

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6536574号
(P6536574)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int. Cl.		F I
C03C	4/02	(2006.01)
C03C	3/085	(2006.01)
C03C	3/087	(2006.01)
C03C	3/091	(2006.01)
C03C	3/062	(2006.01)

請求項の数 16 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-515205 (P2016-515205)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月23日 (2015.4.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2015/062389
 (87) 国際公開番号 W02015/163416
 (87) 国際公開日 平成27年10月29日 (2015.10.29)
 審査請求日 平成30年2月26日 (2018.2.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-89595 (P2014-89595)
 (32) 優先日 平成26年4月23日 (2014.4.23)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000044
 A G C株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子
 (72) 発明者 永井 研輔
 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】 着色ガラス板およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉄、スズおよび硫黄の各元素を含み、酸化物基準の質量百分率表示で、 SO_3 に換算した全硫黄の割合が、 0.025% 未満であり、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した2価の鉄の割合が 45% 以上であり、 SnO_2 に換算した全スズ中の SnO_2 に換算した2価のスズの割合が、モル百分率表示で 0.1% 以上であり、 $-OH$ が 0.15 mm^{-1} 以上であるアルカリ含有シリカガラスからなる、着色ガラス板。

【請求項2】

SnO_2 に換算した全スズ中の SnO_2 に換算した2価のスズの割合が、モル百分率表示で $0.2 \sim 40\%$ である請求項1に記載の着色ガラス板。

【請求項3】

$443 - 420 \times -OH (\text{mm}^{-1}) - 4.8 \times Fe-redox (\%)$ が 100 未満である請求項1または2に記載の着色ガラス板。

【請求項4】

Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した2価の鉄の割合が、 55% 以上である請求項1～3のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項5】

酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : $30 \sim 80\%$ 、
 Al_2O_3 : $0 \sim 30\%$ 、

B_2O_3 : 0 ~ 20 %、
 MgO : 0 ~ 30 %、
 CaO : 0 ~ 30 %、
 Na_2O : 0.5 ~ 50 %、
 K_2O : 0 ~ 50 %、
 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.001 ~ 5 %、
 SnO_2 に換算した全スズ : 0.001 ~ 5 %、

を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 6】

酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 65 ~ 73 %、
 Al_2O_3 : 3 ~ 5 %、
 B_2O_3 : 0 ~ 1 %、
 MgO : 0 % 以上、2 % 未満
 CaO : 7 ~ 10 %、
 Na_2O : 12 ~ 16 %、
 K_2O : 1 ~ 5 %、
 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.1 ~ 0.9 %、
 SnO_2 に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 7】

B_2O_3 を実質的に含まず、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 65 ~ 73 %、
 Al_2O_3 : 3 ~ 5 %、
 MgO : 0 % 以上、2 % 未満
 CaO : 7 ~ 10 %、
 Na_2O : 12 ~ 16 %、
 K_2O : 1 ~ 5 %、
 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.3 ~ 0.9 %、
 SnO_2 に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 8】

酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 65 ~ 75 %、
 Al_2O_3 : 0 ~ 3 %、
 B_2O_3 : 0 ~ 1 %、
 MgO : 2 ~ 5 %
 CaO : 7 ~ 10 %、
 Na_2O : 11 ~ 15 %、
 K_2O : 0 ~ 5 %、
 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.1 ~ 0.9 %、
 SnO_2 に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 9】

酸化物基準の質量百分率表示で SO_3 に換算した全硫黄の割合が、0.01 % 以上、0.02 % 未満である請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 10】

TiO_2 を実質的に含まない請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 11】

TiO_2 を実質的に含み、その含有量が酸化物基準の質量百分率表示で 3.0 % 以下で

10

20

30

40

50

ある請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 1 2】

J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の可視光透過率 T_v (A 光源、 2 度視野) と J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の日射透過率 T_e の比 T_v / T_e が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 1 . 3 以上である請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 1 3】

J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の可視光透過率 T_v (A 光源、 2 度視野) と J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の日射透過率 T_e の比 T_v / T_e が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 1 . 8 5 以上である請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

10

【請求項 1 4】

J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の日射透過率 T_e が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 6 5 % 以下で、かつ J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の可視光透過率 T_v (A 光源、 2 度視野) が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 6 0 % 以上である請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の着色ガラス板。

【請求項 1 5】

J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の日射透過率 T_e が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 5 0 % 以下で、かつ J I S R 3 1 0 6 (1 9 9 8) 規定の可視光透過率 T_v (A 光源、 2 度視野) が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 6 0 % 以上である請求項 1 ~ 1 4

20

【請求項 1 6】

ガラス原料を溶融し、成形するソーダライムシリカガラスの製造において、成形後の該ガラスが、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の着色ガラス板を得る、着色ガラス板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、着色ガラス板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

30

【 0 0 0 2】

着色ガラス板としては、着色成分として鉄を含むことによって透過光がブルーまたはグリーンの色調を有する、アルカリ含有シリカガラスからなる自動車用の熱線吸収ガラス板等が知られている (特許文献 1 ~ 4) 。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 3】

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 4 8 1 4 3 号公報

【特許文献 2】米国特許第 6 6 7 3 7 3 0 号明細書

【特許文献 3】国際公開第 2 0 0 7 / 1 2 5 7 1 3 号

40

【特許文献 4】国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 3 2 8 4 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4】

ガラス中の鉄は 2 価または 3 価の鉄として存在し、 2 価の鉄は波長 1 1 0 0 n m 付近に吸収のピークを有し、 3 価の鉄は波長 4 0 0 n m 付近に吸収のピークを有する。そのため、透過光のブルーまたはグリーンの色調に着目した場合、 $F e_2 O_3$ に換算した全鉄中の $F e_2 O_3$ に換算した 2 価の鉄の質量割合 (以下、 $F e - R e d o x$ と記す。) を高めることが好ましい。

【 0 0 0 5】

50

また、アルカリを含有するシリカガラスからなる着色ガラス板には、清澄剤としてガラス原料に含まれていた芒硝 (Na_2SO_4) に由来する硫黄が含まれている。

芒硝 (Na_2SO_4) を使用する場合、混入量が多いほど清澄作用が高くなり、ガラス溶解時の泡を取り除くことが容易になる。しかし、芒硝由来の硫黄はガラス中でマイナス 2 価または 6 価の硫黄として存在し、マイナス 2 価の硫黄は波長 380 nm 付近に強い吸収を有するアンバー色であり、6 価の硫黄は無色である。そのため、透過光が目的とする色調を有する着色ガラス板とするためには、硫黄の混入量を少なくし、また、マイナス 2 価の硫黄の生成 (アンバー発色) をできるだけ抑えることが好ましい。しかし、硫黄の混入量が少ないと清澄作用が小さくなり、ガラス溶解時の泡を取り除くことが困難となる。

【0006】

ところで、Fe-Redox を高めるためには、ガラス原料に還元剤 (コークス等) を多量に添加する必要がある。しかし、還元剤によって 3 価の鉄を 2 価の鉄に還元する際、還元剤によって 6 価の硫黄もマイナス 2 価の硫黄に還元されてしまい、アンバー発色が顕著となる。そのため、アンバー発色を抑えつつ、Fe-Redox を 45% 以上とすることは困難である。

本発明は、清澄剤として使用する芒硝 (Na_2SO_4) の量を少なくし、芒硝由来のアンバー発色を抑えつつ、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した 2 価の鉄の質量割合を高いレベルで安定的に維持でき、 SO_3 に換算した全硫黄量が少ないにもかかわらず泡が少ない着色ガラス板を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の着色ガラス板は、鉄、スズおよび硫黄の各元素を含み、酸化物基準の質量百分率表示で、 SO_3 に換算した全硫黄の割合が、0.025% 未満であり、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した 2 価の鉄の割合が 45% 以上であり、 SnO_2 に換算した全スズ中の SnO_2 に換算した 2 価のスズの割合が、モル百分率表示で 0.1% 以上であり、 $-\text{OH}$ が 0.15 mm^{-1} 以上であるアルカリ含有シリカガラスからなることを特徴とする。

本発明の着色ガラス板は、 SnO_2 に換算した全スズ中の SnO_2 に換算した 2 価のスズの割合が、モル百分率表示で 0.2 ~ 40% であることが好ましい。

本発明の着色ガラス板は、 $443 - 420 \times -\text{OH} (\text{mm}^{-1}) - 4.8 \times \text{Fe-redox} (\%)$ が 100 未満であることが好ましい。

本発明の着色ガラス板は、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した 2 価の鉄の割合が 55% 以上であってよい。

本発明の着色ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 30 ~ 80%、

Al_2O_3 : 0 ~ 30%、

B_2O_3 : 0 ~ 20%、

MgO : 0 ~ 30%、

CaO : 0 ~ 30%、

Na_2O : 0.5 ~ 50%、

K_2O : 0 ~ 50%、

Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.001 ~ 5%、

SnO_2 に換算した全スズ : 0.001 ~ 5%、

を含んでよい。

また本発明の着色ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 65 ~ 73%、

Al_2O_3 : 3 ~ 5%、

B_2O_3 : 0 ~ 1%、

MgO : 0% 以上、2% 未満

CaO : 7 ~ 10%、

10

20

30

40

50

Na_2O : 12 ~ 16 %、
 K_2O : 1 ~ 5 %、
 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.1 ~ 0.9 %、好ましくは 0.3 ~ 0.9 %、
 SnO_2 に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

を含んでよい。

また本発明の着色ガラス板は、 B_2O_3 を実質的に含まず、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 65 ~ 73 %、
 Al_2O_3 : 3 ~ 5 %、
 MgO : 0 % 以上、2 % 未満
 CaO : 7 ~ 10 %、
 Na_2O : 12 ~ 16 %、
 K_2O : 1 ~ 5 %、
 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.3 ~ 0.9 %、
 SnO_2 に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

を含んでよい。

また本発明の着色ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO_2 : 65 ~ 75 %、
 Al_2O_3 : 0 ~ 3 %、
 B_2O_3 : 0 ~ 1 %、
 MgO : 2 ~ 5 %
 CaO : 7 ~ 10 %、
 Na_2O : 11 ~ 15 %、
 K_2O : 0 ~ 5 %、
 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.1 ~ 0.9 %、
 SnO_2 に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

を含んでよい。

本発明の着色ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で SO_3 に換算した全硫黄の割合が、0.01 % 以上、0.02 % 未満であってよい。

本発明の着色ガラス板は、透過光の色調を調整する目的で、特に青色のガラス板を得るためには TiO_2 を実質的に含まなくてよい。

本発明の着色ガラス板は、透過光の色調を調整する目的で、特に緑色のガラス板を得るためには TiO_2 を含み、その含有量が酸化物基準の質量百分率表示で 3.0 % 以下であってよい。

本発明の着色ガラス板は、JIS R 3106 (1998) 規定の可視光透過率 T_v (A光源、2度視野) と JIS R 3106 (1998) 規定の日射透過率 T_e の比 T_v / T_e が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 1.3 以上であってよい。

本発明の着色ガラス板は、JIS R 3106 (1998) 規定の可視光透過率 T_v (A光源、2度視野) と JIS R 3106 (1998) 規定の日射透過率 T_e の比 T_v / T_e が、ガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 1.85 以上であってよい。

本発明の着色ガラス板は、JIS R 3106 (1998) 規定の日射透過率 T_e がガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 65 % 以下で、好ましくは 50 % 以下で、かつ JIS R 3106 (1998) 規定の可視光透過率 T_v (A光源、2度視野) がガラス板の 4 mm 厚さ換算値で 60 % 以上であってよい。

本発明の着色ガラス板の製造方法は、鉄、スズおよび硫黄の各元素を含み、酸化物基準の質量百分率表示で SO_3 に換算した全硫黄の割合が、0.025 % 未満であり、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した 2 価の鉄の割合が 45 % 以上であり、 SnO_2 に換算した全スズ中の SnO_2 に換算した 2 価のスズの割合が、モル百分率表示で 0.1 % 以上であり、 $-\text{OH}$ が 0.15 mm^{-1} 以上である着色ガラス板を得ることを特徴とする。

10

20

30

40

50

上記した数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味をもって使用される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、清澄剤として使用する芒硝 (Na_2SO_4) の量を少なくし、芒硝由来のアンバー発色を抑えつつ、 Fe_2O_3 に換算した全鉄中の Fe_2O_3 に換算した2価の鉄の質量割合を高いレベルで安定的に維持でき、 SO_3 に換算した全硫黄量が少ないにもかかわらず泡が少ない着色ガラス板を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に本発明の一実施形態について説明する。

本発明の一実施形態の着色ガラス板は、清澄剤として使用する芒硝 (Na_2SO_4) の量を少なくし、鉄および硫黄の各元素を含む、アルカリ含有シリカガラス(たとえばソーダ石灰シリカガラス)に、さらにスズを含め、かつ SnO_2 に換算した全スズ中の SnO_2 に換算した2価のスズの割合(モル百分率)(以下、 Sn-Redox と記す。)を所定の割合以上とすることによって、芒硝由来のアンバー発色を抑えつつ、 Fe-Redox を高いレベルで安定的に維持でき、ガラス板の中の水分含有量を示す指標としての $-\text{OH}$ を所定の値にすることによって、 SO_3 に換算した全硫黄量が少ないにもかかわらず泡が少ないことに特徴がある。

【0010】

ガラス中の鉄は2価または3価の鉄として存在し、2価の鉄は波長1100nm付近に吸収のピークを有し、3価の鉄は波長400nm付近に吸収のピークを有する。そのため、色調の透過光のブルーまたはグリーンの色調について着目した場合、波長400nm付近に吸収がない方がよく、 Fe-Redox で表現すると、 Fe-Redox を高めることが必要である。

また、2価の鉄は波長1100nm付近に吸収のピークを有するために、着色ガラス板を透過する熱の透過率(以下、 T_e と記す。)は小さくなる。 Fe-Redox を高めることは T_e の点からも好ましく、 Fe-Redox の値は45%以上であることが好ましい。

その際の T_e の値は、ガラス板の4mm厚さ換算値で65%以下が好ましく、50%以下が好ましく、45%以下がより好ましく、40%以下がさらに好ましく、35%以下が特に好ましい。

【0011】

本実施形態の着色ガラス板における Fe-Redox は、45%以上である。 Fe-Redox が45%以上であれば、 T_e を低く抑えることができる。一方で、 Fe-Redox が高すぎると、6価の硫黄の還元により、マイナス2価の硫黄の生成によるアンバー発色が生じる。 Fe-Redox は、55%以上が好ましく、55~90%が好ましく、58~80%がより好ましく、60~70%が特に好ましい。

【0012】

ガラス中のスズは、2価または4価のスズとして存在し、 Fe-Redox が低い条件(たとえば45%未満)では2価のスズが鉄の還元剤として作用し、 Fe-Redox が高い条件(たとえば90%超)では4価のスズが鉄の酸化剤として作用する。また、コークス等の還元剤によるスズの還元は、硫黄の還元よりも優先的に起こるため、 Fe-Redox が45%以上の条件においてもマイナス2価の硫黄の生成が抑えられる。このように、スズは、鉄や硫黄の酸化還元反応の緩衝剤として作用する。そのため、アンバー発色を抑えつつ、 Fe-Redox を高いレベルで安定的に維持するためには、 Sn-Redox を高めることが好ましい。

【0013】

本実施形態の着色ガラス板における Sn-Redox は、0.1%以上であり、0.1

10

20

30

40

50

～50%が好ましい。Sn-Redoxが0.1%以上であれば、アンバー発色を抑えつつ、Fe-Redoxを高いレベルで安定的に維持できる。Sn-Redoxが50%以下であれば、過剰の2価のスズによる6価の硫黄の還元が抑えられ、マイナス2価の硫黄の生成によるアンバー発色が抑えられる。Sn-Redoxは、0.2～40%が好ましく、1～40%がより好ましく、2～30%がさらに好ましく、3～10%が特に好ましい。

【0014】

本実施形態の着色ガラス板の中の水分含有量を示す指標としての-OHは、 0.15 mm^{-1} 以上である。ここで、-OHは、以下の式により求められた値である。

$$-\text{OH} (\text{mm}^{-1}) = -\log_{10} (T_{3500 \text{ cm}^{-1}} / T_{4000 \text{ cm}^{-1}}) / t \quad 10$$

上記式において、 $T_{3500 \text{ cm}^{-1}}$ は、波数(wave number) 3500 cm^{-1} の透過率(%)であり、 $T_{4000 \text{ cm}^{-1}}$ は、波数 4000 cm^{-1} の透過率(%)であり、tは、ガラス板の厚さ(mm)である。

本実施形態の熱線吸収ガラス板の-OHを 0.15 mm^{-1} 以上にすることによって、清澄性を向上させることができ、かつ曲げ工程での温度を下げるができる。 $0.15 \sim 0.45 \text{ mm}^{-1}$ が好ましく、 $0.20 \sim 0.35 \text{ mm}^{-1}$ がより好ましく、 $0.23 \sim 0.30 \text{ mm}^{-1}$ がさらに好ましく、 $0.25 \sim 0.28 \text{ mm}^{-1}$ が特に好ましい。

また、我々は、1日3トンのガラスを作製できるガラス溶解炉に $3.6 \text{ m} \times 1.4 \text{ m} \times 0.65 \text{ m}$ の容量となるようにスズを含む原料を入れ、ガス酸素バーナーで燃焼して作製したガラス中に含まれるFe-redoxと-OHを算出し、泡数を計測することで、スズを含むガラスでは、次の式に示す「ガラス板の泡数の指標」が100未満となるとガラス溶解時の泡を容易に取り除くことができることを見出した。

$$\text{ガラス板の泡数の指標} = 443 - 420 \times -\text{OH} (\text{mm}^{-1}) - 4.8 \times \text{Fe-redox} (\%) \quad 20$$

この指標は、100未満であることが好ましく、50未満であることがより好ましく、40未満であることがさらに好ましく、30未満であることが特に好ましい。

-OHを高くするための手法として、ガラス溶解炉での燃焼方式を空気燃焼ではなく酸素燃焼にする、ガラス溶解炉のガラス融液中に水蒸気をバブリングする、といったことが挙げられる。これらの手法を用いることにより-OHを 0.15 mm^{-1} 以上とすることができる。

【0015】

本実施形態の着色ガラス板は、下記の組成を有するアルカリ含有シリカガラスからなることが好ましい。

酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO ₂	: 30～80%	
Al ₂ O ₃	: 0～30%	
B ₂ O ₃	: 0～20%	
MgO	: 0～30%	
CaO	: 0～30%	40
Na ₂ O	: 0.5～50%	
K ₂ O	: 0～50%	
Fe ₂ O ₃ に換算した全鉄	: 0.001～5%	
SnO ₂ に換算した全スズ	: 0.001～5%	

を含む。

好ましくは、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO ₂	: 65～73%	
Al ₂ O ₃	: 3～5%	
B ₂ O ₃	: 0～1%	
MgO	: 0%以上、2%未満	50

CaO : 7 ~ 10 %、
 Na₂O : 12 ~ 16 %、
 K₂O : 1 ~ 5 %、
 Fe₂O₃ に換算した全鉄 : 0.1 ~ 0.9 %、好ましくは 0.3 ~ 0.9 %、
 SnO₂ に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

を含む。

好ましくは、B₂O₃ を実質的に含まず、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO₂ : 65 ~ 73 %、
 Al₂O₃ : 3 ~ 5 %、
 MgO : 0 % 以上、2 % 未満
 CaO : 7 ~ 10 %、
 Na₂O : 12 ~ 16 %、
 K₂O : 1 ~ 5 %、
 Fe₂O₃ に換算した全鉄 : 0.3 ~ 0.9 %、
 SnO₂ に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

10

を含む。

好ましくは、酸化物基準の質量百分率表示で、

SiO₂ : 65 ~ 75 %、
 Al₂O₃ : 0 ~ 3 %、
 B₂O₃ : 0 ~ 1 %、
 MgO : 2 ~ 5 %
 CaO : 7 ~ 10 %、
 Na₂O : 11 ~ 15 %、
 K₂O : 0 ~ 5 %、
 Fe₂O₃ に換算した全鉄 : 0.1 ~ 0.9 %、
 SnO₂ に換算した全スズ : 0.02 ~ 0.3 %、

20

を含む。

【0016】

SiO₂ の含有量が 30 % 以上であれば、耐候性が良好となる。SiO₂ の含有量が 80 % 以下であれば、失透しにくくなる。SiO₂ の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で 50 ~ 80 % が好ましく、60 ~ 75 % がより好ましく、65 ~ 75 % がより好ましく、65 ~ 73 % がさらに好ましく、67 ~ 71 % が特に好ましい。

30

【0017】

Al₂O₃ は、耐候性を向上させる成分である。

Al₂O₃ の含有量が 30 % 以下であれば、溶融性が良好となる。Al₂O₃ の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で 0.5 ~ 15 % が好ましく、1 ~ 10 % がより好ましく、3 ~ 5 % がさらに好ましく、3.2 ~ 3.5 % が特に好ましい。失透しにくさを考慮する場合は、0 ~ 3 %、さらには 0.3 ~ 3 % が特に好ましい。

【0018】

B₂O₃ はガラス原料の溶融を促進する成分である。

B₂O₃ の含有量が 20 % 以下であれば、軟化点が低くなりにくい。B₂O₃ の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で 0 ~ 10 % が好ましく、0 ~ 5 % がより好ましく、0 ~ 1 % がさらに好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。実質的に含まないとは、不可避的不純物を除き含有しないことをいう（以下、同じ）。

40

【0019】

MgO はガラス原料の溶融を促進し、耐候性を向上させる成分である。

MgO の含有量が 30 % 以下であれば、失透しにくくなる。MgO の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で 0 ~ 20 % が好ましく、0 ~ 5 % がより好ましく、0 ~ 2 % がさらに好ましく、2 % 未満がさらに好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。失透しにくさを考慮する場合は、2 ~ 5 %、さらには 3 ~ 5 % が特に好ましい。

50

【0020】

CaOはガラス原料の溶融を促進し、耐候性を向上させる成分である。

CaOの含有量が0.1%以上であれば、溶融性、耐候性が良好となる。CaOの含有量が30%以下であれば、失透しにくくなる。CaOの含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.1~20%が好ましく、5~15%がより好ましく、7~10%がさらに好ましく、9~10%が特に好ましい。

【0021】

Na₂Oはガラス原料の溶融を促進する成分である。

Na₂Oの含有量が0.5%以上であれば、溶融性が良好となる。Na₂Oの含有量が50%以下であれば、耐候性が良好となる。Na₂Oの含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で1~30%が好ましく、5~25%がより好ましく、10~18%がさらに好ましく、11%以上がさらに好ましく、12~16%が特に好ましく、15%以下がより好ましく、13~15%が最も好ましい。

10

【0022】

K₂Oはガラス原料の溶融を促進する成分である。

K₂Oの含有量が50%以下であれば、耐候性が良好となる。K₂Oの含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0~20%が好ましく、0~10%がより好ましく、0.05%以上が好ましく、5%以下が好ましく、1~5%がさらに好ましく、1.1%~2%が特に好ましく、1.3~1.7%が最も好ましい。

20

【0023】

Fe₂O₃は、着色成分である。

Fe₂O₃に換算した全鉄の含有量が0.001%以上であれば、Teを低く抑えることができる。Fe₂O₃に換算した全鉄の含有量が5%以下であれば、ガラスの可視光透過率が良好となる。Fe₂O₃に換算した全鉄の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.005~4%が好ましく、0.01~3%がより好ましく、0.1~1%がさらに好ましく、0.1~0.9%がさらに好ましく、0.15%以上がさらに好ましく、0.3~0.9%が特に好ましく、0.6~0.7%が最も好ましい。

本明細書においては、全鉄の含有量を標準分析法にしたがってFe₂O₃の量として表しているが、上述したように、ガラス中に存在する鉄がすべて3価の鉄として存在しているわけではなく、2価の鉄も存在する。

30

【0024】

SnO₂は、鉄や硫黄の酸化還元反応の緩衝剤として作用する成分である。

SnO₂に換算した全スズの含有量が0.001%以上であれば、緩衝剤としての作用を十分に発揮できる。SnO₂に換算した全スズの含有量が5%以下であれば、SnO₂の揮散が少なく、コストを低く抑えることができる。SnO₂に換算した全スズの含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.02%以上が好ましく、0.02~3%が好ましく、0.05~1%がより好ましく、0.1~0.5%がさらに好ましく、0.3%以下がさらに好ましく、0.15~0.3%が特に好ましく、0.17~0.25%が最も好ましい。

本明細書においては、全スズの含有量を標準分析法にしたがってSnO₂の量として表しているが、上述したように、ガラス中に存在するスズがすべて4価のスズとして存在しているわけではなく、2価のスズも存在する。

40

【0025】

本発明の着色ガラス板には、通常、清澄剤としてガラス原料に含まれていた芒硝(Na₂SO₄)に由来するSO₃が含まれている。

SO₃に換算した全硫黄の含有量が0.025%未満であれば、アンバー発色が抑えられる。また、SO₃を含まない場合は、芒硝由来のアンバー発色は目立たなくなるが、ガラス溶解時の清澄効果が悪く、泡残りが発生したり、また、泡を抜くために別の作業が必要になったりし製造コストを押し上げる。SO₃に換算した全硫黄の含有量は、0.005%以上、0.02%以下が好ましく、さらに0.02%未満が好ましく、0.010%

50

以上がより好ましく、0.010～0.018%がさらに好ましく、0.013～0.016%が特に好ましい。

本明細書においては、全硫黄の含有量を標準分析法にしたがって SO_3 の量として表しているが、上述したように、ガラス中に存在する硫黄がすべて6価の硫黄として存在しているわけではなく、マイナス2価の硫黄も存在する。

【0026】

本発明の着色ガラス板は、透過光の色調を調整する目的で、特に青色のガラス板を得るためには TiO_2 を実質的に含まないことが好ましい。

【0027】

本発明の着色ガラス板は、透過光の色調を調整する目的で、特に緑色のガラス板を得るためには TiO_2 を含み、その含有量が酸化物基準の質量百分率表示で3.0%以下であることが好ましい。 TiO_2 は、透過光にイエローの色調を与える成分であり、透過光にブルーの色調を与える2価の鉄と併用することによって、透過光がグリーンの色調を有するようになる。 TiO_2 の含有量は、0.2～2.0%がより好ましく、0.5～1.0%がさらに好ましく、0.7～0.95%が特に好ましく、0.8～0.92%が最も好ましい。

10

【0028】

本発明の着色ガラス板は、必要に応じて、 SrO 、 BaO 、 ZrO_2 を含量で好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下、よりさらに好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下含んでいてもよい。 SrO 、 BaO は、ガラス原料の熔融を促進する成分である。 ZrO_2 は、ガラスの弾性率を向上させる成分である。

20

【0029】

本発明の着色ガラス板は、透過光の色調を調整する目的で、必要に応じて、他の着色成分(CeO_2 、 V_2O_5 、 CuO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 Se 酸化物、 MnO 等)を含量で好ましくは5%以下、より好ましくは4%以下、さらに好ましくは3%以下含んでいてもよい。

【0030】

本発明の着色ガラス板は、必要に応じて、他の清澄剤として用いた Sb_2O_3 、 As_2O_3 を含んでいてもよい。

【0031】

本発明の着色ガラス板は、 JIS R 3106 (1998) 規定の日射透過率 T_e と、 JIS R 3106 (1998) 規定の可視光透過率 T_v (A光源、2度視野)の比 T_v/T_e が、ガラス板の4mm厚さ換算値で1.30であることが好ましく、特に1.85以上であることが好ましい。1.9以上がより好ましく、2.0以上がさらに好ましく、2.1以上が特に好ましい。

30

本発明の熱線吸収ガラス板の T_e は、65%以下が好ましく、50%以下であることが好ましく、40%以下がより好ましく、35%以下であることがさらに好ましい。本発明において、熱線吸収ガラス板の T_e とは、熱線吸収ガラス板の板厚を4mmの厚さに換算としたときの T_e の値を意味するものであり、本明細書において、単に「4mm厚さ換算(値)」とも表記している。 T_e は、 JIS R 3106 (1998) (以下、単に JIS R 3106 と記す。)にしたがい分光光度計により透過率を測定し算出された日射透過率である。

40

本発明の熱線吸収ガラス板の T_v は、60%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。本発明において、熱線吸収ガラス板の T_v とは、熱線吸収ガラス板の板厚を4mmの厚さに換算としたときの T_v の値を意味するものであり、本明細書において、単に「4mm厚さ換算(値)」とも表記している。 T_v は、 JIS R 3106 にしたがい分光光度計により透過率を測定し算出された可視光透過率である。係数は標準のA光源、2度視野の値を用いる。

【0032】

本発明の着色ガラス板は、車両用、建築用のいずれにも用いることができ、特に自動車

50

用のフロントガラスとして好適である。自動車用の窓ガラスとして用いる場合は必要に応じて、複数のガラス板を中間膜で挟んだ合せガラス、平面状のガラスを曲面に加工したガラス、強化処理をしたガラスとして用いる。また、建築用の複層ガラスとして用いる場合、2枚の本発明の着色ガラス板からなる複層ガラス、または本発明の着色ガラス板と他のガラス板との複層ガラスとして用いる。

【0033】

本発明の着色ガラス板は、フロート法、フュージョン法（ダウンドロー法）等の公知の成形方法によって製造できる。

本発明の着色ガラス板は、たとえば、下記の工程（i）～（v）を順に経て製造される。

（i）目標とする組成になるように、珪砂等のガラス母組成原料、鉄源、チタン源等の着色成分原料、還元剤、清澄剤等を混合し、ガラス原料を調製する。

（ii）ガラス原料を連続的に溶融窯に供給し、重油、天然ガス等により約1500に加熱し溶融させて溶融ガラスとする。

（iii）溶融ガラスを清澄した後、フロート法等により所定の厚さのガラス板に成形する。

（iv）ガラス板を徐冷した後、所定の大きさに切断し、本発明の着色ガラス板とする。

（v）必要に応じて、切断したガラス板を強化処理してもよく、合せガラスに加工してもよく、複層ガラスに加工してもよい。

【0034】

ガラス母組成原料としては、珪砂等、通常のアルカリを含有するシリカガラス（ソーダ石灰シリカガラス）の原料として用いられているものが挙げられる。

鉄源としては、鉄粉、酸化鉄粉、ベンガラ等が挙げられる。

チタン源としては、酸化チタン等が挙げられる。

還元剤としては、コークス等が挙げられる。還元剤は、溶融ガラス中の鉄の酸化を抑制し、目標のFe-Redoxとなるように調整するためのものである。

【0035】

以上説明した本発明の着色ガラス板にあつては、スズを含み、かつSn-Redoxが0.1%以上であるため、スズが鉄や硫黄の酸化還元反応の緩衝剤として作用する。そのため、2価の硫黄によるアンバー発色を抑えつつ、Fe-Redoxを高いレベルで安定的に維持できる。また、 $-OH$ を 0.15 mm^{-1} 以上とすることによって、 SO_3 に換算した全硫黄量が少ないにもかかわらず泡が少ない着色ガラス板となる。

【実施例】

【0036】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。

例1～16、19～22は実施例であり、例17、18は比較例である。

【0037】

(Fe-Redox)

得られたガラス板について、分光光度計（Perkin Elmer社製、Lambda 950）により測定した透過率からFe-Redoxを算出した。

【0038】

(Sn-Redox)

得られたガラス板について、下記のSn-メスバウアー分光法によってガラス中の2価のスズおよび4価のスズの含有量を室温で測定し、Sn-Redoxを算出した。

【0039】

(Sn-メスバウアー分光法)

^{119}mSn から ^{119}Sn へのエネルギー遷移に伴って発生する線（23.8 keV）をプローブにして、透過法（ガラス試料を透過した線を計測）により、試料中の2価のスズと4価のスズとの存在割合（Sn-Redox）を測定した。具体的には、下記の

10

20

30

40

50

通りである。

【0040】

放射線源の線出射口、ガラス試料、Pdフィルタ、気体増幅比例計数管（LND社製、型番45431）の受光部を300～800mm長の直線上に配置した。

放射線源としては、10mCiの ^{119}mSn を用い、光学系の軸方向に対して放射線源を運動させ、ドップラー効果による線のエネルギー変化を起こさせた。放射線源の速度はトランスデューサ（東陽リサーチ社製）を用いて、光学系の軸方向に-10～+10mm/秒の速度で振動するように調整した。

ガラス試料としては、得られたガラス板を3～7mmの厚さに研磨したガラス板を用いた。

Pdフィルタは、気体増幅比例計数管による線の計測精度を向上させるためのものであり、線がガラス試料に照射された際にガラス試料から発生する特性X線を除去する厚さ50 μm のPd箔である。

気体増幅比例計数管は、受光した線を検出するものである。気体増幅比例計数管からの線量を示す電気信号を増幅装置（関西電子社製）で増幅して受光信号を検出した。マルチチャンネルアナライザ（Wissel社製、CMCA550）で前記速度情報と連動させた。

【0041】

気体増幅比例計数管からの検出信号を縦軸に、運動している放射線源の速度を横軸に表記することで、スペクトルが得られる（佐藤博敏、片田元己著、「メスバウアー分光学の基礎と応用」、学会出版、p.45～64）。評価可能な信号/雑音比が得られるまでに、積算時間は2日から16日を必要とした。

0mm/秒付近に出現するピークが4価のスズの存在を示し、2.5mm/秒および4.5mm/秒付近に出現する2つに分裂したピークが2価のスズの存在を示す。それぞれのピーク面積に補正係数（Darja Benner、他著、「The effect of alumina on the $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ redox equilibrium and the incorporation of tin in $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ melts」、Journal of Non-Crystalline Solids、337、2004年、p.232-240）（4価のスズ：0.22、2価のスズ：0.49）を乗じたものの割合を計算し、Sn-Redoxを算出した。

【0042】

(Tv)

得られたガラス板について、JIS R3106規定の可視光透過率(Tv)(A光源によるもの)を4mm厚さ換算値で求めた。

【0043】

(Te)

得られたガラス板について、JIS R3106規定の日射透過率(Te)を4mm厚さ換算値で求めた。

【0044】

(-OHの測定)

得られたガラス板について、FT-IRにより測定したガラスの赤外線吸収スペクトル曲線から下式に基づき、-OHを算出した。

$$-\text{OH}(\text{mm}^{-1}) = -\log_{10} (T_{3500\text{cm}^{-1}} / T_{4000\text{cm}^{-1}}) / t$$

ここで、 $T_{3500\text{cm}^{-1}}$ は、波数(wave number) 3500cm^{-1} の透過率(%)であり、 $T_{4000\text{cm}^{-1}}$ は、波数 4000cm^{-1} の透過率(%)であり、tは、ガラス板の厚さ(mm)である。

【0045】

(ガラス板の泡数の指標)

10

20

30

40

50

得られたガラス板について、Fe-redoxと β -OHを算出し、下式に基づき、ガラス板の泡数の指標を算出した。

ガラス板の泡数の指標 = $443 - 420 \times \beta\text{-OH} (\text{mm}^{-1}) - 4.8 \times \text{Fe-redox} (\%)$

【0046】

〔例1～22〕

表1～3に示す組成となるように、珪砂等の各種のガラス母組成原料、コークス、鉄源、 SnO_2 、芒硝(Na_2SO_4)を混合し、ガラス原料を調製した。ガラス原料をるつぽに入れ、1500で2時間加熱し、熔融ガラスとした。熔融ガラス中に水蒸気でパブリングを行うことで β -OHを制御した。熔融ガラスをカーボン板上に流し出し、冷却した。両面を研磨し、厚さ4mmのガラス板を得た。ガラス板について、Fe-Redox、Sn-Redox、 β -OHを求めた。結果を表1～3に示す。

なお、表1～3の組成の欄において、 Fe_2O_3 は全鉄量を、 SnO_2 は全錫量、 SO_3 は全硫黄量を示している。また表3のカッコの数値は計算値を示す。

【0047】

【表1】

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
組成(%)	SiO_2	70.7	70.7	70.6	70.7	70.7	70.7	70.7	70.5	70.3
	Al_2O_3	3.4	3.4	3.3	3.2	3.3	3.2	3.3	3.3	3.3
	MgO	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	9.5	9.5	9.5	9.4	9.4	9.5	9.5	9.5	9.5
	Na_2O	13.9	14.0	14.1	14.2	14.2	14.2	14.1	14.3	14.2
	K_2O	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	Fe_2O_3	0.66	0.66	0.68	0.65	0.67	0.66	0.66	0.65	0.57
	TiO_2	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.33
	SnO_2	0.19	0.19	0.19	0.19	0.20	0.20	0.20	0.19	0.21
	SO_3	0.006	0.007	0.009	0.015	0.015	0.012	0.018	0.020	0.021
Fe-redox(%)		61	66	67	72	72	77	68	60	63
Sn-redox (%)		0.2	0.2	1.1	5.6	3.3	5.9	3.1	0.7	11.0
β -OH (mm^{-1})		0.28	0.26	0.27	0.26	0.27	0.26	0.27	0.36	0.28
ガラス板の泡数の指標		31	15	9	-12	-17	-34	3	7	20
Tv(%)		68.4	66.8	66.0	64.6	64.5	61.5	66.6	68.8	69.8
Te(%)		33.4	31.8	30.9	29.8	29.7	26.8	31.6	33.9	34.9
Tv/Te		2.05	2.10	2.14	2.17	2.17	2.30	2.11	2.03	2.00

【0048】

【表 2】

	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
SiO ₂	70.2	70.1	70.1	69.9	70.7	70.7	71.2	70.6	70.7
Al ₂ O ₃	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2	3.3
MgO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1
CaO	9.5	9.4	9.4	9.4	9.3	9.3	9.5	9.5	9.5
Na ₂ O	14.1	14.1	14.0	14.0	14.3	14.3	13.9	14.2	14.2
K ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5
Fe ₂ O ₃	0.49	0.39	0.67	0.73	0.67	0.66	0.20	0.65	0.65
TiO ₂	0.60	0.80	0.71	0.84	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
SnO ₂	0.21	0.21	0.21	0.21	0.10	0.05	0.19	0.20	0.20
SO ₃	0.022	0.023	0.014	0.014	0.013	0.015	0.006	0.021	0.016
Fe-redox(%)	61	62	59	62	62	60	61	61	57
Sn-redox (%)	1.8	0.4	14.1	14.1	0.3	1.6	0.2	未測定	12.1
β -OH (mm ⁻¹)	0.28	0.28	0.26	0.27	0.30	0.25	0.28	0.11	0.14
ガラス板の泡数の指標	29	27	50	32	19	50	31	103	110
Tv(%)	72.1	75.2	65.1	62.2	68.0	68.3	83.1	68.2	67.6
Te(%)	37.7	42.3	30.9	28.0	33.1	33.4	57.7	33.5	32.8
Tv/Te	1.91	1.78	2.11	2.22	2.05	2.04	1.44	2.04	2.06

10

20

【 0 0 4 9 】

【表 3】

	例19	例20	例21	例22
組成(%)				
SiO ₂	69.7	69.7	72.4	72.4
Al ₂ O ₃	3.5	3.5	0.45	0.45
MgO	0.33	0.33	4.2	4.2
CaO	9.6	9.6	8.9	8.9
Na ₂ O	14.6	14.6	13.4	13.4
K ₂ O	1.5	1.5	0.090	0.090
CeO ₂	0.30	0.30	0.090	0.090
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	0.25	0.32	0.20	0.25
SnO ₂	0.22	0.22	0.22	0.22
CoO	0.00015	0.00020	0.00020	0.00015
Se	0.00060	0.00050	0.00070	0.00065
SO ₃	0.0050	0.005	0.005	0.005
Fe-redox(%)	62.0	62.0	62.0	62.0
Sn-redox(%)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
β -OH (mm ⁻¹)	0.23	0.25	0.25	0.23
ガラス板の泡数の指標	49	40	40	49
Tv(%)	(74.8)	(72.3)	(77.0)	(76.7)
Te(%)	(50.5)	(45.0)	(55.9)	(51.8)
Tv/Te	1.48	1.61	1.38	1.48

30

40

【 0 0 5 0 】

実施例である例 1 ~ 1 6、1 9 ~ 2 2 の本発明の着色ガラス板は、S n - R e d o x が

50

0.1%超であり、Fe-Redoxが高いレベルで維持され、またアンバー発色が抑えられており、 OH が 0.15 mm^{-1} 以上であることによりガラス板の泡数の指標が100未満となり、ガラス板中に含まれる泡のガスが少なかった。

比較例である例17、18のガラス板は、 OH が低く、ガラス板の泡数の指標が100を超えており、ガラス溶解炉で作製するガラス板の泡数が多くなる。

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明の着色ガラス板の製造方法は、車両用、建築用のガラス板として有用であり、特に建築用の熱線吸収ガラス板として好適である。

なお、2014年4月23日に出願された日本特許出願2014-089595号の明細書、特許請求の範囲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。

フロントページの続き

- (72)発明者 嶋田 勇也
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
- (72)発明者 荒井 雄介
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 国際公開第2011/093284(WO, A1)
国際公開第2012/102176(WO, A1)
特表平4-502304(JP, A)
国際公開第2011/049210(WO, A1)
特開2010-30876(JP, A)
特開2006-265001(JP, A)
国際公開第2009/001586(WO, A1)
国際公開第2007/111079(WO, A1)

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