tässä keksinnössä lisäämättä ulkopuolisia värjäysaineita yhdistämällä toisiinsa suhteellisen suuret seleeniväkevyydet ja suhteellisen suurten rautaväkevyyksien tuottama pieni läpäisevyys. Kobolttiväkevyydet ovat myös suhteellisen suuret suuren seleeniväkevyyden värjäysvaikutusten tasapainottamiseksi. Vaikak seleenillä ei voida jäljitellä nikkelin absorptiospektriä, on havaittu, että lasissa, jolla on pieni läpäisevyys, suuren seleeniväkevyyden absorptiokuvio tuottaa neutraalin harmaan värin, joka ei ole oleellisesti erotettavissa ihmissilmällä nikkeliä sisältävästä harmaasta lasista. On myös esitetty teoria, että vaikutusta parantaa raudan huomattavien määrien läsnäolo ferrotilassa, minkä arvellaan tuottavan ferroseleniittivärjäytymiskohtien muodostumista lasissa.

Neutronkalkki-piidioksidilaakalasi voidaan olennaisesti karakterisoida seuraavalla koostumuksella painoprosentteina koko lasista:

SiO_2	68 - 75%
Na_2O	10 - 18
CaO	5 - 15
MgO	0 - 5
Al_2O_3	0 - 5
K_2O	0 - 5
BaO	0 - 1
B_2O_3	0 - 7

Muita pienehköjä aineosia mukaanluettuna sulatus- ja puhdistusapuaineita, kuten SO_3:a voi myös esiintyä lasikoostumuksessa. Tähän peruslasiin lisätään edellä esitetyt tämän keksinnön värjäysaineosat. Lasi on olennaisesti vapaa nikkelistä; ts. mitään tarkoituksellista nikkelin tai nikkeliyhdisteiden lisäystä ei tehdä, vaikka epäpuhtauksista johtuvien nikkelijälkien mahdollisuutta ei voida aina välttää. Niinikään lasi on olennaisesti vapaa muista värjäysaineista kuin raudasta, koboltista ja seleenistä ja erityisesti se on olennaisesti vapaa kromista, titaanista ja mangaanista lukuunottamatta mahdollisia hivenmääriä, joita voi olla läsnä epäpuhtauksina. Tästä johtuen tämän keksinnön lasi voidaan sulattaa ja puhdistaa tavanomaisessa säiliötyyppisessä sulatusuunissa ja muodostaa vaihtelevan paksuiksi laakalasilevyiksi kellutemenetelmällä, jossa sula lasi tuetaan sulan metallin, tavallisesti tinan lammikon pinnalle, jossa se omaksuu nauhan muodon, ja jäähdytetään.

Jokaisen kolmen värjäysaineosan väkevyydet riippuvat lasille halutusta läpäisevyydestä ja ovat toisistaan riippuvia. Seleeni antaa lasille vaaleanpunaisen värin, koboltti tuottaa sinisen värin ja rauta antaa vihreää ja sinistä vaihtelevissa suhteissa riippuen hapetustilasta. Ferritilassa (Fe_2O_3) oleva rauta tuottaa keltaisen värin

ja ferrotilassa (FeO) oleva rauta antaa sinisen värin. Tässä keksinnössä 15 - 50 % kokonaisraudasta (Fe_2O_3:na ilmoitettuna) voi olla ferrotilassa. Kun raudan kokonaismääräon sen väkevyysalueen yläosassa ja ferrotilassa olevan raudan osuus on suhtelelisen suuri, CoO-väkevyys voidaan pitää sen alueen 0,005 - 0,03 prosentin, alapäässä. Kuitenkin pelkistävät olosuhteet sulatuksen aikana pyrkivät kiihdyttämään seleenin haihtumista sulatteesta. Tämän vuoksi seleenin säilyttämiseksi on edullista käyttää kohtuullisia pelkistysolosuhteita siten, että korkeintaan n. 30 % kokonaisraudasta on ferrotilassa.

Seleeniväkevyyden tulisi vaihdella suhteessa CoO:n ja FeO:n kokonaisväkevyyksiin neutraalin värin ylläpitämiseksi.

Valon läpäisevyyden 20 %:n yläraja vastaa suunnilleen jokaisen väriaineen minimiväkevyyksiä ja 15 % raudasta ferrotilassa. 5 %:n valonläpäisevyys voidaan saavuttaa CoO:n ollessa minimiväkevyydessä, raudan maksimipelkistystilassa (50 %) ja seleenin korotettu 0,012 prosenttiin. Sama 5 %:n läpäisevyys voidaan saavuttaa alemmilla pelkistystasoilla nostamalla CoO:n väkevyyttä. Lasin hapetuspelkistystilaa säädetään alaan perehtyneiden tuntemalla tavalla lisäämällä pelkistysaineita (kuten kivihiiltä tai muuta hiililähdettä) panosseokseen tai säätämällä ilma/polttoaine poltosuhdetta sulatusuunissa. Pitäisi olla aivan ilmeistä, että valon läpäisevyyttä voidaan vaihdella 5 - 20 %:n alueella säätämällä värjäysainekoostumusta ja hapetus/pelkistystasoa edellä esitettyjen periaatteiden mukaisesti.

Seuraavat esimerkit ovat tämän keksinnön toteutusmuotoja. Kaikki ovat ulkonäöltään neutraalin harmaita ja aikaansaavat tyydyttävän häikäisyn ja auringon aiheuttaman lämmönlisäyksen hallinnan. Ne, joiden valonläpäisevyys on alle 15 %, ovat erityisen toivottavia aurinkokattosovellutuksiin. Esimerkit, joilla on suuremmat valonläpäisevyy-

det, voivat myös olla hyväksyttäviä joihinkin sovellutuksiin ja voidaan varustaa heijastavalla päällysteellä niiden aurinkoenergiaa kontrolloivien ominaisuuksien parantamiseksi. Esimerkkejä 1 ja 12 voidaan pitää etusijalla niiden pienten valonläpäisevyyksien vuoksi. Esimerkissä 5 on myös pieni valonläpäisevyys, mutta sillä on marginaalisesti korkeampi vallitseva aallonpituus. Esimerkillä 13 on toivotun pieni valon läpäisevyys, muttei ole edullinen toteutusmuoto, koska se tuo mukanaan suhtelelisen hapettuneen lasin (mitä osoittaa FeO:n pieni väkevyys), jotta seleenin määrä pysyisi lähellä edullisen alueen yläpäätä. Tällaista hapetettua lasia saattaa olla vaikea valmistaa kaupallisessa sulatusuunissa.

Esimerkit

	1	2	3	4	5	6	7	8
Värjäysaineiden paino-%								
Fe_2O_3 (kokonais)	0,685	0,688	0,678	0,666	0,648	0,606	0,667	0,577
FeO	0,108	0,126	0,107	0,108	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Se	0,0093	0,0055	0,0067	0,0072	0,0061	0,0100	0,0033	0,0036
CoO	0,017	0,017	0,017	0,016	0,017	0,015	0,014	0,014
Valon läpäisevyys (%) (5,56 mm:n paksuudella)								
Näkyvä valo (C)	14,3	15,9	16,2	16,1	14,1	18,6	19,1	18,4
Ultravioletti	4,7	4,4	6,7	6,4	4,8	5,3	13,4	12,6
Infrapuna	37,7	38,5	36,0	37,8	35,3	40,3	23,8	27,4
Kokonaisaurinkoenergia Läpäisevyys	27,7	28,6	28,1	28,7	26,5	30,8	23,3	24,9
Vallitseva aallonpituus (nm)	502,95	496,51	447,13	556,01	560,23	495,31	448,13	415,54
Viritystilan puhtaus (%)	3,04	1,50	4,85	4,25	3,15	1,62	4,60	5,01

	9	10	11	12	13
Värjäysaineiden paino-%					
Fe_2O_3 (kokonais)	0,681	0,611	0,660	0,682	0,566
FeO	N.A.	0,119	0,146	0,157	0,099
Se	0,0063	0,0065	0,0045	0,0064	0,0089
CoO	0,014	0,014	0,013	0,018	0,017
Valon läpäisevyys (%)					
Näkyvä valo (C)	19,0	16,9	17,2	12,0	14,0
Ultravioletti	7,3	7,0	10,0	6,2	5,1
Infrapuna	35,6	31,2	25,0	25,7	32,6
Kokonaisaurinkoenergia Läpäisevyys	29,0	25,7	22,7	20,8	25,1
Vallitseva aallonpituus (nm)	495,23	594,52	502,92	531,73	494,7
Viritystilan puhtaus (%)	1,92	4,39	2,35	4,36	2,59

Esimerkin 12 peruslasin koostumus, joka on olennaisesti sama kaikissa esimerkeissä on seuraava:

Komponentti	painoprosenttia koko lasista
SiO_2	74,23
Na_2O	12,94
CaO	8,12
MgO	3,60
SO_3	0,14
Al_2O_3	0,12
K_2O	0,03

Esimerkin 12 panosseos, joka on niinikään samanlainen kaikissa esimerkeissä värjäysaineita lukuunottamatta, oli:

Aineosa	Paino-osaa
Hiekka	1000
Kalsinoitu sooda	330
Natriumsulfaatti	10
Kalkkikivi	84
Dolomiitti	242
Punaväri	10
Co_3O_4	0,368
Seleeni	11
Natriumnitraatti	20

Tämän keksinnön etuna on, että koostumuksesta voidaan valmistaa laakalasituotteita käyttäen kaupallisia valmistusprosesseja, erityisesti kelluteprosessia. Lasilevylle, joka on muodostettu kelluteprosessilla, ovat luonteenomaisia mitattavat määrät tinaoksidia, jota vaeltaa lasin pintaosiin ainakin toiselle puolelle. Tyypillisesti kellutteena muodostetun lasipalan SnO_2-väkevyys on vähintään 0,05 paino-% muutaman ensimmäisen mikronin matkalla sen pinnan alla, joka oli kosketuksessa tinaan.

Kelluteprosessilla valmistetun lasin paksuus vaihtelee tyypillisesti välillä n. 2 - 10 mm. Tämän keksinnön

aurinkokattosovellutuksiin on edullista, että läpäisevyysominaisuudet saavutetaan 2 - 6 mm:n paksuusalueella.

Useimpien massavalmisteisten lasien toinen ominaispiirre on sulatus- ja puhdistusauaineiden, kuten rikin, joka analysoidaan lasista SO_3:na tai fluorin tai kloorin hivenmäärien läsnäolo. Pieniä määriä näitä sulatus- ja puhdistusapupaineita (tavallisesti alle 0,3 paino-%) saattaa olla läsnä tämän keksinnön lasikoostumuksissa ilman, että se vaikuttaa ominaisuuksiin.

Muihin muutoksiin, jotka ovat alaan perehtyneiden tuntemia, voidaan turvautua poikkeamatta keksinnön suojapiiristä, joka määritellään seuraavissa patenttivaatimuksissa.

Patenttivaatimukset:

1. Neutraalin harmaan värinen lasikoostumus, t u n n e t t u siitä, että sillä on peruslasikoostumus, joka sisältää:

SiO_2	68 - 75	paino-%
Na_2O	10 - 18	
CaO	5 - 15	
MgO	0 - 5	
Al_2O_3	0 - 5	
K_2O	0 - 5	

ja hivenmääriä mahdollisia sulatus- ja puhdistusapuaineita ja värjäysaineita, jotka koostuvat olennaisesti seuraavista aineista:

Fe_2O_3 (kokonaisrauta)	0,55 - 1,0	paino-%
Se	0,003 - 0,02	
CoO	0,005 - 0,02	

vähintään 15 prosentin osan raudasta ollessa ferrotilassa, lasin valonläpäisevyyden ollessa korkeintaan 20 % 5,56 mm:n paksuudella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että ferrotilassa oleva osa raudasta muodostaa 0,09 - 0,3 paino-% koko lasikoostumuksesta FeO:na ilmoitettuna.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että värjäysaineosuus koostuu olennaisesti seuraavista aineista:

Fe_2O_3 (kokonaisrauta)	0,6 - 0,8	paino-%
Se	0.005 - 0,01	
CoO	0.01 - 0,02	

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että ferrotilassa oleva osa rau-

dasta muodostaa 0,10 - 0,2 paino-% koko lasikoostumuksesta FeO:na ilmoitettuna.

5. Minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että valon läpäisevyys on alle 15 % 5,56 mm:n paksuudella.

6. Lasilevy, t u n n e t t u siitä, että sen peruslasikoostumus on minkä tahansa edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen lasilevy, t u n n e t t u siitä, että sen paksuus on 2 - 10 mm.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen lasilevy, t u n n e t t u siitä, että sen paksuus on 3 - 6 mm.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 9 mukainen lasilevy, t u n n e t t u siitä, että levyn pintaosa sisältää vähintään 0,05 paino-% SnO_2.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 9 mukainen lasilevy, t u n n e t t u siitä, että se sisältää heijastavan päällysteen ainakin toisella lasilevyn pinnalla.