

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4065039号
(P4065039)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 1/00 (2006.01) C O 3 C 1/00

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-259777	(73) 特許権者	595129496
(22) 出願日	平成8年9月30日(1996.9.30)		ビルキントン ピーエルシー
(65) 公開番号	特開平9-169536		P I L K I N G T O N p l c
(43) 公開日	平成9年6月30日(1997.6.30)		イギリス国、ダブリューエー10 3ティ
審査請求日	平成15年7月9日(2003.7.9)		ーティー、セント ヘレンズ、プレスコッ
(31) 優先権主張番号	9519772.9		ト ロード(番地なし)
(32) 優先日	平成7年9月28日(1995.9.28)	(74) 代理人	100079108
(33) 優先権主張国	英国(GB)		弁理士 稲葉 良幸
		(74) 代理人	100080953
			弁理士 田中 克郎
		(74) 代理人	100093861
			弁理士 大賀 眞司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄供給源を含むガラス形成成分バッチを熔融すること及びその熔融物を精製することからなる第1鉄含有ガラスの製造方法において、鉄供給源がファイヤライト含有物質からなることを特徴とする第1鉄含有ガラス組成物の製造方法。

【請求項 2】

ファイヤライト含有物質がかんらん石からなる請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

ファイヤライト含有物質が玄武岩からなる請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

ファイヤライト含有物質がざくろ石からなる請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

ファイヤライト含有物質がチタン酸鉄 FeTiO_3 からなる前項いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 6】

チタン酸鉄 FeTiO_3 がイルメナイトから得られるものである請求項5に記載の方法。

【請求項 7】

製品ガラス組成物中の第1鉄の量が、製品ガラス組成物の重量で0.05%乃至5%の範囲である前項いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 8】

製品ガラス中の全鉄含量が重量%として表される第 1 鉄の量で、少なくとも 20%である前項いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 9】

ガラス形成成分バッチが実質的に炭素を含まないものである前項いずれかの請求項に記載の方法。

【請求項 10】

ガラス形成成分バッチがセレンを含有するものである請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

ガラス形成成分バッチが添加された硝酸塩を含有しないものである請求項 10 に記載の方法。

10

【請求項 12】

ガラス組成物が太陽光制御ガラス組成物である前項のいずれかの請求項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明が属する技術分野】**

本発明は、第 1 鉄イオン - 含有ガラス組成物の製法、その組成物用鉄化合物の用途及びそれによって形成されるガラス組成物に関するものである。

【0002】**【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】**

20

通常ガラスの製造方法においては、熔融炉が次の工程に先立ってガラスの熔融と精製に使用される。概して、ガラスを形成する成分の 1 回分がこれを熔融するために熔融層に添加される。熔融層の下方には、発泡するガス状不純物が冷却前に放出されるように、熔融ガラスが精製される精製層がある。

【0003】

通常、ガラスは、バッチ内に意図的に混ぜられたか、またはバッチ内の一成分として自然に存在している或る量の鉄を含んでいる。例えば、UK (英国) でガラスの生産に使用される砂は、一般的に約 0.12% の鉄 (3 価) を含有してと考えられており、バッチ内には重量でその 75~80% が存在している。またドロマイトは約 12% の濃度で添加される一般的なバッチ成分であり、一般的に、大部分の鉄が 2 価の鉄として存在しているが、0.24% は 3 価の鉄として含有されている。

30

【0004】

また、鉄は、着色ガラスの製造用成分の添加物として知られている。製品ガラス内で、2 価の鉄は赤外線領域に吸収があり、青ガラスになる。他方、3 価の鉄は、紫外線と可視光線領域に吸収があり、黄緑色をしている。

【0005】

ガラス形成成分のバッチに 3 価の鉄の供給源としてべんがらの形で鉄分を添加するのが一般的である。2 価の鉄の割合が高いことが要求される製品ガラスの例として、太陽光線を制御するガラスがあり、3 価の鉄がガラスの製造工程で還元されることが必要である。

【0006】

40

3 価の鉄を還元する通常の方法は、ガラス形成成分バッチに炭素を添加することである。炭素添加の欠点は、添加し過ぎると熔融が不十分になり、結果としてシリカ滓を生成する。熔融不十分を避けるために、どのバッチにも添加される炭素の量にある制限が設けられた。2 価の鉄の高い含量が要求された時、通常はバッチに炭素添加とべんがらを増量することが行われる。この方法の欠点は、第 1 鉄の含量が製品ガラス中で充分高いが、3 価の鉄の含量もまた非常に高く、概して鉄全量の 70% にもなる。これにより、可視光線透過におけるかなりの損失が製品ガラス内に見られることになり不利益である。

【0007】

今まで、赤外線と紫外線領域内に吸収がある建物や自動車用ガラスを製造するのに種々の試みがなされてきた。例えば、EP-A-0488110 は、鉄の主な供給源としてイルメナイト (il

50

menite:tチタン鉄鉱)とベンガラを用いて高第1鉄含有量のガラスを開示している。炭素のような還元剤は、製品ガラス中の第1鉄と第2鉄とのバランスを調整するのに用いられている。

【0008】

EP-A-0527487は、通常の鍛造によって強化することのできる青味のある着色ガラスの製法を開示している。製品ガラス中に比較的高い第1鉄の含量となるように、第1鉄を含むための還元条件下で最初は別のフリットガラスが作られる。次いでこのフリットガラスは、比較的第1鉄含量の高い製品ガラスを製造するためのバッチの一部として用いられる。二つの別々のガラス製造作業が要求されるので、この提案は、比較的高価につく。

【0009】

EP-A-0297404は、熔融及び/又は精製段階で還元状態を維持することで、高い第1鉄を含む赤外線吸収ガラスの製造方法を開示している。この方法は、熔融及び精製工程が不連続な段階として分離された特殊な熔融炉の配置を実施することを要求している。

【0010】

US 5023210は、紫外線及び赤外線透過能を減少させる、特に、ニッケルを含まない灰色ガラス組成物を開示している。具体的には、高い第1鉄含有物質が、高い第1鉄を含有している製品ガラスの製造のための鉄の供給源として用いられている。

【0011】

本発明は、第1鉄含有ガラス組成物の製造方法を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】
本方法は、鉄供給源を含むガラス形成成分からなるバッチを熔融し、その熔融物を精製することから成っている。この鉄供給源はファイヤライトを含む物質から成る。

【0013】

さらに、本発明は、ガラス形成成分バッチ用の添加物としてのファイヤライトを含む物質の用途を開いた。

【0014】

そこで本発明のガラスは、第1鉄含量を増量するように製造され、その結果として、3価の鉄の低い含量により、可視光線透過能を改良したより高いレベルの太陽熱吸収能を持つように製造される。

【0015】

ファイヤライトは、けい酸(第1)鉄で、鉱物として自然に存在し、或いは合成されている。ファイヤライトは、また、かんらん石、玄武岩、ざくろ石中に存在する。これらのファイヤライト含有物質とは別に、ファイヤライトの他の有効な供給源はモリブデンの精錬工程から生ずるスラグである。一般的にこのようなスラグは、15~30重量%の範囲のその大部分がファイヤライトであるけい酸鉄を含んでいる。ファイヤライトは、驚くべきことに、第1鉄の良き供給源である。何故ならば、FeOやFe₃O₄のような第1鉄の酸化物よりもガラスを製造する工程における酸化に対してより安定しているからである。

【0016】

製品ガラス組成物中の鉄の量は、製品が使用される用途の大きな範囲によって決まる。有効な範囲は0.05~2重量%であるが、5重量%以下と予想されている。好ましくは、少なくとも0.05重量%のファイヤライトがガラス形成成分バッチ中に存在する。例えば、太陽光制御ガラスのような着色ガラスが要求されると、製品中の鉄の量は、好ましくは、0.5~2重量%の範囲内になる。さらに好ましくは、製品ガラス中の全鉄含量の%で表される第1鉄の量は、少なくとも20重量%、好ましくは、30~45重量%の範囲である。

【0017】

本発明の好ましい具体例は、意図的にバッチに添加される炭素の量が、0~0.05重量%までである。好ましくは、ガラス形成成分バッチが、実質的に意図して添加された炭素を含まないことである。バッチに存在する炭素量を限定することはガラス組成物の熔融特性を有利に改良することになる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

本発明の他の具体例は、ファイヤライト含有物質が、製品ガラスに望まれている光学的性質を向上させるのに必要な他の添加物と共に、ガラス形成成分バッチに添加される。チタン酸第 1 鉄は、ファイヤライト含有ガラス形成成分バッチへの有用な添加物であり、イルメナイトを形成する鉱物中に見られる。チタン酸第 1 鉄の有用な性質は、この物質が UV を吸収する TiO_2 を含有するガラスになることである。

【 0 0 1 9 】

また、他の金属添加物は、製品ガラスの色と吸収特性を調整するのに有効である。例えば、セレンは、可視スペクトルの端に緑 / 青色の吸収があり、ピンク / 赤に着色したガラスを作る。同様に、コバルトは、可視スペクトルの端に赤色の吸収があり、ガラスを青色に発色させる。ニッケルは、灰色ガラスのようなより中性のガラスを作るのに、これらの添加物と組み合わせて添加される。ガラスの組成を変えることで、2 価の鉄と 3 価の鉄と共に所望の着色を作ることができる。

10

【 0 0 2 0 】

本発明は、ガラス組成物中のセレンの用途に関してより有用性がある。金属セレンは、揮発性が高く、ガラス形成成分バッチに添加されたセレンの約 80 ~ 90 % が蒸気として失われる。このことはセレンに毒性があるので好ましいことではない。通常のガラス製造工程では、セレンの蒸発を最小限度にするため、硝酸ソーダのような酸化剤を金属セレンと共に添加する。しかし、これらの工程中に存在する炭素は、酸化剤の効果を抑制し、結果として、セレンの蒸発を増加させることになる。

20

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、所定炭素量の不足あるいは制限により、セレンの揮発を最小限度に抑えるための硝酸塩の使用が減り、あるいは事実上なくなり、有用である。このことはまた、酸化窒素ガスの環境への放出量を最小限にすることに役立つ。

【 0 0 2 2 】

特に、本発明は、建築用ガラスや眼鏡用ガラスのような着色平板ガラスの用途に有用である。鉄の含有量を変える必要のある、例えば、ガラスに赤外及び / または紫外吸収能を与えた自動車用ガラス分野への適応は特に有用である。

【 0 0 2 3 】

【 実施例 】

30

さて、本発明は次の添付図面について実施例が詳細に述べられている。図 1 は、暗灰色ガラスに含有される第 1 鉄と共存するセレン量の変化を示すグラフである。

【 0 0 2 4 】

実施例 1

下記、表 I に暗灰色ガラスバッチが処方されており、図 1 に示されているようにべんがら (rouge)、金属鉄、鉄カンラン石 (fayalite: ファイヤライト) 及びカンラン石 (olivine) として添加された第 1 鉄の量を変化させることによってバッチの組成を変えている。各バッチは、1480 °C の熔融炉で溶解される。最大溶解時間は 90 分である。

【 0 0 2 5 】

製造されたガラスは、酸化第 2 鉄、第 1 鉄、及びセレンウムの % について化学的に分析される。また、光学的測定が、分光測光器によって分析用に用意された磨き 4 mm 角ガラスについて第 1 鉄、セレン及びコバルトについてなされる。光学的測定の結果は、ガラスの大きな性質がそのような測定について典型的なものではなかったため、一つの指針として役立っている。表示された結果は、製品ガラスの各部分から採られた数々の測定値の平均値として表されている。

40

【 0 0 2 6 】

【 表 1 】

バッチ組成 ガラス 1 kg 当たり

理論的ガラス組成 重量%

砂	724.64	SiO_2	72.26
苦灰石 (Dolomite)	181.96	Al_2O_3	0.13
石灰石 (Limestone)	50.75	Fe_2O_3	1.00
ソーダ灰 (Soda ash)	230.38	CaO	8.62
石膏 (Gypsum)	5.67	MgO	3.87
硝酸ソーダ	3.62	Na_2O	13.82
べんがら	10.85	K_2O	0.06
酸化コバルト	0.15	SO_3	0.22
金属セレン	0.098	Co_3O_4	0.015
		Se	0.0030

10

20

【0027】

図1は、ガラス中に保有された第1鉄及びセレンの結果を示す。直線は、種々の酸化鉄及び金属鉄を使用して生成した第1鉄とセレンの最大レベルを表す。この直線は通常の方法を使用して達成される第1鉄とセレン含量の限界を示している。第1鉄の量が許容セレンレベルに対し著しく高くなった時、上記限界はファイヤライトの使用によって超えられた。第1鉄含量と相関するセレンの保有量は、硝酸塩がそのバッチから除外されたとしても改善された。ファイヤライト含有材料であるかんらん石については、ファイヤライトと同様の範囲ではなかったが、この改良を示している。

30

【0028】

実施例2

これは、モリブデンスラッグが、ファイヤライト含有材料として使用された例である。

【0029】

数回分のガラスが実施例1に述べた方法により下記表IIのように処方された。鉄は、べんがら(バッチA)あるいはモリブデンスラッグ(バッチB)として添加され、そして全鉄は、製品ガラスとして決定された。一方、製品ガラス中の全鉄の%は、両バッチ共ほぼ同量であり、第1鉄状態の全鉄の%は、通常のべんがら含有バッチAよりもモリブデンスラッグ含有バッチBの方がより高かった。

【0030】

40

【表2】

表 II

成 分	バ ッ チ A	バ ッ チ B	
砂	735.08	656.07	
ドロマイト	182.80	150.47	10
石灰石	45.83	57.42	
ソーダ灰	219.38	218.97	
ぼう硝	5.31	5.31	
べんがら	16.96	—	
モリブデンスラッグ	—	120.04	20
成 分	バ ッ チ A	バ ッ チ B	
製品ガラス			
全鉄 (Fe_2O_3 として表示)	1.75%	1.73%	
第1鉄状態の全鉄%	10%	42%	30

【0031】

実施例 3

これは、セレン保有の性質についてべんがらを含むガラスバッチとファイヤライトを含むバッチとを比較した例である。

【0032】

数回分のガラスを実施例1で述べた方法を用いて、下記表IIIに従って処方した。バッチAの鉄は、通常の方法でべんがらとして添加された。バッチBの鉄はファイヤライトとして添加された。両バッチ中の全鉄の含有量は製品ガラスの1重量%である。再度、ファイヤライト含有バッチBの製品ガラス中の第1鉄の量は、通常のバッチAよりも十分に多い。加えて、製品ガラスに保有されるセレン量は、バッチAもバッチBも共に比較的多い。

【0033】

反対に、べんがらを通常の供給源として第1鉄を重量で20%に引き上げようとしてもガラス中のセレンは10ppm以下に減少する。

【0034】

【表3】

表 III

成 分	バ ッ チ A	バ ッ チ B	
砂	724.64	716.45	
ドロマイト	181.96	181.96	10
石灰石	50.75	50.75	
ソーダ灰	230.38	230.78	
ファイヤライト	—	13.56	
べんがら	10.85	—	
酸化コバルト	0.15	0.15	
金属セレン	0.098	0.098	20

成 分	バ ッ チ A	バ ッ チ B	
製品ガラス			
第1鉄%	13%	36%	30
セレン	44ppm	35ppm	

【0035】

【発明の効果】

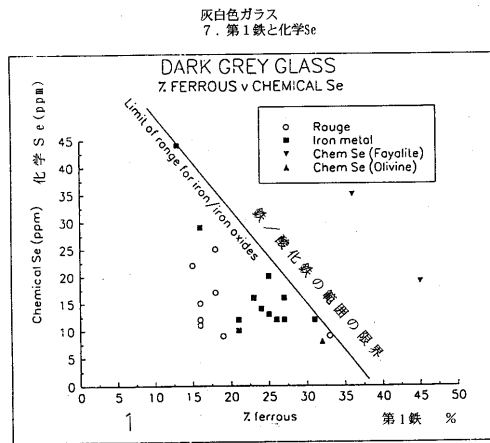
本発明によれば、第1鉄含有量が増加しており、改良された可視光線透過能を持つ高レベル太陽熱吸収体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】暗灰色ガラスに含有される第1鉄と共存するセレン量の変化を示すグラフである。

。

【図 1】



○ベんがら
■金属鉄
▼化学Se (ファイヤライト)
▲化学Se (かんらん石)

フロントページの続き

- (72)発明者 クライヴ フランシス ディキンソン
イギリス国, ランカシャー, ダブリューエヌ1 2 エスエス, ウィガン, スタンディッシュ, コー
リー ロード 55
- (72)発明者 グレン スチュアート マーティン
イギリス国, ランカシャー, ダブリューエヌ6 9 エルエー, ウィガン, アップリー ブリッジ,
ウッドノック ロード 17

審査官 増山 淳子

- (56)参考文献 特開昭64-018938(JP, A)
特開平06-219770(JP, A)
特表平07-508492(JP, A)
特開平06-056466(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00 - 14/00