

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6579112号
(P6579112)

(45) 発行日 令和1年9月25日 (2019.9.25)

(24) 登録日 令和1年9月6日 (2019.9.6)

(51) Int. Cl. F I
C O 3 B 1/02 (2006.01) C O 3 B 1/02
C O 3 C 6/08 (2006.01) C O 3 C 6/08

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-555262 (P2016-555262)	(73) 特許権者	000000044
(86) (22) 出願日	平成27年10月21日 (2015.10.21)		A G C株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/079737		東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(87) 国際公開番号	W02016/063921	(74) 代理人	100106909
(87) 国際公開日	平成28年4月28日 (2016.4.28)		弁理士 棚井 澄雄
審査請求日	平成30年7月26日 (2018.7.26)	(74) 代理人	100094400
(31) 優先権主張番号	特願2014-215345 (P2014-215345)		弁理士 鈴木 三義
(32) 優先日	平成26年10月22日 (2014.10.22)	(74) 代理人	100106057
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	国狭 康弘
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭
			硝子株式会社内
		(72) 発明者	篠原 伸広
			東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭
			硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス原料造粒体の製造方法、熔融ガラスの製造方法、およびガラス物品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともシリカと、アルミニウム源と、アルカリ金属源と、を含有するガラス原料組成物からガラス原料造粒体を製造する方法であって、

固形分換算で、シリカを45～75質量%、アルミニウム源として水酸化アルミニウムを3～30質量%、およびアルカリ金属源としてアルカリ金属水酸化物を0.4～4.6質量%含有するガラス原料組成物(A)を水の存在下で造粒する工程を有する、ガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項 2】

前記シリカの平均粒子径を表すD50が5～350 μmである、請求項1記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項 3】

前記シリカのD50の値をx(μm)とすると、前記ガラス原料組成物(A)の固形分質量に対するアルカリ金属水酸化物の含有量y(質量%)が、 $y = 4.6 - 0.0071x$ を満たす、請求項2記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項 4】

前記シリカの平均粒子径を表すD50が200～350 μmであり、前記ガラス原料組成物(A)の固形分質量に対する前記アルカリ金属水酸化物の含有量が、0.4～2.1質量%である、請求項1記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項 5】

10

20

前記シリカの平均粒子径を表すD50が5～50 μm であり、前記ガラス原料組成物(A)の固形分質量に対する前記アルカリ金属水酸化物の含有量が、0.8～4.2質量%である、請求項1記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項6】

ガラスの組成が、酸化物基準の質量%表示で、

SiO_2 の含有量が55～75質量%、

Al_2O_3 の含有量が3～25質量%、

Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を含み、その合計の含有量が10～20質量%、

MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO の群から選ばれる少なくとも1種を含み、その合計の含有量が0～25質量%、

10

となるガラス原料組成物を用いる、請求項1～5のいずれか一項に記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項7】

前記アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項8】

前記ガラス原料造粒体の平均粒子径を表すD50が412 μm ～2mmである、請求項1～7のいずれか一項に記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【請求項9】

20

請求項1～8のいずれか一項に記載の方法でガラス原料造粒体を製造する工程と、得られたガラス原料造粒体を加熱して熔融ガラスとするガラス熔融工程を有する、熔融ガラスの製造方法。

【請求項10】

前記ガラス熔融工程が、熔融炉中の熔融ガラス液面上にガラス原料造粒体を投入する工程を有する、請求項9記載の熔融ガラスの製造方法。

【請求項11】

前記ガラス熔融工程が、前記ガラス原料造粒体を、気相雰囲気中で熔融させて熔融ガラス粒子とする工程と、前記熔融ガラス粒子を集積して熔融ガラスとする工程とを含む、請求項9記載の熔融ガラスの製造方法。

30

【請求項12】

請求項9～11のいずれか一項に記載の熔融ガラスの製造方法を用いてガラス物品を製造する方法であって、

前記ガラス熔融工程と、得られた熔融ガラスを成形する成形工程と、成形後のガラスを徐冷する徐冷工程とを有する、ガラス物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス原料造粒体の製造方法、該ガラス原料造粒体を用いた熔融ガラスの製造方法およびガラス物品の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ガラスの製造において、原料粉末を溶解窯に投入する際に原料粉末が飛散すると、ガラス組成の均質性が低下する問題や、原料が無駄になる問題等が生じることから、原料粉末を造粒して用いる方法が提案されている。

【0003】

下記特許文献1には、ガラス原料粉末を造粒する際の結合剤として、ホウ酸、水酸化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カルシウムとホウ酸との組み合わせ、あるいはホウ酸と多価アルコールとの組み合わせを用いることが記載されている。ホウ酸を結合剤として造粒体を製造した実施例において、水酸化アルミニウムを0.3重量%または17.2重量

50

%含むガラスバッチ原料を用いたことが記載されている。

【0004】

下記特許文献2には、予めケイ砂と苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）を高温下で反応させることによって、メタケイ酸ナトリウムおよびジケイ酸ナトリウムのような水溶性のケイ酸塩を生成させ、該ケイ酸塩を結着剤として利用して造粒体を製造する方法が記載されている。この方法では、水溶性のケイ酸塩が生成した砂粒を機械的に処理して、該水溶性のケイ酸塩を少なくとも部分的に砂粒から取り除き、その後に、残りの原料成分を混合し、水を加えて造粒する。残りの原料成分として、長石、天然産のケイ酸塩、ケイ酸鉛、アルミナ（酸化アルミニウム）、ホウ砂またはホウ酸、リチウム含有鉱物、炭酸リチウム、苛性カリ、マグネサイト、炭酸バリウムおよび酸化亜鉛が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭56-14427号公報

【特許文献2】特公昭56-37176号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1にはホウ酸を結合剤として造粒体を製造した実施例しか記載されていない。ガラスの用途によっては、酸化ホウ素を含有しないことが好ましい場合があり、ホウ酸を用いなくても造粒体を製造できる方法が望まれる。

20

特許文献2に記載の方法は、ホウ酸を用いなくても造粒体を製造できるものの、ケイ砂と苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）を反応させた後に砂粒を機械的に処理する必要があるため、工程が複雑であり煩雑さを伴う。また、反応性の高い苛性ソーダを多量に使用するので装置や器具が腐食し易い問題がある。

【0007】

本発明は、ホウ酸を用いなくても、工程を複雑化させずにガラス原料造粒体を製造できるガラス原料造粒体の製造方法、熔融ガラスの製造方法、およびガラス物品の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

本発明は、以下の態様を含む。

[1] 少なくともシリカと、アルミニウム源と、アルカリ金属源と、を含有するガラス原料組成物からガラス原料造粒体を製造する方法であって、固形分換算で、シリカを45～75質量%、アルミニウム源として水酸化アルミニウムを3～30質量%、およびアルカリ金属源としてアルカリ金属水酸化物を0.4～4.6質量%、含有するガラス原料組成物（A）を水の存在下で造粒する工程を有する、ガラス原料造粒体の製造方法。

【0009】

[2] 前記シリカの平均粒子径を表すD50が5～350μmである、[1]記載のガラス原料造粒体の製造方法。

40

[3] 前記シリカのD50の値をx（μm）とすると、前記ガラス原料組成物（A）の固形分質量に対するアルカリ金属水酸化物の含有量y（質量%）が、 $y = 4.6 - 0.0071x$ を満たす、[2]記載のガラス原料造粒体の製造方法。

[4] 前記シリカの平均粒子径を表すD50が200～350μmであり、前記ガラス原料組成物（A）の固形分質量に対する前記アルカリ金属水酸化物の含有量が、0.4～2.1質量%である、[1]記載のガラス原料造粒体の製造方法。

[5] 前記シリカの平均粒子径を表すD50が5～50μmであり、前記ガラス原料組成物（A）の固形分質量に対する前記アルカリ金属水酸化物の含有量が、0.8～4.2質量%である、[1]記載のガラス原料造粒体の製造方法。

[6] ガラスの組成が、酸化物基準の質量%表示で、SiO₂の含有量が55～75質

50

量%、 Al_2O_3 の含有量が3～25質量%、 Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の群から選ばれる少なくとも1種を含み、その合計の含有量が10～20質量%、 MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO の群から選ばれる少なくとも1種を含み、その合計の含有量が0～25質量%、となるガラス原料組成物を用いる、[1]～[5]のいずれか一項に記載のガラス原料造粒体の製造方法。

[7]前記アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムを含む、[1]～[6]のいずれか一項に記載のガラス原料造粒体の製造方法。

[8]前記ガラス原料造粒体の平均粒子径を表すD50が $412\mu\text{m}$ ～2mmである、[1]～[7]のいずれか一項に記載のガラス原料造粒体の製造方法。

【0010】

10

[9][1]～[8]のいずれか一項に記載の方法でガラス原料造粒体を製造する工程と、得られたガラス原料造粒体を加熱して熔融ガラスとするガラス熔融工程とを有する、熔融ガラスの製造方法。

[10]前記ガラス熔融工程が、熔融炉中の熔融ガラス液面上にガラス原料造粒体を投入する工程を有する[9]記載の熔融ガラスの製造方法。

[11]前記ガラス熔融工程が、前記ガラス原料造粒体を、気相雰囲気中で熔融させて熔融ガラス粒子とする工程と、前記熔融ガラス粒子を集積して熔融ガラスとする工程とを含む、[9]記載の熔融ガラスの製造方法。

[12][9]～[11]のいずれか一項に記載の熔融ガラスの製造方法を用いてガラス物品を製造する方法であって、前記ガラス熔融工程と、得られた熔融ガラスを成形する成形工程と、成形後のガラスを徐冷する徐冷工程とを有する、ガラス物品の製造方法。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ホウ酸を用いなくても、工程を複雑化させずに良好なガラス原料造粒体を製造できる。

したがって、ホウ素酸化物を含まない組成のガラスを製造するための造粒体の製造に好適である。

本発明の熔融ガラスの製造方法によれば、ホウ素酸化物を含まない組成の熔融ガラスであっても、ガラス原料造粒体の製造工程を複雑化させずに良好な造粒体を製造でき、該造粒体を用いて熔融ガラスを製造できる。

30

本発明のガラス物品の製造方法によれば、ホウ素酸化物を含まない組成のガラス物品であっても、ガラス原料造粒体の製造工程を複雑化させずに良好な造粒体を製造でき、該造粒体を用いてガラス物品を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】例1の製造例で得られた造粒体の写真である。

【図2】例11の製造例で得られた造粒体の写真である。

【図3】例14の製造例で得られた造粒体の写真である。

【図4】例18の製造例で得られた造粒体の写真である。

【図5】造粒体の各製造例におけるケイ砂のD50と、ガラス原料組成物(A)に対する水酸化ナトリウムの含有量との関係を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書において、ガラスの成分は、 SiO_2 、 Al_2O_3 および Na_2O 等の酸化物で表す。ガラス全体に対する各成分の含有量(ガラス組成)は、ガラスの質量を100%として、酸化物基準の質量百分率で表す。

本明細書において「ガラス原料」は、ガラスの構成成分となる原料であり、「ガラス原料組成物」は、ガラス原料を複数含む組成物である。ガラス原料としては、酸化物や複合酸化物、熱分解により酸化物となりうる化合物が挙げられる。熱分解により酸化物となりうる化合物としては、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物などが挙げられ

50

る。

本明細書において「造粒体」は、ガラス原料組成物を造粒したものである。この造粒体を「ガラス原料造粒体」とも称する。

本明細書においてガラス原料組成物の組成は、固形分換算の質量％で表示する。すなわち、ガラス原料組成物の固形分質量を100質量％として質量百分率で表示し、ガラス原料組成物が水溶液を含む場合には、当該水溶液中の固形分を含めた組成である。なお、固形分は結晶水を含む。

本明細書において、「D50」は、積算分率における50％径で表される平均粒子径である。ガラス原料のD50は、レーザー回折法を用いて測定された体積基準の積算分率における50％径である。レーザー回折法による粒子径測定方法としては、JIS Z 8825-1(2001)に記載の方法を用いる。

10

造粒体のD50は、篩などを利用して測定された質量累計50％のメディアン径である。

【0014】

<ガラス原料組成物(A)>

ガラス原料組成物(A)は、少なくともシリカと、アルミニウム源と、アルカリ金属源と、を含有する。

[シリカ]

シリカは、ガラスの製造工程中でガラスのネットワークフォーマーである SiO_2 成分となる化合物であり、必須である。

20

シリカとしては、ケイ砂、石英、クリストパライト、非晶質シリカが挙げられる。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。良質の原料を入手しやすい点でケイ砂が好ましい。これらは粉末状で用いられる。

ガラス原料組成物(A)に対するシリカの含有量は、45～75質量％であり、48～72質量％が好ましく、50～70質量％がより好ましい。シリカの含有量が45質量％以上であると、造粒体が造粒機の壁面等に付着しにくいので取扱いやすい。造粒体が付着しにくい点で、ケイ砂の含有量は、48％以上がより好ましく、50％以上がさらに好ましい。シリカの含有量が75質量％以下であると造粒体の強度が高くなりやすい。造粒体が崩れにくい点で、シリカの含有量は、72質量％以下がより好ましく、70質量％以下がさらに好ましい。

30

シリカのD50は、5～350 μm が好ましい。シリカのD50が5 μm 以上であると扱いやすく、造粒しやすい。350 μm 以下であると均質な造粒体が得られやすい。

【0015】

[アルミニウム源]

アルミニウム源は、熔融ガラスの製造工程中で Al_2O_3 成分となる化合物である。 Al_2O_3 は、ガラスを安定化する等の効果を有する成分であり、アルミノシリケートガラスにおいては、必須の成分である。

アルミニウム源としては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、長石等が挙げられる。本発明では、造粒体の強度を高くするために少なくとも水酸化アルミニウムを用いるが、1種または2種以上の他のアルミニウム源を併用してもよい。これらは粉末状が好ましい。

40

【0016】

ガラス原料組成物(A)の固形分に対して、アルミニウム源として含有させる水酸化アルミニウムの含有量は、3質量％以上であり、5質量％以上が好ましく、10質量％以上がより好ましい。水酸化アルミニウムの含有量が3質量％以上であると、良好な造粒体が得られる。

ガラス原料組成物(A)に対する水酸化アルミニウムの含有量の上限值は、得ようとするガラス組成に応じて決められる。例えばガラス原料組成物(A)に対して30質量％以下が好ましく、25質量％以下がより好ましい。

アルミニウム源の合計に対して、水酸化アルミニウムの割合は、13～100質量％が好

50

ましく、20～100質量%がより好ましい。

水酸化アルミニウムのD50は、特に限定されないが、2～100 μ mが好ましく、5～60 μ mがより好ましい。水酸化アルミニウムのD50が上記範囲の下限値以上であると扱いやすく、上記範囲の上限値以下であると均一な造粒体が得られやすい。

【0017】

[アルカリ金属源]

本発明におけるアルカリ金属とは、Na、K、Liを指す。アルカリ金属源は、溶融ガラスの製造工程中で Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O の成分となる化合物である。アルカリ金属源としては、アルカリ金属の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、フッ化物が挙げられる。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。アルカリ金属の硫酸塩、塩化物、フッ化物は、清澄剤として作用することがある。

10

【0018】

本発明では、造粒しやすくするために少なくともアルカリ金属水酸化物を用いる。アルカリ金属水酸化物は、粉末状または顆粒状で用いてもよく、水溶液でもよい。

ガラス原料組成物(A)に対して、アルカリ金属源として含有させるアルカリ金属水酸化物の含有量は、0.4～4.6質量%であり、1.0～3.5質量%がより好ましい。上記の範囲であると良好な造粒体が得られる。アルカリ金属水酸化物の含有量が少なすぎると造粒工程において粒の成長が不十分となりやすい。アルカリ金属水酸化物の含有量が多すぎると、造粒体が凝集しやすく、装置や器具に付着しやすくなり、装置や器具が腐食されやすくなる。

20

アルカリ金属源の合計に対して、アルカリ金属水酸化物の割合は、4～29質量%が好ましく、8～26質量%がより好ましい。アルカリ金属水酸化物の割合が少なすぎると造粒工程において粒の成長が不十分となりやすい。アルカリ金属水酸化物の割合が多すぎると、造粒体が凝集しやすく、装置や器具に付着しやすくなり、装置や器具が腐食されやすくなる。

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウムが入手しやすさの点で好ましい。ガラス原料組成物(A)に含有させるアルカリ金属水酸化物の合計に対して、水酸化ナトリウムは、50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、100質量%が特に好ましい。

【0019】

30

造粒体の凝集を防止するためには、アルカリ金属水酸化物のほかに、アルカリ金属源としてアルカリ金属炭酸塩を用いることが好ましい。例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムが好ましく、特に炭酸ナトリウム(ソーダ灰)が取扱やすさの点で好ましい。

ガラス原料組成物(A)中のアルカリ金属炭酸塩の含有量は、固形分換算で30質量%以下が造粒体の強度を高くできるので好ましい。

アルカリ金属炭酸塩のD50は、特に限定されないが、50～400 μ mが好ましく、55～120 μ mがより好ましい。アルカリ金属炭酸塩のD50が上記範囲であると造粒しやすく、均質な造粒体が得られやすい。

アルカリ金属炭酸塩を用いる場合、ガラス原料組成物(A)中のアルカリ金属炭酸塩の合計の含有量は、5～30質量%が好ましく、10～26質量%がより好ましい。

40

【0020】

[アルカリ土類金属源]

ガラス原料組成物(A)は、上記の成分以外にアルカリ土類金属源を含有できる。

本明細書におけるアルカリ土類金属とは、Mg、Ca、Ba、Srを指す。アルカリ土類金属源は、溶融ガラスの製造工程中で MgO 、 CaO 、 BaO 、 SrO を形成する化合物である。アルカリ土類金属源としては、アルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、フッ化物が挙げられる。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。アルカリ土類金属源は、粉末が好ましい。アルカリ土類金属の硫酸塩、塩化物、フッ化物は、清澄剤として作用することがある。

50

また、ドロマイト等の複合炭酸塩や焼成ドロマイト等の複合酸化物も使用できる。

【0021】

アルカリ土類金属源として、アルカリ土類金属酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物を用いることが好ましい。

アルカリ土類金属源を用いる場合、ガラス原料組成物(A)に対してアルカリ土類金属源の含有量は、2～13質量%が好ましく、5～9質量%がより好ましい。上記範囲であると高強度の造粒体が得られやすい。

【0022】

[その他のガラス原料]

ガラス原料組成物(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で、ガラス原料として公知のその他の化合物を含有することができる。その他の化合物としては、酸化錫、酸化チタン、酸化ジルコニウム、ジルコン、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、酸化銅、酸化ニッケル等が挙げられる。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。強度が高く、均質な造粒体を得るためには、その他の化合物の含有量は、前記ガラス原料組成物(A)に対して、合計で20質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、酸化銅、酸化ニッケル等は、着色剤として用いられる。酸化アンチモン、酸化錫等は、清澄剤として用いられることがある。これらは1種でもよく2種以上を併用してもよい。

【0023】

[ガラス原料組成物(A)の組成]

ガラス原料組成物(A)の組成は、ガラス溶融工程で揮散しやすい成分を除き、酸化物換算でほぼ目的とするガラス物品の組成と同じになるように調整される。

後述の造粒体の製造例に示されるように、ガラス原料組成物(A)に、シリカ、水酸化アルミニウム、およびアルカリ金属水酸化物を所定の割合で含有させることにより、該ガラス原料組成物(A)を水の存在下で造粒する方法で、良好な強度を有する造粒体を製造できる。

また、後述の図5に示されるように、シリカのD50の値をx(単位: μm 、 5×350)、前記ガラス原料組成物(A)に対するアルカリ金属水酸化物の含有量をy(単位: 質量%、 $0.4 \leq y \leq 4.6$)とすると、 $y \leq 4.6 - 0.0071x$ を満たす範囲であると、造粒体同士の凝集が良好に抑えられる。特に、アルカリ金属水酸化物が、水酸化ナトリウムの場合、良好な結果が得られる。

特に、シリカのD50が $200 \sim 350 \mu\text{m}$ であり、かつアルカリ金属水酸化物の含有量が $0.4 \sim 2.1$ 質量%の範囲、またはシリカのD50が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、かつアルカリ金属水酸化物の含有量が $0.8 \sim 4.2$ 質量%の範囲が好ましい。その範囲であれば、 $y \leq 4.6 - 0.0071x$ を満たすので造粒体同士の凝集が抑制され、かつ均質な造粒体が得られやすい。

本発明の製造方法により良好な強度を有する造粒体が得られる理由は明らかではないが、造粒工程において、水の存在下でアルカリ金属水酸化物と水酸化アルミニウムとが反応することによりアルミン酸イオンが生成し、これがシリカ表面の $\text{Si}-\text{OH}$ と反応して水硬化性が発現されると考えられる。

【0024】

ガラス原料組成物(A)の、シリカ、水酸化アルミニウム、およびアルカリ金属水酸化物以外の組成は、特に限定されず、目的とするガラス物品の組成に応じて設定できる。

本発明の方法は、ホウ酸を用いなくても、工程を複雑化させずに良好な造粒体を製造できるため、特に B_2O_3 を含まない組成のガラスを製造するための造粒体の製造に好適である。ガラス原料組成物(A)から得られるガラスの組成において、 B_2O_3 の含有量は、3質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、不可避免的不純物以外には B_2O_3 を含まないことが特に好ましい。

また、ガラス原料組成物(A)中のリン酸化物の含有量が少ないと均質な造粒体が得ら

れやすい点で好ましい。リン酸化物の含有量が多いとガラス原料が急激に凝集してしまう場合がある。ガラス原料組成物（Ａ）から得られるガラスの組成において、 P_2O_5 の含有量は、３質量％以下が好ましく、０．５質量％以下がより好ましく、不可避免的不純物以外には P_2O_5 を含まないことが特に好ましい。

【００２５】

例えば、上記したガラス原料造粒体の製造方法により得られた造粒体を用いれば、以下の組成のガラスを好ましく得ることができる。

SiO_2 の含有量が５５～７５質量％、

Al_2O_3 の含有量が３～２５質量％、

Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の群から選ばれる少なくとも１種を含み、その合計の含有量が１０～２０質量％、

MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO の群から選ばれる少なくとも１種を含み、その合計の含有量が０～２５質量％であるガラスを好ましく得ることができる。

【００２６】

特にかかるガラスの組成において、各成分の含有量は、以下の通りである。

SiO_2 の含有量は６０～７０質量％がより好ましい。

Al_2O_3 の含有量は、９～２０質量％がより好ましい。

Li_2O 、 Na_2O 、および K_2O の群から選ばれる少なくとも１種を含み、その含有量は、１１～１９質量％がより好ましい。

MgO 、 CaO 、 SrO 、および BaO の群から選ばれる少なくとも１種を含み、その合計の含有量は、１～１５質量％がより好ましい。

ZrO_2 、および TiO_2 の群から選ばれる少なくとも１種を含み、その合計の含有量は、０～４質量％がより好ましい。

Fe_2O_3 の含有量は、０～９質量％がより好ましい。

Co_3O_4 の含有量は、０～２質量％がより好ましい。

【００２７】

[造粒体の粒子径]

造粒体の平均粒子径（ D_{50} ）は、特に限定されないが、原料の飛散を防止する点では $412\mu m$ 以上が好ましく、 $500\mu m$ 以上がより好ましい。また速やかに熔融しやすい点では $2mm$ 以下が好ましく、 $1.5mm$ 以下がより好ましい。

造粒体の大きさは、該造粒体を用いて熔融ガラスを製造する方法によって、上記の範囲内で好適な大きさを選択することが好ましい。

造粒体を、後述する気中熔融法によらない熔融法で熔融させる方法に用いる場合、造粒体の平均粒子径（ D_{50} ）が $1mm$ 以上であると、熔融ガラス中における気泡の発生が抑えられやすい。

造粒体を気中熔融法で熔融させる場合、造粒体の平均粒子径（ D_{50} ）は、 $1000\mu m$ 以下が好ましく、 $800\mu m$ 以下がより好ましい。該造粒体の平均粒子径が $1000\mu m$ 以下であると、気中加熱装置内で熔融させる際に、造粒体内部まで十分にガラス化が進行するために好ましい。

【００２８】

<造粒体の製造方法>

本発明の造粒体の製造方法は、ガラス原料組成物（Ａ）を、水の存在下で造粒する造粒工程を有する。必要に応じて、さらに加熱して乾燥させる加熱乾燥工程を有することが好ましい。

ガラス原料組成物（Ａ）に水を供給する方法として、ガラス原料組成物（Ａ）の一部を水溶液で添加する方法を用いてもよい。

造粒工程は、公知の造粒法を適宜用いて行うことができる。例えば転動造粒法、攪拌造粒法、圧縮造粒法、スプレードライ造粒法、または圧縮成形して得られた成形体を解砕する方法が好適に用いられる。粒径が比較的小さい均質な造粒体を製造しやすい点で転動造粒法が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

〔 転動造粒法 〕

転動造粒法は、粉体に水や結合剤を加えた原料が入った容器を回転させることにより、粒子が壁面等を転動し、核となる粒子の周囲に他の粒子が付着して粒成長させる造粒法である。転動造粒の容器には、攪拌翼やチョッパーを設けることができる。攪拌翼やチョッパーにより成長し過ぎた造粒体が解砕されて、適切な大きさの造粒体が得られる。

転動造粒法としては、例えば、ガラス原料組成物（Ａ）のうちの粉体を転動造粒装置の容器内に入れ、容器を振動および／または回転させることにより原料粉末を混合攪拌させながら、該原料粉末に所定量の水を噴霧して造粒する方法が好ましい。

転動造粒装置の容器としては、皿状、円筒状、円錐状の回転容器や、振動型容器などを使用でき、特に限定されない。

転動造粒装置は、特に限定されないが、例えば、垂直方向に対して傾いた方向を回転軸として回転する容器と、容器内で回転軸を中心として容器と反対方向に回転する回転翼とを備えるものなどを用いることができる。このような転動造粒装置として、具体的には、アイリッヒ・インテンシブミキサ（商品名：日本アイリッヒ社製）などが挙げられる。

装置へのガラス原料の投入順序は、特に限定されないが、シリカと水酸化アルミニウムを含む粉体を予備混合した後に、水酸化ナトリウム水溶液を添加する方法、または顆粒状の水酸化ナトリウムおよび水を添加する方法が、局所的な凝集を防止できる点で好ましい。

【 0 0 3 0 】

水の使用量は、多すぎると乾燥に長時間を要するが、少なすぎると造粒体の強度が不足するため、これらの不都合が生じないように設定することが好ましい。

例えば、ガラス原料組成物（Ａ）の固形分の合計 1 0 0 質量部に対して、造粒時に存在する水の量は、5 ～ 2 5 質量部が好ましく、6 ～ 2 0 質量部がより好ましい。

ガラス原料組成物（Ａ）の固形分に対する水の量は、不足すると強固な造粒体が得られ難く、過剰であると、混合時に例えばミキサなどの装置の表面に付着しやすくなる。

造粒体の粒径は、攪拌の強度および攪拌時間によって制御できる。

転動造粒装置で造粒した後、得られた粒子を加熱乾燥させることが好ましい。公知の加熱乾燥方法で行うことができる。例えば、熱風乾燥機を用い、1 0 0 ～ 2 0 0 の温度で 1 時間 ～ 1 2 時間加熱する方法を使用できる。

【 0 0 3 1 】

〔 スプレードライ造粒法 〕

スプレードライ造粒法は、公知の方法で行うことができる。例えば、ボールミル等の攪拌装置を用い、ガラス原料組成物（Ａ）および水を供給してスラリーを調製し、該スラリーをスプレードライヤー等の噴霧手段を用いて、例えば 2 0 0 ～ 5 0 0 程度の高温雰囲気中に噴霧して乾燥固化させることにより造粒体が得られる。

スラリー中の水の量は、固形分 1 0 0 質量部に対して 6 0 ～ 4 0 0 質量部が好ましく、1 0 0 ～ 2 0 0 質量部がより好ましい。

【 0 0 3 2 】

< 熔融ガラスの製造方法 >

本発明の熔融ガラスの製造方法は、本発明で得られる造粒体を加熱して熔融ガラスとするガラス熔融工程（以下、熔融工程ともいう。）を有する。熔融工程は、るつば窯またはシーメンス型のガラス熔融炉等を用いて行ってもよく、電気熔融によって行ってもよい。いずれも公知の方法で実施できる。

〔 熔融工程 〕

熔融工程は、ガラス熔融炉内で既に熔融している熔融ガラスが存在する場合は、その液面上に造粒体を投入し、該造粒体が塊（パッチ山、batch pileともいう。）となったものをバーナー等によって加熱して、該塊の表面から融解を進行させ、徐々に熔融ガラスとする工程である。

または、熔融ガラス液面上に形成された原料層に造粒体を投入し、電気熔融等によって

10

20

30

40

50

加熱された溶融ガラスと接する部分から融解を進行させ、徐々に溶融ガラスとする。

大型の装置を用いて大量のガラスを製造する場合などには、原料バッチとガラス板などを破碎して得られるカレットを混合して投入することが行われる。本発明の造粒体は、強度が高いため、本発明の造粒体からなる原料バッチとカレットを混合して投入する場合でも壊れにくいので好ましい。

【 0 0 3 3 】

[気中溶融法]

本発明の一実施態様において溶融ガラスの製造方法は、本発明の造粒体を気中溶融法によって溶融ガラス粒子とする工程と溶融ガラス粒子を集積して溶融ガラスとする工程とを有することができる。

10

具体的には、まず造粒体を気中加熱装置の高温の気相雰囲気中に導入する。気中加熱装置は、公知のものを使用できる。本発明の造粒体は、強度に優れるため、搬送時または導入時に、粒子同士や粒子と搬送路内壁等との衝突が生じて微粉発生が抑えられる。

次いで、気中加熱装置内で溶融した溶融ガラス粒子を集積してガラス融液を得て、ここから取り出した溶融ガラスを、次の成形工程に供する。溶融ガラス粒子を集積する方法としては、例えば、気相雰囲気中を自重で落下する溶融ガラス粒子を、気相雰囲気下部に設けた耐熱容器に受けて集積する方法が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

< ガラス物品の製造方法 >

本発明のガラス物品の製造方法は、本発明の溶融ガラスの製造方法を用いてガラス物品を製造する方法である。

20

まず、溶融工程で得た溶融ガラスを、成形工程で目的の形状に成形した後、必要に応じて徐冷工程にて徐冷する。その後、必要に応じて後加工工程において切断や研磨など、公知の方法で後加工を施すことによりガラス物品が得られる。

ガラス物品が板状である場合には、成形工程は、フロート法、ダウンドロー法、フュージョン法等の公知の方法で目的の形状に成形した後、必要に応じて徐冷することによりガラス物品が得られる。

【 実施例 】

【 0 0 3 5 】

以下の例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。例 1 ~ 7、例 11 ~ 13、例 15 ~ 17、19 は、実施例、例 8 ~ 10、例 14 および例 18 は、比較例である。

30

< 製造例 1 ~ 19 >

[ガラス組成]

ガラス組成は、表 1 に示す硝材 1 ~ 5 の 5 通りを用いた。表 1 のガラス組成は、酸化物換算の計算値（単位：質量％）である。

【 0 0 3 6 】

【 表 1 】

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	ZrO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Li ₂ O
ガラス組成 [質量%]	硝材1	60.8	12.9	6.9	0.0	0.9	12.4	6.1	0.0	0.0	0.0
	硝材2	64.8	16.1	5.2	0.0	0.0	13.4	0.5	0.0	0.0	0.0
	硝材3	64.3	9.1	6.0	0.0	0.0	11.1	0.0	8.1	1.4	0.0
	硝材4	61.8	18.4	0.0	0.0	3.5	5.4	5.0	0.1	0.0	5.8
	硝材5	72.0	1.8	4.0	8.4	0.0	13.1	0.6	0.1	0.0	0.0

40

【 0 0 3 7 】

[ガラス原料の配合]

配合は、表 2、3 に示す例 1 ~ 19 の 19 通りを用いた。表に示す配合は、ガラス原料

50

組成物（A）の固形分換算の組成（質量％）である。以下の配合例では、水酸化ナトリウムとして苛性ソーダ液を用いた場合がある他は、すべて粉末原料を用いたので、表に示す組成（質量％）は、苛性ソーダ液を用いない場合には、全ての粉末原料の合計に対する各原料の割合である。苛性ソーダ液を用いた場合は、苛性ソーダ液に含まれる水酸化ナトリウムの量を固形分として計算した固形分換算の計算値（単位：質量％）である。

また表2、3には、各例のガラス組成の種類（硝材1～5）と、シリカ（ケイ砂）のD50の値を $x(\mu\text{m})$ とすると、 $4.6 - 0.0071x$ で表される値を示す。

ケイ砂は、D50が13.1 μm 、36.8 μm 、243.3 μm 、292.7 μm の4種類を用いた。

水酸化アルミニウムは、D50が7.0 μm 、60.0 μm 、100.0 μm の3種類を用いた。 10

炭酸ナトリウムは、D50が83.0 μm 、399.4 μm の2種類を用いた。

【0038】

その他の原料粉末のD50は、以下の通りである。

酸化アルミニウムのD50：7 μm 、

水酸化マグネシウムのD50：4 μm 、

酸化マグネシウムのD50：4.8 μm 、

ジルコン（ ZrSiO_4 ）のD50：12 μm 、

炭酸カリウムのD50：563 μm 、

水酸化カルシウムのD50：0.4 μm 、

炭酸リチウムのD50：8.2 μm 。 20

【0039】

【表 2】

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
ガラス組成		硝材1	硝材1	硝材1	硝材1	硝材1	硝材1	硝材1	硝材1	硝材1
原料	ケイ砂のD50[μm](x)	292.7	36.8	13.1	292.7	292.7	292.7	13.1	292.7	292.7
	水酸化アルミニウムのD50[μm]	60	60	60	100	60	60	60	なし	60
	炭酸ナトリウムのD50[μm]	83	83	83	83	83	83	83	83	83
	水酸化ナトリウムの性状	水溶液	水溶液	水溶液	水溶液	水溶液	水溶液	顆粒	水溶液	水溶液
4.6-0.0071xの値		2.5	4.3	4.5	2.5	2.5	2.5	4.5	2.5	2.5
ガラス原料 組成物(A) の組成 [質量%] (固形分)	ケイ砂	49.6	50.2	50.4	48.8	49.6	53.5	49.8	54.2	53.8
	水酸化アルミニウム	16.1	16.2	16.1	17.0	16.1	3.4	16.0	0.0	1.7
	酸化アルミニウム	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1	0.0	11.5	10.3
	水酸化ナトリウム	0.9	2.3	2.7	0.4	1.0	1.1	3.1	1.1	1.0
	炭酸ナトリウム	15.9	13.7	13.1	16.5	15.7	16.9	13.5	17.1	17.2
	炭酸カリウム	7.4	7.4	7.5	7.3	7.4	8.0	7.4	8.1	8.0
	炭酸リチウム	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	水酸化マグネシウム	8.6	8.6	8.6	8.5	8.6	0.0	8.6	0.0	0.0
	酸化マグネシウム	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	0.0	6.4	6.4
	水酸化カルシウム	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ジルコン	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.3	1.3
	清澄剤	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3
配合 [質量部]	着色剤	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	固形分	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	水	6.6	10.5	14.3	6.7	6.6	6.6	14.2	6.6	6.7
	造粒時間[min]	13.0	25.0	27.0	10.0	13.0	16.0	35.0	16.0	19.0
造粒体のD50[μm]		599.5	606.8	1265.5	923.5	686.0	610.0	453.7	327.6	411.0
微粉率[質量%]		0.1	1.3	0.3	0.2	0.0	0.2	0.9	0.9	1.1
総合評価		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	造粒 不十分	造粒 不十分
写真		図1								

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

【表 3】

ガラス組成																			
原料	ケイ砂のD50[μm](x)																		
	水酸化アルミニウムのD50[μm]																		
	炭酸ナトリウムのD50[μm]																		
	水酸化ナトリウムの性状																		
	4. 6-0.0071xの値																		
ガラス原料組成物(A)の組成[質量%](固形分)	ケイ砂																		
	水酸化アルミニウム																		
	酸化アルミニウム																		
	水酸化ナトリウム																		
	炭酸ナトリウム																		
	炭酸カリウム																		
	炭酸リチウム																		
	水酸化マグネシウム																		
	酸化マグネシウム																		
	水酸化カルシウム																		
配合[質量部]	ジルコン																		
	清澄剤																		
	着色剤																		
	固形分																		
	水																		
造粒時間[min]																			
造粒体のD50[μm]																			
微粉率[質量%]																			
総合評価																			
写真																			

【0041】

[造粒体の製造]

表2、3のガラス原料組成物欄に示す配合のガラス原料組成物(A)を用い、表2、3に示す製造条件で造粒体を製造した。

造粒機としては、アイリッヒ・インテンシブミキサ(製品名、日本アイリッヒ社製、型

10

20

30

40

50

式：R 0 2 型、容量 5 L、ロータ：スター型）を用いた。

表 2、3 において水酸化ナトリウムの性状が「水溶液」とは、濃度が 4 8 質量 % の苛性ソーダ液（以下、4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液という。）を用いたことを意味し、「顆粒」は、固体（顆粒状）の水酸化ナトリウムを用いたことを意味する。

表 2、3 における配合は、ガラス原料組成物（A）の固形分（水酸化ナトリウム水溶液中の固形分を含む）の合計 1 0 0 質量部に対する質量部で示す。

水は、4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液に含まれる水を含む。

【 0 0 4 2 】

（例 1）

予め水 1 6 1 g と 4 8 % 水酸化ナトリウム水溶液 7 4 g を混ぜた混合物（以下、水酸化ナトリウム含有希釈液という。）2 3 5 g を調製した。

表 2 に示す配合のうち、水酸化ナトリウムを除く粉末原料 2 9 7 2 g を造粒機に投入し、パン回転数 4 2 r p m、ロータ回転数 9 0 0 r p m にて 6 0 秒間を予備混合した。予備混合後、パン回転数 4 2 r p m を保持した状態で、水酸化ナトリウム含有希釈液 2 3 5 g を投入した。その後ロータ回転数を 3 0 0 0 r p m にして 1 3 分間造粒した後、造粒機から取り出し、棚段式乾燥機にて加熱室の温度 1 2 0 の条件で 1 5 時間乾燥させ、造粒体を得た。

【 0 0 4 3 】

得られた造粒体について、自動篩分け測定器（セイシン企業社製、製品名；ロボットシフター、R P S - 1 0 5）を用いて粒度分布および平均粒径（D 5 0）の測定を行った。D 5 0 の測定結果を表に示す。D 5 0 が小さすぎると、粒の成長が不十分であることを意味する。D 5 0 が大きすぎると、粒同士の凝集が生じたことを意味する。

また得られた造粒体の 1 5 g を、シェイカー（アズワン社製、製品名；A S - 1 N）で 6 0 分シェイクし（模擬破壊テスト）、その後自動篩分け測定器にて 1 0 6 μ m 未満の微粉の含有率（単位：質量 %）を測定した。結果を表に示す。微粉率が低いほど造粒体の強度が高いことを意味する。

総合評価として、粒の成長が良好で、凝集せず、かつ微粉率が少ない場合を「良好」と判定した。結果を表に示す。

【 0 0 4 4 】

（例 2 ～ 例 1 9）

表 2、3 に示すとおりに製造条件を変更し、それ以外は例 1 と同様にして造粒体を製造した。得られた造粒体について、例 1 と同様に測定および評価を行った。結果を表に示す。

例 7 では予備混合後、パン回転数 4 2 r p m を保持した状態で、水酸化ナトリウム含有希釈液の代わりに、顆粒の水酸化ナトリウムの全量および水を投入した。

例 8 は、水酸化アルミニウムを配合しない例、例 9 は、水酸化アルミニウムの配合量が少ない例、例 1 0 は、水酸化ナトリウムを配合しない例、例 1 4 は、水酸化ナトリウムの配合量が多い例、例 1 8 は、 Al_2O_3 含有量の少ないソーダライムガラスの原料であり、水酸化アルミニウムの配合量が少ない例である。

例 1、1 1、1 4 および 1 8 でそれぞれ得られた造粒体の写真を図 1 ～ 4 に示す。

【 0 0 4 5 】

表 2、3 の結果より、例 1 ～ 7、例 1 1 ～ 1 3、例 1 5 ～ 1 7、1 9 は、ホウ酸を用いない配合でありながら、造粒機に原料および水を投入して造粒するという簡単な工程で、微粉率が低くて強度が良好な造粒体を得られた。これらのうち、例 1 5 の造粒体は、やや凝集が見られた。

水酸化アルミニウムを配合しない例 8、水酸化アルミニウムの配合量が少ない例 9、水酸化ナトリウムを配合しない例 1 0 は、造粒工程で粒が十分に成長しなかったため、微細な粒が残り、造粒体の D 5 0 の値が小さくなった。また微粉率も高く、造粒体の強度が不十分であった。

水酸化ナトリウムの配合量が多い例 1 4 は、図 3 に示すように粒の凝集が顕著であった

10

20

30

40

50

。

水酸化アルミニウムの配合量が少ない例 18 は、微粉率が高く、造粒体の強度が不十分であった。

【0046】

図 5 は、例 1 ~ 7、10 ~ 17、19 について、ガラス原料組成物 (A) 中の水酸化ナトリウムの含有量 (縦軸) と、ガラス原料組成物 (A) に用いたケイ砂の D50 の値 (横軸) との関係を示すグラフである。

特に良好な造粒体が得られた例 1 ~ 7、例 11 ~ 13、例 16 ~ 17、19 を $\triangle$ で示し、製造不良であった例 10、14 を $\square$ で示し、やや凝集が見られた例 15 を $\square$ で示す。

これらの結果より、シリカ (ケイ砂) の D50 の値を x (単位: μm 、 $5 \leq x \leq 350$)、アルカリ金属水酸化物 (水酸化ナトリウム) の含有量を y (単位: 質量%、 $0.2 \leq y \leq 4.6$) とするとき、 $y \geq 4.6 - 0.0071x$ を満たす範囲であると、造粒体同士の凝集が抑えられやすく、特に好ましいことがわかる。

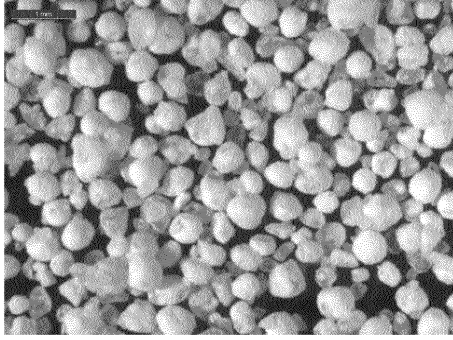
【産業上の利用可能性】

【0047】

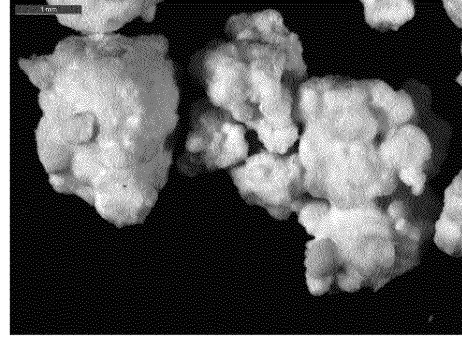
本発明の溶融ガラスの製造方法によれば、ホウ素酸化物を含まない組成の溶融ガラスであっても、ガラス原料造粒体の製造工程を複雑化させずに良好な造粒体を製造でき、該造粒体を用いて溶融ガラスを製造できる。また、このガラス原料造粒体を溶融する際に、造粒体が崩壊して多くの微粉を生成することを防止するとともに、造粒体の凝集も抑制することができる。したがって、本発明の製造方法で得られたガラス原料造粒体は、搬送が容易で高温気相雰囲気中に搬送または導入しても微粉が生成されにくく、気中溶融法によるガラス製造やその他のガラス溶解炉を用いるガラス製造において好適に用いることができる。

なお、2014 年 10 月 22 日に出願された日本特許出願 2014 - 215345 号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

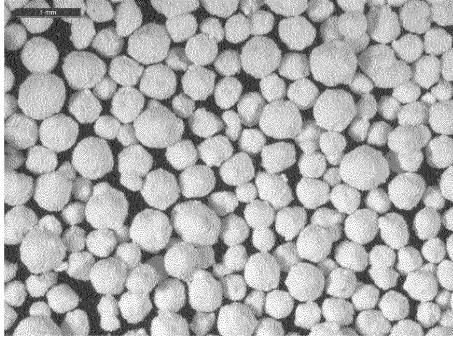
【図 1】



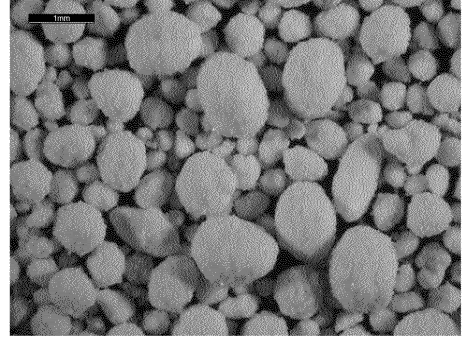
【図 3】



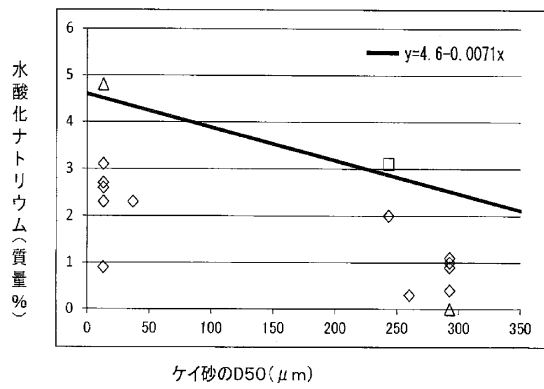
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 宮嶋 達也
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平3-228831(JP,A)
特開2014-94841(JP,A)
特開昭56-14427(JP,A)
国際公開第2013/012040(WO,A1)
特公昭49-28648(JP,B1)
米国特許第4031175(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03B 1/00 - 1/02
C03C 1/00 - 14/00