



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110642513 B

(45) 授权公告日 2021.08.06

(21) 申请号 201911068785.5

C03C 4/08 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.05

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107804968 A, 2018.03.16

申请公布号 CN 110642513 A

CN 1300269 A, 2001.06.20

CN 101462826 A, 2009.06.24

(43) 申请公布日 2020.01.03

CN 1400956 A, 2003.03.05

(73) 专利权人 福耀玻璃工业集团股份有限公司

CN 1761631 A, 2006.04.19

地址 350301 福建省福州市福清市宏路镇

CN 1956930 A, 2007.05.02

福耀玻璃工业区2区

EP 1408013 A2, 2004.04.14

(72) 发明人 何世猛 关建光 陈国树 叶苏铨

WO 96/28394 A1, 1996.09.19

徐如斌 林开福 罗祥智

审查员 宋丽

(51) Int. Cl.

C03C 3/095 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 3/078 (2006.01)

C03C 4/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种深黄灰色玻璃组合物

(57) 摘要

本发明涉及浮法玻璃组合物,特别是灰色玻璃组合物,具体地提供一种深黄灰色玻璃组合物,其功能着色成分包含总铁 Fe_2O_3 、二氧化铈 CeO_2 、二氧化钛 TiO_2 、三氧化二铬 Cr_2O_3 、氧化钴 CoO 和硒 Se 。本发明采用的一种深黄灰色玻璃组合物,以玻璃厚度3.2mm为基准,具有20%以下的太阳能透过率、25%以下的红外线透过率、20%以下的可见光透过率和1%以下的紫外线透过率;在满足隐私保护的需求的同时,还具有超强的阻隔紫外线穿透的性能以及较低的太阳能透过率,能够较好地避免紫外线对车内或室内的饰品及人员的损害,而且具有良好的节能环保效果。

1. 一种深黄灰色玻璃组合物,包含以下基础成分,按重量百分比计:

二氧化硅 SiO ₂	63~73%
氧化钠 Na ₂ O	8~18%
氧化钙 CaO	4~14%
氧化镁 MgO	1~6%
三氧化二铝 Al ₂ O ₃	0~2%

其特征在于:还包含以下功能着色成分,按重量百分比计:

总铁 Fe ₂ O ₃	1.5~2.2%
二氧化铈 CeO ₂	0.8~2.0%
二氧化钛 TiO ₂	0.5~1.5%
三氧化二铬 Cr ₂ O ₃	0~350PPM
氧化钴 CoO	100~300PPM
硒 Se	5~100PPM

以玻璃厚度3.2mm为基准,具有1%以下的紫外线透过率;

所述深黄灰色玻璃的颜色坐标具有L*的范围为40~55、a*的范围为-5~5、b*的范围为10~22。

2. 根据权利要求1所述的深黄灰色玻璃组合物,其特征在于:以玻璃厚度3.2mm为基准,还具有20%以下的太阳能透过率、25%以下的红外线透过率。

3. 根据权利要求1所述的深黄灰色玻璃组合物,其特征在于:以玻璃厚度3.2mm为基准,还具有20%以下的可见光透过率。

4. 根据权利要求1所述的深黄灰色玻璃组合物,其特征在于:总铁Fe₂O₃中具有20~38%的FeO。

5. 根据权利要求1所述的深黄灰色玻璃组合物,其特征在于:总铁Fe₂O₃的重量:(CeO₂+TiO₂)的重量=0.5~4。

6. 根据权利要求1所述的深黄灰色玻璃组合物,其特征在于:CoO的重量:Se的重量=2~15。

7. 根据权利要求1所述的深黄灰色玻璃组合物,其特征在于:所述深黄灰色玻璃组合物用于车辆的天窗玻璃、边窗玻璃或建筑玻璃。

一种深黄灰色玻璃组合物

技术领域：

[0001] 本发明涉及浮法玻璃组合物，特别是灰色玻璃组合物，具体地提供一种紫外线透过率(Tuv)小于或等于1%的深黄灰色玻璃组合物。

背景技术：

[0002] 灰色玻璃是本体着色玻璃的一种，具有隔热、隔紫外以及隐私保护等优点，常用作汽车玻璃、建筑玻璃甚至航空玻璃。灰色玻璃在使用时，除了考虑其光学性能，例如可见光透过率、红外线透过率和紫外线透过率等，还要考虑其色调和外观，玻璃自身成分、着色剂的选取及其比例搭配等方面均会影响玻璃的光学性能和玻璃色调。

[0003] 日本专利JP3669019B2公开了一种深灰色玻璃，着色成分包含0.8~1.4重量%的 Fe_2O_3 (总铁)、0.21重量%以下的FeO、0.05~0.095重量%的 TiO_2 、0.0005~0.015重量%的Se和0.02~0.05重量%的CoO，以玻璃厚度5.0毫米为基准，其可见光透过率(Lta)为20%以下，其太阳辐射透射率为30%以下，其紫外线透射率为10%以下。

[0004] 中国专利CN200480007732.8公开了一种用于汽车视野板的具有低透射色位移特性的中性灰色玻璃组合物，其主着色剂为0.30~0.75% (重量)的 Fe_2O_3 (总铁)、0~15ppm的CoO和1~15ppm的Se，玻璃组合物中基本不含镍，以玻璃厚度3.9毫米为基准，其可见光透过率(Lta)至少为65%，显然不能满足隐私保护的需求。

[0005] 中国专利CN201480004129.8公开了一种深绿灰色低透射玻璃组合物，对于100重量份的基础玻璃，包含1.3~2重量份的总 Fe_2O_3 、0.0222~0.0280重量份的CoO、0.002~0.0035重量份的Se，以及0.01~0.04重量份的 Cr_2O_3 作为着色成分，不包含 TiO_2 ，(CoO+ Cr_2O_3):Se的重量比为13~20，CoO: Cr_2O_3 的重量比为1.2~1.8，以玻璃厚度4mm为基准，其可见光透射率(LTA)为15%以下，其太阳能透射率(Te)为16%以下，其紫外线透射率(Tuv)为3%以下。

发明内容：

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种紫外线透过率(Tuv)小于或等于1%的深黄灰色玻璃组合物。

[0007] 本发明解决其技术问题所采取的技术方案是：一种深黄灰色玻璃组合物，包含以下基础成分(按重量百分比计)：

[0008] 二氧化硅 SiO_2 63~73%

氧化钠 Na_2O 8~18%

氧化钙 CaO 4~14%

[0009]

氧化镁 MgO 1~6%

三氧化二铝 Al_2O_3 0~2%

[0010] 其特征在于：还包含以下功能着色成分(按重量百分比计)：

	总铁 Fe_2O_3	1.5~2.2%
	二氧化铈 CeO_2	0~2%
[0011]	二氧化钛 TiO_2	0.5~2.0%
	三氧化二铬 Cr_2O_3	0~350PPM
	氧化钴 CoO	100~300PPM
	硒 Se	5~100PPM

[0012] 以玻璃厚度3.2mm为基准,具有1%以下的紫外线透过率。

[0013] 优选地,所述深黄灰色玻璃的颜色坐标具有L*的范围为40~55、a*的范围为-5~5、b*的范围为10~22。

[0014] 优选地,以玻璃厚度3.2mm为基准,还具有20%以下的太阳能透过率、25%以下的红外线透过率。

[0015] 优选地,以玻璃厚度3.2mm为基准,还具有20%以下的可见光透过率。

[0016] 优选地,总铁 Fe_2O_3 中具有20~38%的 FeO 。

[0017] 优选地,总铁 Fe_2O_3 的重量:($\text{CeO}_2+\text{TiO}_2$)的重量=0.5~4。

[0018] 优选地,所述深黄灰色玻璃组合中不添加二氧化铈 CeO_2 。

[0019] 优选地,所述二氧化铈 CeO_2 和二氧化钛 TiO_2 的含量为:

[0020] 二氧化铈 CeO_2 0.8~2.0%

[0021] 二氧化钛 TiO_2 0.5~1.5%

[0022] 优选地, CoO 的重量: Se 的重量=2~15。

[0023] 优选地,所述深黄灰色玻璃组合物用于车辆的天窗玻璃、边窗玻璃或建筑玻璃。

[0024] 本发明由于采取了上述技术方案,其具有如下有益效果:

[0025] 本发明采用的一种深黄灰色玻璃组合物,以玻璃厚度3.2mm为基准,具有20%以下的太阳能透过率、25%以下的红外线透过率、20%以下的可见光透过率和1%以下的紫外线透过率;在满足隐私保护的的需求的同时,还具有超强的阻隔紫外线穿透的性能以及较低的太阳能透过率,能够较好地避免紫外线对车内或室内的饰品及人员的损害,而且具有良好的节能环保效果。

具体实施方式:

[0026] 以下对本发明的内容作进一步说明。

[0027] 本发明所述的一种深黄灰色玻璃组合物,包含以下基础成分(按重量百分比计):

二氧化硅 SiO_2 63~73%

氧化钠 Na_2O 8~18%

[0028] 氧化钙 CaO 4~14%

氧化镁 MgO 1~6%

三氧化二铝 Al_2O_3 0~2%

[0029] 还包含以下功能着色成分(按重量百分比计):

	总铁 Fe_2O_3	1.5~2.2%
	二氧化铈 CeO_2	0~2%
	二氧化钛 TiO_2	0.5~2.0%
[0030]	三氧化二铬 Cr_2O_3	0~350PPM
	氧化钴 CoO	100~300PPM
	硒 Se	5~100PPM

[0031] 本发明所述的深黄灰色玻璃,其颜色坐标具有 L^* 的范围为40~55、 a^* 的范围为-5~5、 b^* 的范围为10~22;以玻璃厚度3.2mm为基准,还具有20%以下的太阳能透过率(Te)、25%以下的红外线透过率(Tir)、20%以下的可见光透过率(Lta)和1%以下的紫外线透过率(Tuv);在满足隐私保护的需求的同时,还具有超强的阻隔紫外线穿透的性能以及较低的太阳能透过率,能够较好地避免紫外线对车内或室内的饰品及人员的损害,而且具有良好的节能环保效果。优选地,所述深黄灰色玻璃组合物能够用于车辆的天窗玻璃、边窗玻璃或建筑玻璃等。

[0032] 在本发明中,铁(Fe)可以用于调节玻璃的透射率和颜色,通常在玻璃组合物中以二价铁(Fe^{2+})和三价铁(Fe^{3+})等形式存在,二价铁(Fe^{2+})能够作为红外线吸收成分,三价铁(Fe^{3+})能够作为紫外线吸收成分。本发明所述的铁的总量以总铁 Fe_2O_3 表示,这是本领域的通用表示方法,并不表示玻璃组合物中的铁都是 Fe_2O_3 ,总铁 Fe_2O_3 中的FeO如果含量过少,表示熔融过程中的氧气供应过多,会使Se以 SeO_2 形式存在的可能性变大,使得Se着色能力减弱,如果其中FeO的含量过多,表示熔融过程中的氧气供应过少,难以保证玻璃组合物中残留足够的Se,以及二价铁(Fe^{2+})的含量增加容易引发熔融过程中的热导率降低等问题,为了避免上述问题,优选总铁 Fe_2O_3 中具有20~38%的FeO,即氧化还原比(氧化还原比= $\text{FeO}/\text{总铁}\text{Fe}_2\text{O}_3$)为0.20~0.38。

[0033] 其中,二氧化铈 CeO_2 和二氧化钛 TiO_2 均可以作为紫外线吸收成分和黄色着色成分,二氧化铈 CeO_2 为稀土元素,以粉料为主体,用量较大的话不利于混合均匀,必要时可少量添加,能够使颜色更加鲜艳;二氧化钛 TiO_2 为化工原料,以颗粒状为主体,具有更高的折光性和光洁性以使其具备更强的阻隔紫外线的性能,本发明优选总铁 Fe_2O_3 的重量:($\text{CeO}_2+\text{TiO}_2$)的重量=0.5~4,具体例如0.6、1.5、2.1、3.4等。本发明所述的组合物中可以不添加二氧化铈 CeO_2 ,即二氧化铈 CeO_2 的含量为0;也可以添加有二氧化铈 CeO_2 ,优选二氧化铈 CeO_2 和二氧化钛 TiO_2 的具体含量比例为:

[0034] 二氧化铈 CeO_2 0.8~2.0%

[0035] 二氧化钛 TiO_2 0.5~1.5%

[0036] 在本发明中,三氧化二铬 Cr_2O_3 可以作为紫外线吸收成分和黄绿色、墨绿色着色成分,通过黄绿色或墨绿色的着色,能够降低浮法玻璃的可见光透过率(Lta),从而满足隐私保护的需求,并且能够降低人眼观察的疲劳感以及能够与驾驶环境更容易协调,优选三氧化二铬 Cr_2O_3 的含量为0~350PPM。

[0037] 在本发明中,所述玻璃组合物中同时添加有氧化钴 CoO 和硒 Se ,氧化钴 CoO 可以作为蓝色着色成分,硒 Se 可以作为红色、粉红色着色成分,如果氧化钴 CoO 的含量过多,会导致

强蓝色的着色,如果硒Se的含量过多,会导致强铜色的着色,为了得到颜色优异的深黄灰色玻璃,本发明优选氧化钴CoO的重量:硒Se的重量=2~15,具体例如3、4.8、6、10等。

[0038] 本发明所述的深黄灰色玻璃组合物可以适用于常规浮法玻璃生产工艺,在浮法玻璃生产过程中,由于玻璃原料和生产设备带来的某些杂质,导致最终玻璃产品中含有不可控的微量成分,因其含量非常微小,且对玻璃性能不产生影响,故本发明不作具体说明。

[0039] 实施例

[0040] 本发明使用硅砂、纯碱、硝酸钠、芒硝、白云石、石灰石、铁粉、碳粉、钛白粉、铬铁矿、铈粉、钴和硒等作为原料,制备实施例1~9的玻璃组合物。实施例1~9的玻璃组合物具有如表1所示的大致相同的基础成分(按重量百分比计)。

[0041] 表1:实施例1~9的玻璃组合物的基础成分

	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
[0042] 实施例 1	70.03	12.33	8.69	3.26	0.41
实施例 2	70.14	12.71	8.78	3.24	0.24
实施例 3	69.98	12.68	8.87	3.24	0.24
实施例 4	70.45	13.71	8.55	3.26	0.42
[0043] 实施例 5	70.35	13.74	8.75	3.24	0.43
实施例 6	71.03	13.72	8.54	3.17	0.57
实施例 7	70.40	13.71	8.61	3.16	0.47
实施例 8	70.23	13.73	8.79	3.25	0.55
实施例 9	70.73	13.71	8.50	3.11	0.37

[0044] 如表2所示,实施例1~9的玻璃组合物的功能着色成分(按重量百分比计)分别记载在下述表2中。

[0045] 表2:实施例1~9的玻璃组合物的功能着色成分

[0046]	总铁(%)	氧化还原比	CeO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Cr ₂ O ₃ (PPM)	CoO(PPM)	Se(PPM)
实施例1	1.66	0.276	1.4510	1.34	300	200	20
实施例2	1.54	0.250	1.3890	1.15	290	240	50
实施例3	1.54	0.294	1.4700	1.19	310	220	20
实施例4	1.67	0.280	1.4757	1.03	344	182	80
实施例5	2.05	0.267	0.6635	0.53	25	180	65
实施例6	2.00	0.317	0.0109	0.58	19	178	50
实施例7	1.99	0.365	0.0126	1.28	20	180	27
实施例8	2.02	0.361	0.0116	0.95	22	174	70
实施例9	1.98	0.372	0.0147	1.28	20	167	27

[0047] 本发明将熔化炉升温至1500℃,维持30分钟,然后按照实施例1~9制备混合原料,适度加入4~10%的水,待混合均匀后投入坩埚内,保持1500℃熔化温度2.5~3.5小时,然后将熔融玻璃液倒出坩埚,玻璃液流入特制钢板内成型,玻璃成型后放入退火窑逐步退火,玻璃冷却退火完成后,将玻璃进行切割、抛光,得到最终玻璃样品进行分析,以玻璃厚度

3.2mm为基准,分析结果分别记载在下述表3中。

[0048] 表3中的太阳能透过率(Te)、红外线透过率(Tir)、紫外线透过率(Tuv)、紫外线透过率(Tuv)和颜色指数L*,a*,b*按下述方法测得:

[0049] 太阳能透过率(Te),在300~2500nm波长范围内,根据ISO 9050:2003进行测量;

[0050] 红外线透过率(Tir),在780~2500nm波长范围内,根据ISO 9050:2003进行测量;

[0051] 可见光透过率(Lta),采用CIEA标准照明在380~780nm波长范围内以10nm的间隔测量;

[0052] 紫外线透过率(Tuv),在300~380nm波长范围内,根据ISO 9050:2003进行测量;

[0053] 颜色指数L*,a*,b*是依据1976CIE,D65照明体的标准进行测量的;

[0054] 表3:实施例1~9的玻璃样品的光学性能和颜色

[0055]

	Te	Tir	Lta	Tuv	L*	a*	b*
实施例1	19.44	21.09	17.62	0.46	48.57	-4.22	15.2
实施例2	19.08	23.62	13.38	0.56	42.34	-0.88	12.7
实施例3	17.44	18.86	15.39	0.12	45.76	-3.9	12.51
实施例4	19.63	21.24	18.47	0.52	48.90	-1.5	16.75
实施例5	17.89	24.57	16.15	0.62	41.63	4.85	19.57
实施例6	16.72	16.37	17.29	0.91	47.08	2.45	15.956
实施例7	14.64	11.58	18.58	0.52	49.29	-2.40	15.08
实施例8	17.52	19.57	15.32	0.23	46.87	4.84	19.849
实施例9	13.51	9.72	16.80	0.92	52.48	-4.52	21.731

[0056] 根据表3可知,实施例1~9得到的玻璃样品呈现优异的深黄灰色,其颜色坐标具有L*的范围为40~55、a*的范围为-5~5、b*的范围为10~22;以玻璃厚度3.2mm为基准,还具有20%以下的太阳能透过率(Te)、25%以下的红外线透过率(Tir)、20%以下的可见光透过率(Lta)和1%以下的紫外线透过率(Tuv);在满足隐私保护的需求的同时,还具有超强的阻隔紫外线穿透的性能以及较低的太阳能透过率,能够较好地避免紫外线对车内或室内的饰品及人员的损害,而且具有良好的节能环保效果。

[0057] 以上内容对本发明所述的一种深黄灰色玻璃组合物进行了具体描述,但是本发明不受以上描述的具体实施方式内容的局限,所以凡依据本发明的技术要点进行的任何改进、等同修改和替换等,均属于本发明保护的范围。