



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 53 581 B4** 2009.11.05

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 53 581.0**
(22) Anmeldetag: **12.11.2003**
(43) Offenlegungstag: **09.06.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **05.11.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C03C 4/02** (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01)
C03C 3/095 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
10-301,278 21.11.2002 US

(73) Patentinhaber:
**Automotive Components Holdings LLC.,
Plymouth, Mich., US**

(74) Vertreter:
**Sperling, Fischer & Heyner Patentanwälte, 01277
Dresden**

(72) Erfinder:
**Boulos, Edward Nashed, Troy, Mich., US; Jones,
James Victor, Nashville, Tenn., US**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 694 27 161 T2

(54) Bezeichnung: **Grau- und Bronzeglasmischung**

(57) Hauptanspruch: Farbglas mit einer Grundmischung und einem Färbemittel, wobei das Färbemittel eine Zusammensetzung in Gewichtsprozent des Farbglases wie folgt umfasst:

- 0,22 bis 0,39 Gew.-% Gesamteisen als Fe_2O_3 , wobei das Verhältnis von FeO zum Gesamteisen als Fe_2O_3 in einem Bereich von 0,35 bis 0,64 liegt;
- 0,1 bis 0,5 Gew.-% Manganoxid als MnO_2 ;
- 2 bis 10 ppm Selen; und
- 0 bis 20 ppm Cobalt;

wobei das Farbglas bei einer Vergleichsdicke von 4,0 mm eine Lichtdurchlässigkeit bei Verwendung von Lichtquelle A im Bereich von 65% bis 78%, eine Infrarotdurchlässigkeit von 10% bis 51%, eine dominante Wellenlänge bei Verwendung von Lichtquelle C im Bereich von 493 bis 577 nm und eine Anregungsreinheit bis zu 7% aufweist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung ist auf Grau- und Bronzeglasmischungen mit einer hohen Durchlässigkeit und einer hohen Infrarot-(IR-)Absorption und auf ein Verfahren zur Herstellung des Grau- und Bronzeglases gerichtet.

[0002] Es wäre überaus vorteilhaft, wenn die Infrarot-(IR-)Absorption von Glaserzeugnissen bei Erhaltung eines hohen Durchlässigkeitsgrades für sichtbares Licht verbessert werden könnte und gleichfalls eine gute Absorption für den ultravioletten (UV-)Teil des Spektrums vorläge. Im Glas existiert Eisenoxid in zwei chemischen Formen: Fe_2O_3 als oxidierte, gelbe Form und FeO als reduzierte, blaue Form. Vorteilhafterweise absorbiert die oxidierte Form des Eisenoxids einen Anteil des das Glaserzeugnis passierenden ultravioletten Lichts und die reduzierte Form einen Anteil des das Glaserzeugnis passierenden infraroten Lichts. Unter den allgemeinen Bedingungen der Ofenführung und Gemengezusammensetzung führt bei einem Gesamteisenoxidgehalt als Fe_2O_3 im Bereich von ungefähr 0,2 bis 1,2 Gew.-% im Glaserzeugnis das Eisenoxidgleichgewicht zu einem Redoxverhältnis, definiert durch $\text{FeO}/\text{Gesamt-Fe}$ als Fe_2O_3 , von etwa 0,18 bis 0,26.

[0003] Es ist wünschenswert, den Anteil von reduziertem Eisenoxid (FeO) im Glas zu erhöhen, um seine IR-Absorption zu verbessern. Außerdem ändert das Glas durch Verschiebung des Eisenoxids weg von der oxidierten Form (Fe_2O_3) seine Farbe von grün in blau. Weiterhin wäre wünschenswert, das blaue Glas in Richtung einer grauen oder bronzenen Farbe zu verschieben und gleichzeitig sowohl die UV-Absorption als auch die IR-Absorption zu verbessern.

[0004] Ein üblicher Weg der Verschiebung des Redoxgleichgewichts von Eisenoxid im Glas und damit seiner UV- und IR-Eigenschaften ist die Erhöhung der Brennstoffzufuhr zum Ofen. Die Erhöhung der Brennstoffmenge hat jedoch mehrere unerwünschte Folgen: Die Verbrennungsheizung des Ofens verliert an Wirkungsgrad und erfordert eine Erhöhung der Luftzufuhr oder der unverbrannte Brennstoff verbrennt im Gittersystem des Ofens. Eine übermäßige Brennstoffmenge kann außerdem das Glas zu einer Bernsteinfärbung reduzieren, die die Durchlässigkeit des Glaserzeugnisses für sichtbares Licht stark absenkt.

[0005] Eine Bernsteinfärbung tritt auf, wenn das Eisen mit Schwefel reagiert, der zur Bildung von Eisensulfid reduziert worden ist. Bernsteinfarbene Glasbehälter werden gewöhnlich in gleicher Weise unter Verwendung von Anthrazit zusammen mit Eisenoxid und Sulfat erschmolzen. Da der einmal produzierte bernsteinfarbene Eisensulfidfarbträger die Durchlässigkeit des Glases für sichtbares Licht wesentlich verschlechtert, könnte das Glas dort nicht eingesetzt werden, wo eine hohe Durchlässigkeit gefordert wird.

[0006] Deshalb besteht in der Glasindustrie Bedarf zur Herstellung eines Grau- oder Bronzeglases, das eine hohe Durchlässigkeit bei einer verbesserten IR-Absorption und einer UV-Absorption aufweist.

[0007] In der DE 694 27 161 T2 wird eine neutral grau gefärbte Glaszusammensetzung mit einem Basisglasanteil beschrieben. Das Glas weist eine Durchlässigkeit im sichtbaren Bereich über den Wellenlängenbereich von 380 bis 770 nm bei 10 nm – Intervallen von 70% oder größer bei einer Dicke von 3,9 mm und eine dominante Wellenlänge von 485 bis 540 nm bei einer Anregungsreinheit von nicht mehr als 8% auf. Außerdem ist das Glas für Infrarot- und Gesamtsonnenenergie nur gering durchlässig.

[0008] Dabei wird die Zugabe einer unbestimmten Menge Mangan vorgeschlagen, um den Redoxwert unter 0,30 zu verringern. Es wird keine Farbverschiebung in Richtung Bronze offenbart.

[0009] In einem Aspekt der Erfindung wird ein Grau- und ein Bronzeglas bereitgestellt, die aus einer Grundmischung und einem Färbemittel bestehen. Die Grundmischung besteht aus 68 bis 75% SiO_2 , 10 bis 18 Gew.-% Na_2O , 5 bis 15 Gew.-% CaO , 0 bis 10 Gew.-% MgO , 0 bis 5 Gew.-% Al_2O_3 und 0 bis 5 Gew.-% K_2O , wobei $\text{CaO} + \text{MgO}$ 6 bis 15 Gew.-% und $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 10 bis 20 Gew.-% ist. Die Mischung des Färbemittels besteht aus: 0,22 bis 0,39 Gew.-% Gesamteisen als Fe_2O_3 ; wobei das Verhältnis $\text{FeO}/\text{Gesamt-Fe}$ als Fe_2O_3 0,35 bis 0,64 ist; 0,1 bis 0,5 Gew.-% Manganverbindung als MnO_2 ; 0 bis 1,2 Gew.-% Ceroxid als CeO_2 ; sowie 2 bis 10 ppm Selen und 0 bis 20 ppm Cobalt als Cobaltoxid.

[0010] In einem anderen Aspekt der Erfindung besitzen entsprechend der Ausgestaltung der Erfindung hergestellte Glaserzeugnisse bei einer Dicke von 4,0 mm folgende Spektraleigenschaften: 65 bis 78% Lichtdurchlässigkeit bei Verwendung von Lichtquelle A (LTA), und bei Verwendung von Lichtquelle C ist eine dominante Wellenlänge größer als 493 jedoch kleiner als oder gleich 577 nm bei einer Anregungsreinheit kleiner als 7%. Im Allgemeinen werden sich bei Anstieg der Färbemittelmengen sowohl die prozentuale LTA als auch die prozentuale IR-Durchlässigkeit verringern. Analog dazu wird sich bei Erhöhung der Glasdicke bei einer bestimm-

ten Glasmischung die Durchlässigkeit des dickeren Glases verringern.

[0011] In einem noch anderen Aspekt der Erfindung nimmt das gefärbte Glas eine bronzene Farbe an, wenn die Anregungsreinheit in einem Bereich von 2% bis 7% ist und es eine dominante Wellenlänge im Bereich von 560 bis 577 nm hat. In einem weiteren Aspekt der Erfindung nimmt das gefärbte Glas eine graue Farbe an, wenn die Anregungsreinheit kleiner als 2% und die dominante Wellenlänge im Bereich von 493 bis 551 nm ist.

Ausführliche Beschreibung der Vorzugsausgestaltung

[0012] Natron-Kalk-Kieselsäure-Flachglas, das in der Kraftfahrzeugindustrie und im Bauwesen verwendet und zweckmäßigerweise im Floatglasprozess hergestellt wird, ist im Allgemeinen durch die folgende Grundmischung gekennzeichnet, wobei sich die Mengen der Bestandteile auf ein Gewichtsprozentanteil der Gesamtglasmischung beziehen:

Tabelle I

Grundbestandteile des Glases	Gewichts-%
SiO ₂	68 bis 75
Al ₂ O ₃	0 bis 5
CaO	5 bis 15
MgO	0 bis 10
Na ₂ O	10 bis 18
K ₂ O	0 bis 5

[0013] Die Grau- und Bronzeglasmischung der Erfindung verwendet diese Natron-Kalk-Kieselsäure-Glasgrundmischung, wobei außerdem CaO + MgO 6 bis 15 Gew.-% und Na₂O + K₂O 10 bis 20 Gew.-% ist. Vorzugsweise ist SO₃ mit einem Anteil von 0,03 bis 0,20 Gew.-%, besser jedoch von 0,03 bis 0,10 Gew.-% im endgültigen Glaserzeugnis enthalten.

[0014] Außerdem besteht die Grau- und Bronzeglasmischung im Wesentlichen aus den folgenden Färbemitteln: Eisenoxid; Selen; Manganverbindung; und optional entweder Cobaltoxid oder Ceroxid oder beides.

[0015] Das Gesamteisen als Fe₂O₃ ist in der erfindungsgemäßen Mischung in Mengen von 0,22 bis 0,39 Gew.-% Fe₂O₃ enthalten. Typischerweise wird dieser Bestandteil in Oxidform, d. h. als Fe₂O₃, zu den Gemengebestandteilen hinzugefügt. Das in der Mischung enthaltene Eisenoxid senkt sowohl die UV- als auch die IR-Durchlässigkeit der Glaserzeugnisse. Bei Verwendung von Eisenoxid in einer normalen industriellen Produktion wird das Redoxverhältnis durch FeO/Gesamteisen (Fe) als Fe₂O₃ definiert. In der heutigen Glasproduktion ist das Redoxverhältnis im Bereich von 0,18 bis 0,26. Andererseits besitzt das erfindungsgemäße Glas ein höheres Redoxverhältnis, nämlich 0,35 bis 0,64. Steigt das Redoxverhältnis über 0,65, könnte sich der unerwünschte Bernsteinfärbträger bilden und sich deshalb die Lichtdurchlässigkeit des Glases verringern.

[0016] Das erfindungsgemäße Glas wird durch in einem Schritt durchgeführtes Mischen der Bestandteile des einem Siemens-Floatglasofen zugeführten Gemenges hergestellt. Im Gemenge wird Natriumsulfat zusammen mit Anthrazit gemischt, um das Eisenoxidgleichgewicht in Richtung der reduzierten Form von Eisen (FeO) zu verschieben. Zur Verhinderung der Bildung des bernsteinfarbenen Eisensulfids und zur Unterstützung der Retention von Selen ist im Gemenge Mangandioxid notwendig. Alle Gemengebestandteile werden in einem einzigen Schritt gemischt und anschließend dosiert in den Ofen eingeführt. Bei einem nach diesem Verfahren hergestellten Glaserzeugnis verbessert Ceroxid die UV-Absorption des Glases. Selen verschiebt die Farbe in Richtung Bronze und Cobalt verringert die dominante Wellenlänge und die Anregungsreinheit.

[0017] Bei Verwendung von auf diese Weise hergestellten Glaserzeugnissen in Fahrzeugen absorbiert das Bronze- und Grauglas Sonnenwärme, wodurch die Wärmeentwicklung im Fahrzeug insgesamt geringer ist. Die Belastung der Fahrzeugklimaanlage wird verringert, da eine geringere Wärmemenge zu kühlen ist, und die Behaglichkeit der Insassen wird schnell erreicht. Entsprechend der Erfindung hergestelltes Glas kann außerdem im Bauwesen verwendet werden und bietet ein einfaches Mittel zur Senkung der Belastung von Klimaanlagen.

[0018] Eine Manganverbindung ist in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf MnO_2 in der Glas Mischung enthalten. Durch Mangan wird im Wesentlichen die Bildung der Bernsteinfarbe verhindert. Diese Manganverbindung kann dem Gemenge von Glasbestandteilen in verschiedenen Formen beigefügt werden, wie z. B., jedoch nicht darauf beschränkt, als MnO_2 , Mn_3O_4 , MnO , $MnCO_3$, $MnSO_4$, MnF_2 , $MnCl_2$ usw.

[0019] Die folgende Tabelle II zählt die Bestandteile auf, die für die Bildung der Ausgestaltungen von erfindungsgemäßen Grau- und Bronzeglasmischungen vorzugsweise verwendet werden. Die Erfindung verwendet identische Bestandteile zur Bildung sowohl des Grauglases als auch des Bronzeglases.

Tabelle II

Gemengebestandteile	Massenbereich	
	(lbs = Pfund)	(kg)
Sand	1000	453,59
wasserfreie Soda	290 bis 350	131,54 bis 158,76
Kalkstein	70 bis 90	31,75 bis 40,82
Dolomit	215 bis 260	97,52 bis 117,93
technisches Natriumsulfat	2,5 bis 11	1,13 bis 4,99
Polierrot (97% Fe_2O_3)	3,5 bis 6,0	1,59 bis 2,72
Mangandioxid	1,3 bis 7,0	0,59 bis 3,18
Selen	0,05 bis 0,50	0,023 bis 0,227
Ceroxid	0 bis 16,0	0 bis 7,26
Cobaltoxid	0 bis 0,04	0 bis 0,018
Anthrazit	0,9 bis 2,5	0,41 bis 1,13
Nephelinsyenit	0 bis 150	0 bis 68,04

[0020] Anthrazit wird vorzugsweise unter dem Handelsnamen CARBOCITE[®] gekauft und ist von der Shamokin Filler Company kommerziell beziehbar. Als Ersatz für Anthrazit könnte Graphit in einer Menge von etwa 70% des Anthrazits verwendet werden, da Anthrazit etwa 70 bis 72% Kohlenstoff enthält. Falls Graphit verwendet wird, würde die typische Menge 0,7 bis 2,1 Pfund (0,32 bis 0,95 kg) Graphit je 1000 Pfund (453,59 kg) Sand betragen. MELITE[®], eine von der Calumite Corporation hergestellte Kohlschlacke, könnte mit bis zu 55 Pfund (24,95 kg) Melite je 1000 Pfund (453,59 kg) Sand teilweise oder vollständig als Ersatz für Polierrot im Gemenge dienen. Melite enthält etwa 80% des Gesamteisenoxids in der reduzierten Form und würde damit weniger Anthrazit zum Erzeugen ähnlicher Spektraleigenschaften erfordern.

[0021] Die in der Glasschmelze ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen, die eine Verschiebung der Eisenoxidformen herbeiführen, werden durch das als Läuterungsmittel eingesetzte Natriumsulfat und den zur Reaktion mit Natriumsulfat bei niedrigeren Ofentemperaturen eingesetzten Kohlenstoff in Gang gebracht. Allgemein hat die Erhöhung der Natriumsulfatmenge im Glas eine Tendenz zur leichten Verschiebung des Eisenoxidgleichgewichts in Richtung Oxidation zur Folge. Andererseits verschiebt die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts des Glasgemenges das Eisenoxidgleichgewicht in Richtung reduzierende Eisenform. Eine Erhöhung des Manganoxyidgehalts verschiebt das Eisenoxidgleichgewicht in Richtung der Oxidform. Eine weitere Einflussgröße für das Eisenoxidgleichgewicht ist die Ofenspitzentemperatur, die bei Erhöhung das Eisenoxid leicht zum reduzierten Status verschiebt, während die Verringerung der Ofengesamtemperatur das Eisenoxid in Richtung auf den oxidierten Status verschiebt.

[0022] Das gemäß den Lehren der Erfindung erhaltene Farbglass weist bei einer Vergleichsdicke von 4 mm folgende Spektraleigenschaften auf: eine Lichtdurchlässigkeit bei Verwendung von Lichtquelle A in einem Bereich von 65% bis 78%, eine IR-Durchlässigkeit im Bereich von 22% bis 51% und eine UV-Durchlässigkeit im Bereich von 35% bis 62%.

[0023] Zur Demonstration von Ausgestaltungen dieser Erfindung wurden Schmelzen nach folgendem Ablauf im Labor hergestellt: Die Gemenge wurden ausgewogen, in einen Glaszylinder mit etwa 2 Zoll (50,8 mm) Höhe und 2 Zoll (50,8 mm) Innendurchmesser eingebracht und jeweils 10 min auf einem Turbula-Mischer trocken gemischt, das trockene Gemenge wurde in einen sich nach unten verjüngenden Tiegel aus 80% Platin/20%

Rhodium mit 2 Zoll (50,8 mm) Höhe, 2,5 Zoll (63,5 mm) Innendurchmesser an der Oberkante und 1,75 Zoll (44,45 mm) Innendurchmesser an der Grundfläche eingebracht. Dem trockenen Gemenge im Tiegel wurden 4,5 ml Wasser zugegeben und das Ganze mit einem Metalllöffel gemischt. Nach diesen vorbereitenden Arbeiten wurde eine Gruppe von sechs verschiedenen Gemengen in einem gas-/luftbeheizten Ofen gleichzeitig über 1 h bei 2600°F (1427°C) geschmolzen und die Tiegel dann wieder aus dem Ofen genommen und gefritten. Fritten des Glases bedeutet Bedecken der Innenfläche des Platin-Rhodium-Tiegels mit dem geschmolzenen Glas und nachfolgendes Eintauchen des Tiegels in kaltes Wasser. Nach dem Herausnehmen des Tiegels aus dem Wasser und Ablaufenlassen des Wassers werden die gebrochenen Glaspartikel von der Seitenfläche des Tiegels entfernt und im Inneren des Tiegels mechanisch vermischt. Alle sechs Proben werden in derselben Weise gefritten, alle Tiegel werden für eine weitere Zeitspanne von 1 h bei 2600°F (1427°C) in den Ofen zurückgestellt, und das Fritten wird wiederholt. Nach dem zweiten Fritten werden die Tiegel für 4 h bei 2600°F (1427°C) im Ofen gehalten. Die Tiegel werden dann wieder aus dem Ofen entnommen, und jede geschmolzene Glasprobe wird in eine Graphitform mit einem Innendurchmesser von 2,5 Zoll (63,5 mm) gegossen. Jede Glasprobe wird langsam abgekühlt, etikettiert und in einen Temperofen eingebracht, wo die Temperatur rasch auf 1050°F (565,6°C) erhöht, für 2 h gehalten und dann langsam abgesenkt wird, indem der Ofen ausgeschaltet wird und die Proben nach 14 h oder länger herausgenommen werden. Die Proben werden auf eine Dicke von ungefähr 4,0 mm geschliffen und poliert und danach die Spektraleigenschaften jeder Probe gemessen.

[0024] Sämtliche nach dem geschilderten Verfahren erzeugten Laborschmelzen haben eine Grundzusammensetzung aus 100 g Sand, 32,22 g wasserfreier Soda, 8,81 g Kalkstein, 23,09 g Dolomit, 0,25 bis 1,1 g Natriumsulfat, 0,09 bis 0,25 g Carbocite, 2,64 g Nephelinsyenit, der Rest des Gemenges besteht aus Polierrot, Mangandioxid, Selen sowie erforderlichenfalls Cobaltoxid und Ceroxid.

[0025] Jede der folgenden Tabellen von Beispielen mit der Glasmischung enthält Spektraldaten bei der Vergleichsdicke von 4,0 mm. % LTA ist definiert als die unter Verwendung der CIE-Standardlichtquelle A gemessene prozentuale Helligkeitsdurchlässigkeit. Die dominante Wellenlänge und % Anregungsreinheit werden unter Verwendung der CIE-Standardlichtquelle C gemessen. % UV ist die zwischen 300 und 400 nm gemessene prozentuale Ultraviolett durchlässigkeit und % IR ist die zwischen 750 und 2100 nm gemessene prozentuale Infrarot durchlässigkeit.

[0026] Die Tabellen III bis VI repräsentieren die Bronzeglaszusammensetzung der Erfindung. Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, nimmt das Glas eine Bronzefarbe an, wenn die Anregungsreinheit im Bereich von 2% bis 7% ist. Außerdem liegt die dominante Wellenlänge des Bronzeglases im Bereich von 560 nm bis 575 nm.

[0027] Wie in Tabelle III gezeigt, führt eine Erhöhung des Selengehalts und eine Verringerung des FeO-Gehalts zum Anstieg der % LTA des Glases. Die UV-Durchlässigkeit und die IR-Durchlässigkeit erhöhen sich jedoch ebenfalls. Sämtliche Spektraleigenschaften sind bei einer Vergleichsdicke von 4,0 mm aufgelistet worden.

Tabelle III

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,353	0,352	0,251	0,301	0,301	0,301	0,25	0,03
Gew.-% FeO	0,198	0,195	0,148	0,156	0,158	0,164	0,159	0,174
Redoxverhältnis	0,561	0,554	0,590	0,518	0,525	0,545	0,636	0,580
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,101	0,451
ppm Se	2	3	3	4	4	4	6	6
% LTA	67,66	66,82	74,03	69,36	69,9	68,87	72,44	71,68
% LTC	67,85	66,9	74,35	69,26	69,8	68,75	72,55	71,94
% UV	41,17	49,99	52,75	52,13	53,08	51,89	55,78	53,61
% IR	26,25	26,71	35,57	33,9	33,5	32,4	34,18	30,61
% Gesamtsolarlicht	43,99	44,5	52,24	49,65	49,65	48,59	52,15	48,83
dominante Wellenlänge	564	565,1	561,7	568,6	568,7	569,7	562,7	561
% Anregungsreinheit	6,4	4,5	5,4	4,5	4,7	5,1	2,3	3,9

[0028] Tabelle IV zeigt die Auswirkung von Cobalt auf die Anregungsreinheit und % LTA. Wie aus den Beispielen zu ersehen, verringert sich die Anregungsreinheit, und % LTA steigt signifikant, wenn der Cobaltgehalt bei konstantem Selen- und Manganoxidgehalt erhöht wird. Die Erhöhung des Cobaltgehalts verringert die UV-Durchlässigkeit, erhöht jedoch die IR-Durchlässigkeit.

Tabelle IV

Beispiel	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,354	0,354	0,377	0,303	0,302	0,303	0,303	0,304	0,302
Gew.-% FeO	0,165	0,164	0,224	0,117	0,141	0,128	0,117	0,099	0,136
Redoxverhältnis	0,466	0,463	0,594	0,386	0,467	0,422	0,386	0,326	0,450
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,152	0,151	0,151	0,151	0,15	0,152	0,151	0,151
ppm Se	3	4	2	2	4	4	4	2	4
ppm Co*	1	1	3	12	12	12	12	13	13
dominante Wellenlänge	564,8	565,9	561,4	562,3	561,8	570,9	573,5	574,4	563,9
% Anregungsreinheit	3,6	3,8	5,7	2,1	2,2	3,8	4,6	4,9	2,4
% LTA	69,69	69,09	65,33	70,35	67,3	66,34	67,06	67,08	67,85
% LTC	69,77	69,112	65,65	70,46	67,43	66,17	66,73	66,67	67,93
% UV	51,15	50,37	47,24	45,87	49,29	43,76	42,4	39,48	47,73
% IR	32,21	32,34	22,58	43,29	37,18	40,16	43	48,09	38,33
% Gesamtsolarlicht	48,94	48,71	41,25	55,46	50,84	51,8	53,57	56,1	51,71

[0029] Tabelle V zeigt, dass sowohl Selen als auch Ceroxid die dominante Wellenlänge des Glases erhöhen. Andererseits verringert, wie aus den Beispielen zu ersehen ist, die Erhöhung des Manganoxid- und Ceroxidgehalts die UV-Durchlässigkeit; mit anderen Worten, die UV-Absorption kann verbessert werden.

Tabelle V

Beispiel	18	19	20	21	22	23
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,25	0,3	0,352	0,351	0,351	0,351
Gew.-% FeO	0,159	0,174	0,195	0,141	0,123	0,125
Redoxverhältnis	0,636	0,580	0,554	0,402	0,350	0,356
Gew.-% MnO ₂	0,101	0,451	0,151	0,15	0,151	0,151
Gew.-% CeO ₂	0	0	0	0,504	1,009	1,009
ppm Se	6	6	3	8	5	8
dominante Wellenlänge	562,7	561	565,1	569,2	570,8	573,3
% Anregungsreinheit	2,3	3,9	4,5	4,7	5,2	6,6
% LTA	72,44	71,68	66,82	71,43	72,71	71,61
% LTC	72,55	71,94	66,82	71,43	72,71	71,61
% UV	55,78	53,61	49,99	42,48	38,85	37,89
% IR	34,18	30,61	26,71	37,31	41,53	41,26
% Gesamtsolarlicht	52,15	48,83	44,5	52,12	54,8	54,06

[0030] Die nachfolgende Tabelle VI zeigt den Einfluss von Ceroxid in Glasmischungen auf die Verbesserung von % LTA des Glases. Das Ansteigen des Ceroxidgehalts unterstützt die Oxidation des Eisenoxids, und das steigert zwar die Durchlässigkeit im sichtbaren Teil des Spektrums, was jedoch kritisch ist, wenn das endgültige Glaserzeugnis für den Einsatz in Kraftfahrzeuganwendungen bestimmt ist. Die Beispiele 25 und 26 zeigen deutlich, dass ein Anstieg des Ceroxidgehalts bei konstanten Gehalten aller anderen Komponenten der Mischung zum Ansteigen der % LTA von 66,42 auf 70,45 führt. Das Vorhandensein von Ceroxid verringert außerdem die UV-Durchlässigkeit.

Tabelle VI

Beispiel	24	25	26	27	28	29	30	31
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,301	0,301	0,301	0,302	0,302	0,301	0,301	0,302
Gew.-% FeO	0,136	0,143	0,108	0,118	0,121	0,109	0,092	0,11
Redoxverhältnis	0,452	0,475	0,359	0,391	0,401	0,362	0,306	0,364
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,151	0,151	0,15	0,15	0,15	0,151
Gew.-% CeO ₂	0,202	0,203	0,403	0,404	0,405	0,606	0,606	0,606
ppm Se	4	4	4	4	4	4	4	4
ppm Co	13	12	12	12	13	12	12	12
dominante Wellenlänge	568,8	563,9	562,1	575,1	571,6	565,6	572,9	576,7
% Anregungsreinheit	3,3	2,5	2,1	5,9	3,9	2,5	4	7
% LTA	66,1	66,42	70,45	65,6	66,61	70,14	69,69	65,56
% LTC	66,03	66,5	70,56	65,08	66,4	70,17	69,4	64,83
% UV	45,65	46,66	44,88	40,29	42,45	42,96	41,13	38,34
% IR	38,21	36,63	45,57	42,71	42,08	45,34	50,32	44,95
% Gesamtsolarlicht	50,74	50,12	56,61	52,55	52,89	56,31	58,59	53,61

[0031] Die Tabellen VII bis XIV sind Beispiele der Grauglasmischung der Erfindung. Das Grauglas wird ebenfalls unter Verwendung derselben Färbemittel wie für das Bronzeglas hergestellt. Das Grauglas ist gekennzeichnet durch eine geringe Anregungsreinheit von kleiner als 2%.

[0032] Wie in den Tabellen VII und VIII dargestellt, steigern eine Erhöhung des Selengehalts und eine Verringerung des FeO-Gehalts die Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Spektrum. Außerdem verringert das zwar die UV-Durchlässigkeit, bewirkt jedoch unerwünschterweise den Anstieg der IR-Durchlässigkeit. Durch Erhöhung des Selengehalts wird außerdem eine Erhöhung der Anregungsreinheit bewirkt. Dominante Wellenlänge und Anregungsreinheit sind wichtig, da sie die Farbe des Glases definieren.

Tabelle VII

Beispiel	32	33	34	35	36	37	38	39
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,352	0,352	0,301	0,301	0,353	0,354	0,352	0,351
Gew.-% FeO	0,166	0,186	0,167	0,167	0,181	0,189	0,172	0,153
Redoxverhältnis	0,472	0,528	0,555	0,555	0,513	0,534	0,489	0,436
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,451	0,451	0,151	0,152	0,152	0,151
ppm Se	7	2	4	4	2	2	2	2
dominante Wellenlänge	499,7	530	536	536	503	503,2	505,4	506,9
% Anregungsreinheit	1,9	1,4	1,6	1,6	1,7	1,8	1,4	1,2
% LTA	74,63	71,27	73,9	73,9	72,69	72,37	73,52	74,75
% LTC	75,55	71,88	74,49	74,49	73,59	73,33	74,3	75,48
% UV	52,55	55,5	57,23	57,23	48,31	46,56	57,25	57,07
% IR	31,92	28,31	31,88	31,88	29,04	27,7	30,96	34,55
% Gesamtsolarlicht	51,29	47,77	50,9	50,9	48,7	47,75	50,36	52,88

Tabelle VIII

Beispiel	40	41	42	43	44	45	46
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,352	0,351	0,353	0,352	0,352	0,351	0,301
Gew.-% FeO	0,184	0,148	0,205	0,185	0,153	0,152	0,139
Redoxverhältnis	0,523	0,422	0,581	0,526	0,435	0,433	0,462
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151
ppm Se	2	3	1	3	4	3	2
dominante Wellenlänge	525,4	525,9	526,1	529,5	536,3	538,6	545,9
% Anregungsreinheit	1,3	1,1	1,8	1,4	1,4	1,5	1,6
% LTA	71,23	73,14	71,09	70,89	72,65	72,25	74,2
% LTC	71,86	73,7	71,94	71,51	73,15	72,75	74,62
% UV	55,36	54,96	49,01	54,47	54,72	53,4	56,96
% IR	28,66	35,46	25,36	28,41	34,62	34,63	37,53
% Gesamtsolarlicht	47,95	52,51	45,73	47,65	51,81	51,61	54,09

[0033] Wie aus den in Tabelle IX gezeigten Experimenten zu ersehen ist, führt eine Erhöhung des Cobaltgehalts und eine Verringerung des FeO-Gehalts zu einer Verringerung der Anregungsreinheit, wie in den Beispielen 52 und 54 zu erkennen ist. Wie aus den beiden genannten Beispielen ersichtlich, ändert sich % LTA nicht signifikant. Analog dazu führt, wie aus den Beispielen 59 und 60 in Tabelle X ersichtlich, eine Erhöhung der Gehalte von Cobalt und Selen zur Erhöhung der Anregungsreinheit von 1,1 auf 1,6. Obwohl ein Anstieg der Anregungsreinheit zu verzeichnen ist, bleibt die Farbe des Glases grau, da die Anregungsreinheit kleiner als 2% ist. Die Erhöhung sowohl des Selen- als auch des Cobaltgehalts führt außerdem zur Erhöhung der

UV-Durchlässigkeit und zur Erhöhung der % LTA.

Tabelle IX

Beispiel	47	48	49	50	51	52	53	54
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,354	0,355	0,355	0,355	0,355	0,251	0,271	0,291
Gew.-% FeO	0,166	0,155	0,14	0,139	0,14	0,112	0,135	0,159
Redoxverhältnis	0,469	0,437	0,394	0,392	0,394	0,446	0,498	0,546
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151
ppm Se	2	3	2	3	4	3	3	3
ppm Co	1	2	2	2	2	3	4	5
dominante Wellenlänge	519,5	520,8	523,3	541,3	544,1	494,7	500	505
% Anregungsreinheit	1,1	1,1	1,1	1,5	1,6	1,5	1,5	0,5
% LTA	72,79	72,28	73,98	73,49	72,3	72,62	74,88	72,67
% LTC	73,41	72,87	74,54	73,95	72,73	73,22	75,64	73,51
% UV	55,55	54,44	54,68	53,68	52,59	60,18	60,87	58,05
% IR	32,04	34,03	37,42	37,64	37,26	44,33	38,49	33,24
% Gesamtsolarlicht	50,57	51,41	54,01	53,79	53,02	57,64	55,27	51,27

Tabelle X

Beispiel	55	56	57	58	59	60	61	62
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,311	0,29	0,271	0,302	0,303	0,271	0,25	0,291
Gew.-% FeO	0,178	0,14	0,121	0,137	0,128	0,127	0,112	0,147
Redoxverhältnis	0,572	0,483	0,446	0,454	0,422	0,469	0,448	0,505
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,15	0,151	0,152	0,151	0,151	0,151
ppm Se	3	3	3	2	2	3	4	5
ppm Co	5	8	9	12	12	13	15	16
dominante Wellenlänge	533	497	503,6	525,6	544	495,5	493,3	496,4
% Anregungsreinheit	1,9	1,8	1	0,8	1,1	1,6	1,6	1,6
% LTA	70,75	73,55	74,44	69,73	69,8	71,43	72,28	67,82
% LTC	71,51	74,33	75,02	70,13	70,1	72,1	72,87	68,46
% UV	54,66	59,79	59,8	49,68	47,95	58,8	60,68	56,35
% IR	29,62	37,35	42,09	38,16	40,14	40,47	44,53	35,82
% Gesamtsolarlicht	48,12	54,17	57,07	52,62	53,62	54,95	57,69	50,86

Tabelle XI

Beispiel	63	64	65	66	67
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,331	0,331	0,251	0,271	0,331
Gew.-% FeO	0,131	0,149	0,13	0,118	0,154
Redoxverhältnis	0,396	0,450	0,518	0,435	0,465
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151
ppm Se	4	5	5	4	5
ppm Co	16	16	16	17	19
dominante Wellenlänge	499,8	500	512,1	495,9	498
% Anregungsreinheit	1,1	1,3	0,7	1,3	1,5
% LTA	68,29	67,8	68,14	70,61	65,18
% LTC	68,79	68,4	68,53	71,15	65,78
% UV	56,58	54,27	56,67	58,04	52,16
% IR	39,34	35,4	39,78	42,91	34,17
% Gesamtsolarlicht	52,93	50,5	53,06	55,98	48,68

[0034] Voranstehende Tabelle XI repräsentiert die Wichtigkeit von Cobalt zum Erreichen des Grauglases der Erfindung mit den gewünschten Eigenschaften. Wie aus den Beispielen 63 und 64 ersichtlich, führt eine Erhöhung des Selengehalts bei konstantem Cobalt, Fe₂O₃ und MnO₂ zur Verringerung von % LTA, Erhöhung der Anregungsreinheit und Verringerung der UV- und IR-Durchlässigkeit. Andererseits, wie aus den Beispielen 65 und 66 ersichtlich, führt eine Erhöhung des Cobaltgehalts und eine Verringerung der Gehalte von Selen und FeO zur Erhöhung von % LTA.

[0035] Nachfolgende Tabelle XII zeigt die Wirkung von CeO₂, MnO₂ und Selen auf die Anregungsreinheit und die Spektraleigenschaften des erfindungsgemäßen Glases. Wie aus den Beispielen 68 und 70 ersichtlich, führt eine Erhöhung der Gehalte von Selen und CeO₂ bei konstantem Fe₂O₃ zu einer signifikanten Erhöhung von % LTA und der dominanten Wellenlänge. Außerdem verringert sich die UV Durchlässigkeit. Andererseits führt, wie aus den Beispielen 71 und 72 ersichtlich, eine Erhöhung des CeO₂-Gehalts bei konstanten Gehalten von MnO₂, Selen und Fe₂O₃ zur Verringerung der Anregungsreinheit und der dominanten Wellenlänge. Wie zu erkennen ist, wirkt sich das nicht signifikant auf die anderen Spektraleigenschaften des Glases aus.

Tabelle XII

Beispiel	68	69	70	71	72	73
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,352	0,351	0,351	0,351	0,351	0,301
Gew.-% FeO	0,186	0,157	0,186	0,144	0,167	0,167
Redoxverhältnis	0,528	0,447	0,530	0,410	0,476	0,555
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,151	0,151	0,151	0,451
Gew.-% CeO ₂	0	0,101	0,203	0,303	0,403	0
ppm Se	2	3	2	3	3	4
dominante Wellenlänge	530	511,2	508,9	542,6	525,4	536
% Anregungsreinheit	1,4	1,1	1,7	1,6	1,2	1,6
% LTA	71,27	73,88	72,09	74,62	73,03	73,9
% LTC	71,88	74,58	72,89	75,09	73,65	74,49
% UV	55,5	52,96	50,49	48,41	47,58	57,23
% IR	28,31	33,65	28,32	36,55	31,75	31,88
% Gesamtsolarlicht	47,77	51,85	48,06	53,54	50,24	50,9

[0036] Tabelle XIII demonstriert die Wirkung von MnO₂, CeO₂, Selen und Cobalt auf die Spektraleigenschaften

ten des Glases. Wie aus den Beispielen 76 und 77 ersichtlich, führt eine Erhöhung des Cobaltgehalts zu einer Verringerung der UV- und IR-Durchlässigkeit, jedoch auch zur Verringerung von % LTA.

Tabelle XIII

Beispiel	74	75	76	77	78
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,351	0,351	0,351	0,352	0,351
Gew.-% FeO	0,168	0,173	0,178	0,2	0,19
Redoxverhältnis	0,479	0,493	0,507	0,568	0,541
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,15	0,15	0,151	0,15
Gew.-% CeO ₂	0,202	0,404	0,403	0,605	0,403
ppm Se	3	3	3	2	3
ppm Co	2	2	6	9	11
dominante Wellenlänge	503,6	504,2	513,5	525,5	504,3
% Anregungsreinheit	1,5	1,4	1,1	1,5	1,5
% LTA	72,62	71,81	68,62	65,61	67,04
% LTC	73,4	72,59	69,25	66,28	67,78
% UV	51,15	48,07	45,64	42,16	45,68
% IR	31,73	30,58	29,59	25,86	27,69
% Gesamtsolarlicht	50,28	49,2	47,2	43,64	45,58

[0037] Wie oben zu erkennen ist, erfordert eine Verringerung der % UV auf unter 50% einen Gehalt von MnO₂ und CeO₂ von über 0,2 Gew.-% oder einen Gesamtgehalt von MnO₂ und CeO₂ von 0,45 Gew.-% oder höher.

Tabelle XIV

Beispiel	79	80	81	82	83	84
Gew.-% Fe ₂ O ₃	0,301	0,301	0,301	0,377	0,377	0,377
Gew.-% FeO	0,137	0,138	0,121	0,167	0,172	0,178
Redoxverhältnis	0,455	0,458	0,402	0,443	0,456	0,472
Gew.-% MnO ₂	0,151	0,151	0,15	0,151	0,15	0,151
Gew.-% CeO ₂	0,202	0,203	0,404	0,505	0,607	0,405
ppm Se	4	4	4	2	2	2
ppm Co	12	12	12	12	12	13
dominante Wellenlänge	509,6	501,2	551,1	517,4	505,1	501,7
% Anregungsreinheit	0,8	1,2	1,4	1	1,3	1,5
% LTA	69,75	70,42	69,47	66,73	67,25	66,51
% LTC	70,23	71	69,72	67,28	67,91	67,21
% UV	49,77	50,38	45,52	42,53	42,84	44,4
% IR	37,88	37,77	41,95	31,65	30,74	29,55
% Gesamtsolarlicht	52,49	52,82	54,34	47,48	47,3	46,39

[0038] Sämtliche Beispiele wurden ausschließlich unter Verwendung des angegebenen Gemenges ohne Zusatz von Scherben (der Glasbruch, der dem Gemenge in der industriellen Produktion zugesetzt wird) hergestellt. Es gibt zwei Arten von Scherben, die dem Gemenge zur Herstellung von erfindungsgemäßem Glas zugesetzt werden können: Glas mit reduziertem Eisen aus dem erfindungsgemäßen Glas und Glas mit oxidiertem Eisen. Scherben aus Glas mit reduziertem Eisen haben ein Redoxverhältnis von etwa 0,5 bis 0,6, während Glas mit oxidiertem Eisen ein Redoxverhältnis von etwa 0,18 bis 0,26 hat. Das Redoxverhältnis ist als das Verhältnis von Gew.-% FeO/Gesamteisen als Gew.-% Fe₂O₃ definiert. Wenn beispielsweise für ein gewünschtes

erfindungsgemäßes Glas auf 1000 Pfund (453,59 kg) Sand 2 Pfund (0,91 kg) Anthrazit eingesetzt werden, dann müssen dem Gemenge weitere 1,5 Pfund (0,68 kg) Anthrazit zugegeben werden, wenn die beigemischten Scherben aus Glas mit reduziertem Eisen 50% der Ofenbeschickungsmenge ausmachen, so dass insgesamt 3,5 Pfund (1,59 kg) Anthrazit je 1000 Pfund (453,59 kg) Sand erforderlich sind. Bei anderen Scherbenanteilen muss die Kohlenmenge proportional erhöht oder verringert werden. Wenn Scherben aus Glas mit oxidiertem Eisen verwendet werden, muss eine größere Menge Anthrazit zugegeben werden, um die oxidierten Scherben in Richtung des reduzierten Eisens zu treiben, um eine graue oder bronzene Farbe zu erzeugen. Wenn beispielsweise für ein gewünschtes erfindungsgemäßes Glas entsprechend der vorgennannten Beispiele auf 1000 Pfund (453,59 kg) Sand 2 Pfund (0,91 kg) Anthrazit eingesetzt werden, dann müssen dem Gemenge weitere 2,5 Pfund (1,13 kg) Anthrazit zugegeben werden, wenn die beigemischten Scherben aus Glas mit oxidiertem Eisen 50% der Ofenbeschickungsmenge ausmachen, so dass insgesamt 4,5 Pfund (2,04 kg) Anthrazit je 1000 Pfund (453,59 kg) Sand erforderlich sind.

[0039] Wie aus den voranstehenden Beispielen zu erkennen ist, bietet das der Erfindung entsprechende Glas hohe Durchlässigkeit, eine verbesserte IR-Absorption und eine verbesserte UV-Absorption.

Patentansprüche

1. Farbglas mit einer Grundmischung und einem Färbemittel, wobei das Färbemittel eine Zusammensetzung in Gewichtsprozent des Farbglases wie folgt umfasst:

- 0,22 bis 0,39 Gew.-% Gesamteisen als Fe_2O_3 , wobei das Verhältnis von FeO zum Gesamteisen als Fe_2O_3 in einem Bereich von 0,35 bis 0,64 liegt;
- 0,1 bis 0,5 Gew.-% Manganoxid als MnO_2 ;
- 2 bis 10 ppm Selen; und
- 0 bis 20 ppm Cobalt;

wobei das Farbglas bei einer Vergleichsdicke von 4,0 mm eine Lichtdurchlässigkeit bei Verwendung von Lichtquelle A im Bereich von 65% bis 78%, eine Infrarotdurchlässigkeit von 10% bis 51%, eine dominante Wellenlänge bei Verwendung von Lichtquelle C im Bereich von 493 bis 577 nm und eine Anregungsreinheit bis zu 7% aufweist.

2. Farbglas nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung des Färbemittels außerdem bis zu 1,2 Gew.-% Ceroxid als CeO_2 enthält.

3. Farbglas nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Farbe des Farbglases bronze ist, wenn die Anregungsreinheit im Bereich von 2% bis 7% liegt.

4. Farbglas nach Anspruch 3, wobei der Selengehalt zur Erreichung des Bronzefarbglases im Bereich von 3 bis 8 ppm liegt.

5. Farbglas nach Anspruch 1, wobei die Farbe des Farbglases grau ist, wenn die Anregungsreinheit kleiner als 2% ist.

6. Farbglas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Gehalt an Gesamteisen, ausgedrückt als Fe_2O_3 , im Bereich von 0,25 bis 0,36 Gew.-% liegt.

7. Farbglas nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Gehalt an Manganoxid als MnO_2 im Bereich von 0,15 bis 0,45 Gew.-% liegt.

8. Farbglas nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Infrarotdurchlässigkeit im Bereich von 22% bis 35% liegt.

9. Farbglas nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Farbglas bei einer Vergleichsdicke von 4 mm eine Ultravioletturchlässigkeit im Bereich von 35% bis 62% aufweist.

10. Farbglas nach Anspruch 1, wobei die Grundmischung eine Zusammensetzung bezogen auf das Gewicht des Farbglases wie folgt hat:

- 68 bis 75 Gew.-% SiO_2 ;
- 10 bis 18 Gew.-% Na_2O ;
- 5 bis 15 Gew.-% CaO ;
- 0 bis 10 Gew.-% MgO ;

– 0 bis 5 Gew.-% Al_2O_3 ; und

– 0 bis 5 Gew.-% K_2O ,

wobei die Gesamtmenge von CaO und MgO in einem Bereich von 6 bis 15 Gew.-% und die Gesamtmenge von Na_2O und K_2O in einem Bereich von 10 bis 20 Gew.-% liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen