

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4298980号
(P4298980)

(45) 発行日 平成21年7月22日 (2009. 7. 22)

(24) 登録日 平成21年4月24日 (2009. 4. 24)

(51) Int. Cl. F I
C O 3 C 3/085 (2006. 01) C O 3 C 3/085
C O 3 C 3/087 (2006. 01) C O 3 C 3/087
C O 3 C 3/095 (2006. 01) C O 3 C 3/095

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-260155 (P2002-260155)	(73) 特許権者	000004008
(22) 出願日	平成14年9月5日 (2002. 9. 5)		日本板硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2003-160354 (P2003-160354A)		東京都港区三田三丁目5番27号
(43) 公開日	平成15年6月3日 (2003. 6. 3)	(74) 代理人	100107641
審査請求日	平成17年8月19日 (2005. 8. 19)		弁理士 鎌田 耕一
(31) 優先権主張番号	特願2001-269126 (P2001-269126)	(72) 発明者	小山 昭浩
(32) 優先日	平成13年9月5日 (2001. 9. 5)		大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	黒田 勇
			大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
			日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	山本 信行
			大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
			日本板硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高透過ガラス板および高透過ガラス板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量％で表示して、0.006～2.0％の亜鉛酸化物、ならびに0.005％以上で0.020％未満の全酸化鉄（ Fe_2O_3 換算）、0.008％未満の FeO および0～0.25％の酸化セリウムを含有し、かつ Fe_2O_3 に換算した FeO の全酸化鉄に対する割合（ FeO 比）が40％未満であり、そして4.0mmの厚みに換算して、87.5％以上の日射透過率、90.0％以上の可視光透過率（C光源）、540～580nmの主波長（C光源）および0.35％以下の刺激純度（C光源）を有するソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物からなる高透過ガラス板。

【請求項2】

前記ガラス組成物は、前記全酸化鉄の含有量をX座標軸に、前記亜鉛酸化物の含有量をY座標軸にそれぞれppmを単位としてとったとき、全酸化鉄および亜鉛酸化物の含有量が、点A（200,60）、点B（200,20000）、点C（50,20000）および点D（50,180）をその順に結ぶ4角形ABCDの範囲内にある請求項1に記載の高透過ガラス板。

【請求項3】

前記ガラス組成物は0～0.005質量％の酸化セリウムを含有し、かつ FeO 比が22％以上、40％未満であり、そして4.0mmの厚みに換算して、0.25％以下の刺激純度（C光源）を有する請求項1に記載の高透過ガラス板。

【請求項4】

前記ガラス組成物は0.02～0.25質量％の酸化セリウムを含有し、かつ FeO 比

10

20

が 22 % 未満であり、そして 4 . 0 mm の厚みに換算して、90 . 0 % 以上の日射透過率および 90 . 5 % 以上の可視光透過率 (C 光源) を有する請求項 1 に記載の高透過ガラス板。

【請求項 5】

前記ガラス組成物は 0 ~ 0 . 005 質量 % の酸化セリウム、0 . 03 質量 % 以下の酸化マンガン、0 . 01 質量 % 以下の酸化バナジウムを含有する請求項 1 に記載の高透過ガラス板。

【請求項 6】

前記ガラス組成物は 0 . 025 ~ 0 . 20 質量 % の酸化セリウムを含有し、そして波長 335 nm の紫外線を照射した時の 600 nm での蛍光強度に対する 395 nm での蛍光強度の比 (蛍光強度比) が 10 以上である請求項 1 または 4 に記載の高透過ガラス板。

10

【請求項 7】

0 . 020 質量 % 未満の全酸化鉄 (Fe_2O_3 換算) および 0 . 006 ~ 2 . 0 質量 % の亜鉛酸化物を含有し、さらに、質量 % で表示して、65 ~ 80 % の SiO_2 、0 ~ 5 % の Al_2O_3 、0 ~ 7 % の MgO 、5 ~ 15 % の CaO 、ただし $\text{MgO} + \text{CaO}$ は 7 % を超え 17 % 以下、10 ~ 18 % の Na_2O 、0 ~ 5 % の K_2O 、ただし $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は 10 ~ 20 %、0 . 05 ~ 0 . 3 % の SO_3 、を含有するソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物からなる高透過ガラス板。

【請求項 8】

前記ガラス組成物がフッ素、酸化硼素、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムを実質的に含有しない請求項 7 に記載の高透過ガラス板。

20

【請求項 9】

前記ガラス組成物が Se 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 および MoO_3 を実質的に含有しない請求項 7 または 8 に記載の高透過ガラス板。

【請求項 10】

質量 % で表示して、0 . 006 ~ 2 . 0 % の亜鉛酸化物、ならびに 0 . 005 % 以上で 0 . 020 % 未満の全酸化鉄 (Fe_2O_3 換算)、0 . 008 % 未満の FeO および 0 ~ 0 . 25 % の酸化セリウムを含有し、かつ Fe_2O_3 に換算した FeO の全酸化鉄に対する割合 (FeO 比) が 40 % 未満であり、そして 4 . 0 mm の厚みに換算して、87 . 5 % 以上の日射透過率、90 . 0 % 以上の可視光透過率 (C 光源)、540 ~ 580 nm の主波長 (C 光源) および 0 . 35 % 以下の刺激純度 (C 光源) を有するソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物からなり、急冷強化処理を施してなる高透過ガラス板。

30

【請求項 11】

請求項 1 に記載の高透過ガラス板を製造する方法であって、前記高透過ガラス板に含まれる亜鉛酸化物が 0 . 006 ~ 2 . 0 質量 % となるように、硝酸亜鉛または硫酸亜鉛をガラス原料に添加する工程と、前記ガラス原料を溶融し、成型する工程とを含むことを特徴とする高透過ガラス板の製造方法。

【請求項 12】

急冷強化処理を施す工程を含む請求項 11 に記載の高透過ガラス板の製造方法。

【請求項 13】

ガラス原料に亜鉛化合物を添加させることにより、溶融成形されたガラス中の硫化ニッケル粒子生成を抑制するソーダ石灰系ガラスの製造方法であって、前記ガラスが、質量 % で表示して、0 . 006 ~ 2 . 0 % の亜鉛酸化物、ならびに 0 . 005 % 以上で 0 . 020 % 未満の全酸化鉄 (Fe_2O_3 換算)、0 . 008 % 未満の FeO および 0 ~ 0 . 25 % の酸化セリウムを含有し、かつ Fe_2O_3 に換算した FeO の全酸化鉄に対する割合 (FeO 比) が 40 % 未満であり、そして 4 . 0 mm の厚みに換算して、87 . 5 % 以上の日射透過率、90 . 0 % 以上の可視光透過率 (C 光源)、540 ~ 580 nm の主波長 (C 光源) および 0 . 35 % 以下の刺激純度 (C 光源) を有するようにガラス原料を調整する工程と、前記ガラス原料を溶融し、成型する工程とを含むことを特徴とするソーダ石灰系ガラスの製造方法。

40

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は主としてフロート法などで製造されるソーダ石灰珪酸塩系の高透過ガラス板および高透過ガラス板の製造方法に関し、特にガラスの原料を熔融する際に硫化ニッケル（NiS）が熔融ガラス中に生成することを効果的に抑制することができる高透過ガラス板および高透過ガラス板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フロート法、ロールアウト法などによるソーダ石灰珪酸塩系ガラス板の製造方法では、ガラス原料を熔融窯で1500 近い高温で熔融する過程で、ガラス原料中に混入するニッケル（Ni）を含むステンレスなどの金属粒子が、ガラス原料として使用される芒硝（ Na_2SO_4 ）中の硫黄（S）成分と反応することによって、熔融成形されたガラス製品中に硫化ニッケル（NiS）が微小な異物として存在することがある。NiSはガラス製品の10数tに1個程度とごくわずかに存在し、球状で粒径がおおよそ0.3mm以下と極めて微小であるため、製造ライン上での検出は難しい。

10

【0003】

ところで、ソーダ石灰珪酸塩系のガラス板は、強化処理を施して、建築用ガラス、自動車用ガラス、太陽電池パネルのカバーガラス、太陽熱利用温水器用材料等に利用される。このような強化処理を施す際には、ガラス板を軟化点近く（約600）まで加熱した後に急冷し、ガラス板の表面層に圧縮応力を発生させている。

20

【0004】

強化ガラスにNiSが含まれる場合には、このNiSは約350 以上の高温で安定な相として存在し、時間の経過とともに常温で安定な 相に相転移する。この相転移によってNiSの体積が膨張し、その結果、NiSの周辺のガラスに亀裂が生じる。強化ガラスはガラス板の厚み方向の内部約2/3の部分に強い引張応力層が存在するため、この引張応力層に亀裂が生じると、亀裂は急速に進展して強化ガラスの自然破損に至る。

【0005】

このような強化ガラスの自然破損を防止するために、強化されたガラスを再び焼成炉（ソーク炉）の中に挿入して、300 以下の温度に加熱し一定時間保持することによって、NiSを 相から 相へ相転移させ、強制的に強化ガラスを破損させてNiSを含む不良品を除去する方法（いわゆるソーク処理）が知られている。

30

【0006】

しかしソーク処理のように熱処理を中心とした工程作業を行うことは、多くのエネルギーと時間を費やすことになり、製造コストを押し上げる要因となり、そして、納期短縮や生産性向上の大きな障害となる。またソーク処理において不良品を除去することにより製品歩留まりが低下する。

【0007】

特許文献1においては、ガラス原料中に硝酸亜鉛、硫酸亜鉛のような亜鉛化合物を0.01～0.15質量%添加することによって、NiSの生成を抑制するソーダ石灰珪酸塩系ガラスの製造方法が開示されている。

40

【0008】

一方、インテリア用ガラス、商品陳列用ガラス、展示物保護ケースガラス、高透過無着色窓ガラス、高透過無着色鏡、太陽電池パネル用基ガラス板、太陽電池パネル用カバーガラス、太陽熱利用温水器用材料、太陽熱透過窓ガラス材料や全面パネル等の平面ディスプレイ基板ガラスとして、高透過ガラス、特に着色が淡いか殆どなく、透過率が高いガラスへの要求が高まってきている。

【0009】

【特許文献1】

特開平9-169537号公報

50

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、工業的量产に適した高透過ガラス板はこれまで知られていない。また、本発明者らが鋭意研究の結果、NiS生成の抑制効果に関して、ソーダ石灰珪酸塩系の高透過ガラスと亜鉛化合物について、きわめて興味深い関係があることが判明した。

【 0 0 1 1 】

本発明は、ガラス原料の熔融時にNiSの生成が効果的に抑制された高透過ガラス板とを提供することを目的とする。さらにこのような高透過ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 2 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の高透過ガラス板は、質量％で表示して、0.006～2.0％の亜鉛酸化物、ならびに0.005％以上で0.020％未満の全酸化鉄（ Fe_2O_3 換算）、0.008％未満の FeO および0～0.25％の酸化セリウムを含有し、かつ Fe_2O_3 に換算した FeO の全酸化鉄に対する割合（ FeO 比）が40％未満であり、そして4.0mmの厚みに換算して、87.5％以上の日射透過率、90.0％以上の可視光透過率（C光源）、540～580nmの主波長（C光源）および0.35％以下の刺激純度（C光源）を有するソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物からなる。

【 0 0 1 3 】

本発明の高透過ガラス板を構成するソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物は Fe_2O_3 に換算して0.020質量％未満（200ppm未満）の全酸化鉄を含有する。このように全酸化鉄含有量を低く維持することにより、4.0mm厚み換算での日射透過率が87.5％以上の高透過ガラス板が得られる。

【 0 0 1 4 】

全酸化鉄含有量が200ppm未満のソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物において、NiS生成を効果的に抑制するには、亜鉛酸化物の含有量を、ZnOに換算して、0.006質量％以上（60ppm以上）とする。亜鉛酸化物はソーダ石灰珪酸塩系のガラスに添加しても可視光域での吸収を増加させることはない。全酸化鉄含有量が小さくなるほど、NiS生成の抑制には、亜鉛酸化物の含有量を増加させることが望ましいことが見出された。全酸化鉄含有量が200ppmに近い値のときにはZnO含有量を60ppm以上にする
 ことが必要であり、酸化鉄含有量が50ppmのときにはZnO含有量を180ppm以上とすることが好ましい。そして全酸化鉄含有量が200ppmに近い値のときにZnOを100ppm以上とし全酸化鉄含有量が50ppmのときにZnOを300ppm以上とすることがさらに好ましい。本発明の高透過ガラスを製造する際には、熔融時にZnOが揮発し、熔融炉を損傷する不具合が生じることを防ぐために、ZnO含有量は2.0質量％以下（20000ppm以下）とする必要がある。ガラス板の成形にフロートバスを利用する場合には、フロートバス中で揮発・凝縮したZnOがガラスリボン上に落下して欠点となる不具合が生じることを防ぐために、5000ppm以下にて使用することが望ましく、1000ppm以下にすることがより望ましい。フロートバスを使用しない製法、例えばローラーにより熔融ガラスを圧延してガラス板表面に所定の凹凸面または平滑面を形成させるいわゆるロールアウト成形法、およびスリットの間を通過させまたは樋からオーバーフローさせた熔融ガラスを引き延ばすガラス成形法による場合にはこのような揮発・凝縮物の落下による問題は生じない。従って前記ガラス組成物は、図1に示すように、前記全酸化鉄の含有量をX座標軸に、前記亜鉛酸化物の含有量をY座標軸にそれぞれppmを単位としてとったとき、全酸化鉄および亜鉛酸化物の含有量が、点A(200,60)、点B(200,20000)、点C(50,20000)および点D(50,180)をその順に結ぶ4角形ABCDの範囲内にあることが好ましく、同様に点A'(200,100)、点B(200,20000)、点C(50,20000)および点D'(50,300)をその順に結ぶ4角形A'BCD'の範囲内にあることがより好ましく、さらに、同様に点A'(200,100)、点B'(200,5000)、点C'(50,5000)および点D'(50,300)をその順に結ぶ4角形A'B'C'D'の範囲内にあることが最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0015】

ガラス中の硫化ニッケル粒子生成を抑制するために必要な亜鉛酸化物含有量はガラス中の全酸化鉄含有量が0.006~0.060質量%の範囲で全酸化鉄含有量が減少するにつれて増大する。亜鉛酸化物原料は他のガラス原料に比して高価であるので、ニッケル粒子生成を抑制するために必要な最低限の量の亜鉛酸化物を使用することが経済的である。従ってソーダ石灰系ガラスを連続的に製造する場合、ガラス中の全酸化鉄含有量を時間とともに減少させる場合にはガラス中の亜鉛含有量をそれに伴って0.006~0.50質量%(60~5000ppm)の範囲内で増加させることが好ましく、逆にガラス中の全酸化鉄含有量を時間とともに増加させる場合にはガラス中の亜鉛含有量をそれに伴って上記の範囲内で減少させることが好ましい。

10

【0016】

ガラス原料に添加する前記亜鉛酸化物(ZnO)の原料としては、硝酸亜鉛($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硫酸亜鉛($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)、亜鉛ハロゲン化物としてフッ化亜鉛($ZnF_2 \cdot 4H_2O$)、臭化亜鉛($ZnBr_2$)、塩化亜鉛($ZnCl_2$)またはヨウ化亜鉛(ZnI_2)、有機亜鉛として安息香酸亜鉛($Zn(C_6H_5CO_2)_2$)、酢酸亜鉛($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$)または磷酸亜鉛($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$)などの亜鉛化合物を挙げることができる。これらの化合物は、ほぼ同等の効果を有するが、コスト面などから、硝酸亜鉛もしくは硫酸亜鉛であることが最も好ましい。

【0017】

本発明の高透過ガラス板は上述のような全酸化鉄および亜鉛酸化物を含有するガラス組成物からなるが、以下にこのガラス組成物について詳述する。

20

【0018】

すなわち本発明の高透過ガラス板は、上記のとおり、質量%で表示して、0.006~2.0%の亜鉛酸化物、0.005~0.020未満の Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄(以下、 $T-Fe_2O_3$ という)、0.008%未満の FeO 、および0~0.25%の酸化セリウムを含有し、かつ Fe_2O_3 に換算した FeO の $T-Fe_2O_3$ に対する割合(以下、 FeO 比という)が40%未満であるソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物からなり、そして4.0mmの厚みにおいて、日射透過率が87.5%以上、C光源を用いて測定した可視光透過率が90.0%以上、C光源を用いて測定した主波長が540~580nm、C光源を用いて測定した刺激純度が0.35%以下である。なお亜鉛酸化物の含有量(質量%)はそれ以外の成分の合計100質量%へ添加する値で表す。

30

【0019】

さらに好ましい範囲は、事実上酸化セリウムを含まず(CeO_2 含有量が0.005質量%未満)、 FeO 比が22%以上で40%未満である組成からなり、4.0mmの厚みにおいて、C光源を用いて測定した刺激純度が0.25%以下であり、これによって特に着色の無い高透過ガラス板が得られる。また0~0.005質量%の酸化セリウム、0.03%以下の酸化マンガンを、0.01%以下の酸化バナジウムを含有するガラス組成物からなる高透過ガラス板は、波長400nm以下の紫外線に暴露、例えばJIS R3212に規定されている耐光性試験に従って紫外線照射すると、4.0mmの厚みにおいて1000nmの波長における光透過率(近赤外域)を0.1%以上、場合によっては0.3%以上向上させることができる。この近赤外域の透過率の向上の原因は、そのすべてが把握されているわけではないが、 FeO 比の低下が寄与しているようである。例えば22%以上の FeO 比を有するガラス板であっても、紫外線照射により FeO 比を3~5%低下させて、 FeO を22%未満にすることができる。

40

【0020】

また別のさらに好ましい範囲は、質量%で表示して、0.02~0.25%の酸化セリウムを含有し、かつ FeO 比が22%未満である組成からなり、4.0mmの厚みにおいて、日射透過率が90.0%以上、C光源を用いて測定した可視光透過率が90.5%以上であり、これによって特に可視光から近赤外光にかけての透過率が高い高透過ガラス板が得られる。

50

【0021】

また、特に紫外線を可視光に効率よく変換するためには、質量％で表示して、0.025～0.20％の酸化セリウムを含有し、波長335nmの紫外線を照射した時の、600nmでの蛍光強度（ベースとなる蛍光強度）に対する395nmでの蛍光強度の比（ $f(395nm)/f(600nm)$ 、以下、蛍光強度比ともいう）が、10以上である高透過ガラス板が好ましい。さらに、0.03～0.15質量％の酸化セリウムを含有し、蛍光強度比が15以上である高透過ガラス板が望ましい。そして、0.05～0.12質量％の酸化セリウムを含有し、蛍光強度比が25以上である高透過ガラス板は、最も効率よく紫外線を可視光に変換するので特に望ましい。

【0022】

上記の本発明のソーダ石灰珪酸塩系のガラス組成物は、上述の酸化鉄、亜鉛酸化物および酸化セリウム以外の、基礎ガラス組成としては、

質量％で表示して、

65～80％の SiO_2 、

0～5％の Al_2O_3 、

0～7％の MgO 、

5～15％の CaO 、

ただし $MgO + CaO$ は7％を超え17％以下、

10～18％の Na_2O 、

0～5％の K_2O 、

ただし $Na_2O + K_2O$ は10～20％、

0.05～0.3％の SO_3 、

が好ましい。なお、上記亜鉛酸化物の含有量は上記基礎ガラス組成の成分の合計100％に対する添加量で表す。

【0023】

また、前記の MgO と CaO の合計（ $MgO + CaO$ ）が10～17質量％であり、前記 SO_3 含有量が0.08～0.15質量％であることがより好ましく、さらに、前記 MgO 含有量が0.5～7質量％であることが溶解性および成形性を向上させるので望ましい。また前記 Al_2O_3 含有量が0.5～5質量％であることが耐水性を向上させるので望ましい。

【0024】

以下に、本発明の高透過ガラス板の組成限定理由を、先に述べた亜鉛酸化物以外の成分について説明する。ただし、以下の組成は質量％で表示したものである。

【0025】

酸化鉄は、ガラス中では Fe_2O_3 と FeO の状態で存在する。 Fe_2O_3 は紫外線吸収能を高める成分であり、 FeO は熱線吸収能を高める成分である。所望の高い透過率を得るためには、 $T - Fe_2O_3$ （ Fe_2O_3 および Fe_2O_3 に換算した FeO の合計）は0.020％未満であり、 FeO は0.008％未満、 FeO 比が40％未満であることが必要である。 $T - Fe_2O_3$ 、 FeO 、 FeO 比が、それぞれの上限量以上になると可視光透過率が低くなり過ぎると共に、 FeO により青色の色調が強くなる。

【0026】

$T - Fe_2O_3$ が0.005％未満の場合には、原料として鉄分の少ない高純度原料を使用する必要があり、コストが著しく上昇するため、0.005％以上含有させる。

【0027】

また、非晶質シリコンを用いた太陽電池パネルのための基板ガラスおよびカバーガラスとしては500～600nm付近の波長の光に対する高い透過率と、適度な日射吸収を有するものが望ましく、この場合には上記の $T - Fe_2O_3$ 量の範囲で、 FeO は0.003％より多くかつ0.008％未満であり、 FeO 比が22％以上で40％未満であることが望ましい。

【0028】

一方、結晶質シリコンを用いた太陽電池パネルのための基板ガラスおよびカバーガラスとしては1000nm付近の波長の光に対する高い透過率を有するものが望ましく、この場合には上記の $T - Fe_2O_3$ 量の範囲で、 FeO は0.004%より少なく、 FeO 比が22%未満であることが望ましい。

【0029】

酸化セリウム(CeO_2)は、 FeO 含有量および FeO 比を調整するのに有効な成分である。特に1000nm付近における高い透過率が望ましい場合に必要の小さい FeO 、 FeO 比を達成するためには、 CeO_2 を0.02~0.25%添加することが好ましい。

【0030】

また、 $T - Fe_2O_3$ を0.005~0.08質量%、 CeO_2 を0~0.20質量%含有するガラスについて、 CeO_2 の含有量と蛍光特性との関係について、図2に示すように、ある特定の CeO_2 の範囲において、特に効率よく、紫外線を吸収し、可視光に変換することが見いだされた。すなわち、0.06%未満の $T - Fe_2O_3$ および0.025~0.20%の CeO_2 を含有することで、蛍光強度比が10以上であり、さらに、 CeO_2 が0.03~0.15%のとき、蛍光強度比が15以上であり、そして、 CeO_2 が0.05~0.12%のとき、蛍光強度比が25以上である高透過ガラス板が得られることを見いだした。

【0031】

上記高透過ガラス板は、特に断面方向から紫外線を入射した場合に、グラデーションのついた蛍光発色を得られ、インテリア用、商品陳列ケース等の用途に好適である。

【0032】

また、上記高透過ガラス板を太陽電池パネル用基板およびカバーガラス等に用いると、発電への寄与がほとんど無い紫外領域のエネルギーを可視域の光に変化し、発電効率を高めることが可能となるため、特に適している。

【0033】

SiO_2 はガラスの骨格を形成する主成分である。 SiO_2 が65%未満ではガラスの耐久性が低下し、80%を超えるとガラスの溶解が困難になる。

【0034】

Al_2O_3 は、必須成分ではないが、ガラスの耐久性、耐水性を向上させる成分である。その含有量が大きくなるとガラスの溶解が困難になるので、 Al_2O_3 の含有量は0~5%である。耐久性、耐水性を向上するためには0.5%以上が好ましく、ガラスの溶解性のためには2.5%以下であることが好ましい。1.0~2.5%の範囲がより望ましい。

【0035】

MgO および CaO はいずれもガラスの耐久性を向上させるとともに、成形時の失透温度、粘度を調整する成分である。 MgO は必須成分ではないが、適度に含有させることにより失透温度を低く保つことが出来るため、0.5%より多いことが好ましく、2%以上がより望ましい。 MgO が7%を超えると失透温度が過度に上昇する。一方、 CaO が5%未満では溶解性が悪化する。また、15%を超えると失透温度が上昇する。13%以下であることがより望ましい。 MgO と CaO の合計が7%以下ではガラスの耐久性が低下する。一方、17%を超えると失透温度が上昇する。15%以下がより好ましい。 MgO と CaO の合計が少ない、例えば10%未満の場合、溶解性の悪化やガラス融液の粘度の上昇を補うために Na_2O を多めとする必要があり、コストの上昇やガラスの化学的耐久性の低下をもたらすので、 MgO と CaO の合計は10%以上であることがより望ましい。

【0036】

Na_2O および K_2O はいずれもガラスの溶解を促進する成分である。 Na_2O が10%未満あるいは Na_2O と K_2O の合計が10%未満では溶解促進効果が乏しい。 Na_2O が18%を超えるか、または Na_2O と K_2O の合計が20%を超えるとガラスの耐久性が低下するため好ましくない。特に耐水性を要求される用途においては、 Na_2O は15%以下が好ましく、14.5%以下にすることがより望ましい。 K_2O は Na_2O に比して原料

10

20

30

40

50

が高価であるため、 K_2O は必須成分ではなく、使用する場合でも5%を超えるのは好ましくない。

【0037】

SO_3 はガラスの清澄を促進する成分である。0.05%未満では通常の溶融方法では清澄効果が不十分となり、0.1%より多いことが望ましい。一方、0.3%を超えるとその分解により生成する SO_2 が泡としてガラス中に残留したり、溶存した SO_3 がリボイルにより泡を発生し易くなる。

【0038】

TiO_2 は必須成分ではないが、本発明が目的とする光学特性を損なわない範囲で、紫外線吸収能を高めるためなどの目的に適量加えることができる。量が多くなり過ぎるとガラスが黄色味を帯び易くなり、また500～600nm付近の透過率が低下するので、その含有量は0.2%未満の範囲で低く抑えることが望ましい。

10

【0039】

また、フッ素、酸化硼素、酸化バリウム、酸化ストロンチウムを含有させても本発明の効果は損なわれないが、これらの成分はコスト上昇や窯寿命、有害物の大気への放出などで好ましくない影響を及ぼす成分であり、実質的に含有させない方が望ましい。

【0040】

上記の組成範囲のガラスに、酸化剤として加える成分は、その効果および紫外吸収という別の好ましい効果から、上記に限定した範囲の酸化セリウムが望ましいが、その他の酸化剤、例えば酸化マンガンを1%以下の範囲で酸化セリウムと組み合わせて、あるいは単独で添加しても良い。

20

【0041】

また、還元剤として SnO_2 を1%以下の範囲で添加しても良い。あるいはまた、本発明が目的とする高透過率を損なわない範囲で通常通り着色剤として、上述の酸化鉄、酸化セリウムおよび酸化マンガン以外に、 Se 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 NiO 、 V_2O_5 、 MoO_3 等を少なくとも1種類同時に添加しても構わないが、着色剤の過度の添加は色調を強くするとともに可視光透過率を低下させるため、実質的に添加しない方が望ましい。例えば V_2O_5 の含有量は0.01質量%以下が望ましい。

【0042】

本発明の高透過ガラスは、急冷強化処理を施す場合に、その効果が有効に発揮される。

30

【0043】

本発明の高透過ガラス板は特に太陽電池パネル用ガラス材料として要求が強く、反射防止膜や導電性膜を成膜して利用される。このような膜を成膜したとしても、ガラスの特性に影響しない。また、これらの成膜の有無に関わらず、急冷強化処理や曲げ加工などの加熱を伴う加工処理が可能である。急冷強化処理は、通常は高透過ガラス板をその軟化点近くの温度まで加熱した後低温の空気その他の流体を接触させて急冷することにより行われる。

【0044】

本発明の高透過ガラス板は、通常0.3mm～30mmの厚みを有しており、そしてインテリア用ガラス、商品陳列用ガラス、展示物保護ケースガラス、高透過無着色窓ガラス、高透過無着色鏡、太陽電池パネル用基板ガラス、太陽電池パネル用カバーガラス、太陽熱利用温水器用材料、太陽熱透過窓ガラス材料、電子レンジ用窓ガラス材料または全面パネル等平面ディスプレイ基板ガラスに適している。

40

【0045】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0046】

意図的にNi金属を含有させたソーダ石灰珪酸塩ガラスについて、全酸化鉄(Fe_2O_3 換算)含有量とNiSの生成のし易さについて検討を行なった結果、図3に示す通りの結果が得られ、全酸化鉄含有量が0.20質量%から減少するにつれてNiSが生成しやす

50

くなり、特に全酸化鉄含有量が0.060質量%以下ではNiSの生成が急激に増大することが観察された。図3の具体的な全酸化鉄含有量およびNi金属添加量と生成したNiS個数およびNiS最大径は表1に示す通りである。これは250cm³の坩堝での実験結果であるが、実際にタンク型熔融炉を用いたソーダ石灰珪酸塩ガラスの熔融および成形の実操業においても、ガラス中の酸化鉄含有量が0.20質量%から減少するにつれて、ソーク処理による強化ガラス板の不良率が増大することが確かめられた。

【0047】

【表1】

	試料1	試料2	試料3
全酸化鉄量 (質量%)	0.018	0.050	0.200
Ni含有量*(ppm)	700	700	700
NiS個数 (個/ガラス100g)	323	113	50
NiS最大径 (μm)	150	120	120

10

*含有させたNiの粒径は149μmである。

【0048】

表2に示すような組成となるように、SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, TiO₂, Na₂SO₄, Fe₂O₃およびカーボン(C)の特級試薬もしくはこれに準じた各原料を混合し、Fe₂O₃の含有量の異なる2種類のガラス原料を調製した。表2の組成No.1はFe₂O₃含有量が0.02質量%未満のソーダ石灰珪酸塩系ガラスであり、組成No.2はFe₂O₃含有量(0.05質量%)のソーダ石灰珪酸塩系ガラスである。事前にNa₂SO₄およびカーボンの使用量とSO₃残存量との関係を調べ、表2の残存量となるようNa₂SO₄はNa₂Oに換算して0.74質量%とし、残りのNa₂O量はNa₂CO₃にて調整した。なお、表2中の組成表示は質量%である。

20

【0049】

【表2】

30

	組成No.1	組成No.2	
SiO ₂	71.9	71.8	
Al ₂ O ₃	1.9	1.9	
MgO	3.9	3.9	
CaO	8.2	8.2	10
Na ₂ O	13.6	13.6	
K ₂ O	0.3	0.3	
TiO ₂	0.030	0.030	
CeO ₂	0	0	
MnO ₂	0	0	
SO ₃	0.200	0.200	
T-Fe ₂ O ₃	0.018	0.050	20
内FeO	0.005	0.015	
計	100.0	100.0	

【 0 0 5 0 】

これら 2 種類のガラス原料に粒径 1 4 9 μ m の N i 金属の粉末と硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) または硫酸亜鉛 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) の粉末を、表 3 および表 4 に示すように各々添加し、試料 4 ~ 4 7 のガラス原料を調製した。なお表中、添加剤の欄の A および B はそれぞれ硫酸亜鉛 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) および硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) を示す。

30

【 0 0 5 1 】

これらのガラス原料を容量 2 5 0 c m³ のアルミナ製坩堝に入れ、6 0 0 °C で 3 0 分間予備加熱した後に、1 3 7 0 °C に保持した電気炉内に挿入して 1 0 分間で 1 4 0 0 °C まで昇温した。さらに、この温度で 2 . 2 時間保持した後に電気炉内から取り出し、キャストしたものを室温まで徐冷したガラスを得た。

得られたガラスについて、実体顕微鏡を用いて N i S の個数を測定した。表 3 および表 4 にその結果を示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 3 】

40

	組成No.	N i 添加量 (ppm)	添加剤*	Zn0換算添加量 (ppm)	N i S 個数 (個/ガラス100g)	
試料4	1	350	A	0	300	
試料5	1	350	A	100	270	
試料6	1	350	A	200	290	10
試料7	1	350	A	300	220	
試料8	1	350	A	400	230	
試料9	1	350	A	1000	110	
試料10	1	140	A	0	52	
試料11	1	140	A	200	24	
試料12	1	35	A	0	4	
試料13	1	35	A	200	3	20
試料14	1	35	A	300	2	
試料15	1	35	A	400	0	
試料16	1	140	B	0	52	
試料17	1	140	B	300	9	
試料18	2	350	B	0	57	
試料19	2	350	B	27	52	
試料20	2	350	B	68	46	30
試料21	2	350	B	103	40	
試料22	2	350	B	205	33	
試料23	2	350	B	410	4	
試料24	2	175	B	0	27	
試料25	2	175	B	27	19	

* 添加剤 A は硫酸亜鉛 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)

添加剤 B は硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

【 0 0 5 3 】

【 表 4 】

	組成No.	N i 添加量 (ppm)	添加剤*	ZnO換算添加量 (ppm)	N i S個数 (個/ガラス100g)	
試料26	2	175	B	68	17	
試料27	2	175	B	103	14	
試料28	2	175	B	205	10	10
試料29	2	87.5	B	0	13	
試料30	2	87.5	B	27	8	
試料31	2	87.5	B	68	2	
試料32	2	87.5	B	103	1	
試料33	2	87.5	B	205	0	
試料34	2	350	A	0	57	
試料35	2	350	A	50	54	20
試料36	2	350	A	126	50	
試料37	2	350	A	189	46	
試料38	2	350	A	378	35	
試料39	2	350	A	756	14	
試料40	2	175	A	0	27	
試料41	2	175	A	50	20	
試料42	2	175	A	126	10	30
試料43	2	175	A	189	2	
試料44	2	175	A	378	2	
試料45	2	87.5	A	0	15	
試料46	2	87.5	A	50	9	
試料47	2	87.5	A	126	0	

40

【 0 0 5 4 】

表 3 ~ 4 より、 $T - Fe_2O_3$ 含有量が 0 . 0 5 0 質量%であるガラス（組成No. 2）においては、ガラス原料に硝酸亜鉛（ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ）もしくは硫酸亜鉛（ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ）を微量添加することにより、ガラス製品中の N i S 生成の抑制に大きな効果があることがわかる。一方、 $T - Fe_2O_3$ が 0 . 0 2 質量%未満のガラス（組成No.1）では硝酸亜鉛、硫酸亜鉛の添加量が少ないと N i S 生成の防止効果が見られず、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛の添加量を増加することにより N i S 生成の防止効果が現れることがわかる。

【 0 0 5 5 】

表 3 ~ 4 の結果を元に、各 Fe_2O_3 含有量のガラスについて N i S の生成量が半減する ZnO 換算の添加割合をプロットしたのが図 4 である。この図から明らかなように、 $T - F$

50

Fe_2O_3 含有量が0.050質量%の $\text{T}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含有するガラスに比べ、 $\text{T}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.018質量%のガラスでは、 NiS の発生量を半減するためには、 ZnO に換算して、2～4倍程度、約100ppm以上の硝酸塩もしくは硫酸塩を用いる必要があることがわかる。

【0056】

(例1～18)

酸化物に換算し質量%で表示して表5～7に示した組成になる原料を、低鉄ケイ砂、アルミナ、石灰石、ドロマイト、ソーダ灰、ボウ硝、酸化マグネシウム、酸化セリウム、二酸化マンガ、硫酸亜鉛($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)および炭素系還元剤を用いて調合し、この原料を電気炉中で1450に加熱、熔融した。4時間熔融した後、ステンレス板上にガラス素地を流し出し、室温まで徐冷して、厚さ約10mmのガラス板を得た。表中の濃度は、いずれも質量%表示である。

10

【0057】

次いで、このガラス板の表面を研磨して、4.0mmの厚さのガラス板サンプルを得た。これを用いて、光学特性として、それぞれC光源を用いて可視光透過率、主波長、刺激純度、日射透過率および蛍光強度比を測定した。蛍光強度比は、上記サンプルに335nmの紫外線を照射し、各波長での発光強度を測定し、蛍光強度を表す指標として、蛍光強度比(395nmでの蛍光強度/600nmでの蛍光強度)を計算した。また、耐水性は、JIS3502に従って Na_2O の溶出量(mg)を測定した。表5～7に、得られたサンプルの光学特性値、耐水性を示す。

20

【0058】

上述の例1～18における各ガラス原料の調製において、さらに粒径149 μm のNi金属の粉末を上記原料の合計(酸化物換算)のそれぞれに対して150ppmになるように添加した以外は例1～18と同様にして厚さ約10mmのガラス板(ZnO 添加Ni添加サンプル)18種を得た。また上述の例1～18において各ガラス原料の調製において、硫酸亜鉛の添加を行わずかつ粒径149 μm のNi金属の粉末を上記原料の合計(酸化物換算)のそれぞれに対して150ppmになるように添加した以外は例1～18と同様にして厚さ約10mmのガラス板(ZnO 不添加Ni添加サンプル)18種を得た。

【0059】

この2組のサンプルについて実体顕微鏡を用いてNiSの個数を測定したところ、 ZnO を添加しないNi添加サンプルでは、ガラス100gあたり30～50個のNiS粒子が観察されたが、 ZnO を添加したNi添加サンプルでは観察されたNiS粒子はガラス100gあたり0～10個であった。

30

【0060】

【表5】

	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	71.1	70.4	69.8	69.7	68.0	71.5	
Al ₂ O ₃	1.8	2.0	2.9	4.8	2.5	0.2	
MgO	4.4	2.1	3.9	2.1	5.9	4.8	
CaO	9.0	11.2	7.8	8.9	8.1	7.2	10
Na ₂ O	12.6	12.9	14.6	13.2	14.1	15.1	
K ₂ O	0.8	1.1	0.7	0.9	0.9	0.9	
SO ₃	0.23	0.22	0.28	0.09	0.12	0.14	
T-Fe ₂ O ₃	0.019	0.019	0.018	0.018	0.016	0.016	
TiO ₂	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	20
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
ZnO	0.010	0.010	0.015	0.015	0.020	0.020	
FeO	0.005	0.007	0.006	0.005	0.004	0.006	
FeO比(%)	26	37	33	28	25	38	
可視光透過率(%)	91.4	90.8	91.1	91.4	91.5	90.9	
日射透過率(%)	90.3	89.1	89.8	90.3	90.7	89.5	30
主波長(nm)	558	552	553	557	562	552	
刺激純度(%)	0.19	0.18	0.18	0.19	0.19	0.17	
蛍光強度比	0	1	2	0	0	1	
耐水性(mg)	0.59	0.80	0.50	0.15	0.76	1.69	

【 0 0 6 1 】

【 表 6 】

40

	7	8	9	10	11	12	
SiO ₂	71.7	71.7	71.6	71.6	71.5	71.5	
Al ₂ O ₃	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
MgO	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	
CaO	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	10
Na ₂ O	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	
K ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
SO ₃	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	
T-Fe ₂ O ₃	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	
TiO ₂	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
CeO ₂	0	0.04	0.06	0.10	0.14	0.20	
MnO ₂	0	0	0	0	0	0	20
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
ZnO	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	
FeO	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.001	
FeO比(%)	27	20	20	13	13	7	
可視光透過率(%)	91.2	91.6	91.6	91.7	91.6	91.6	
日射透過率(%)	90.0	90.7	90.6	91.0	91.0	91.3	30
主波長(nm)	554	565	565	570	571	573	
刺激純度(%)	0.19	0.20	0.20	0.20	0.24	0.30	
蛍光強度比	2	21	31	28	16	11	
耐水性(mg)	0.58	0.58	0.58	0.58	0.59	0.59	

【 0 0 6 2 】

【 表 7 】

40

	13	14	15	16	17	18	
SiO ₂	71.0	71.7	71.6	72.0	71.1	71.1	
Al ₂ O ₃	1.4	1.7	1.7	1.7	1.8	1.5	
MgO	4.3	4.0	4.2	4.2	4.4	6.2	
CaO	8.6	8.5	8.5	8.5	9.0	8.7	10
Na ₂ O	13.5	13.0	13.0	12.5	12.6	11.1	
K ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0	
SO ₃	0.22	0.23	0.20	0.21	0.23	0.23	
T-Fe ₂ O ₃	0.019	0.019	0.011	0.011	0.013	0.013	
TiO ₂	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	
CeO ₂	0.22	0.10	0.05	0.06	0.10	0.10	
MnO ₂	0	0.06	0	0.08	0	0	20
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
ZnO	0.020	0.020	0.050	0.050	0.040	0.40	
FeO	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	
FeO比(%)	5	11	18	9	15	15	
可視光透過率(%)	91.6	91.6	91.7	91.8	91.7	91.7	
日射透過率(%)	91.2	91.0	91.0	91.3	90.9	90.9	30
主波長(nm)	573	570	567	570	568	568	
刺激純度(%)	0.31	0.23	0.20	0.21	0.20	0.20	
蛍光強度比	9	26	27	27	28	28	
耐水性(mg)	0.79	0.57	0.52	0.44	0.53	0.44	

【 0 0 6 3 】

【 発明の効果 】

以上に説明したように、本発明によれば、 0 . 0 2 質量%未満の Fe₂O₃に換算した全酸化鉄を含有するソーダ石灰珪酸塩系のガラスに、 0 . 0 0 6 ~ 0 . 2 0 質量%の亜鉛酸化物を含有させることによって、NiS生成の低減または完全消滅に十分な効果を得ることが可能であり、ガラス製品の品質を向上させることが可能である。

【 0 0 6 4 】

また亜鉛酸化物の添加により、可視光透過率や紫外線透過率を殆ど変化させないだけでなく、着色性や粘性あるいは膨張等のガラスの諸物性値を変化させず、特に高透過率を確保しつつ、従来通りの品質を保つことができるので、実用上のメリットは大きい。

【 0 0 6 5 】

また、本発明によってNiSを殆ど含まないガラス製品を製造することが可能となり、強

40

30

10

20

50

化ガラスの製造工程においても急冷強化処理後にNiS含有のガラスを除去するための熱処理（ソーク処理）工程が不要となるため、製造コストの低減を図ることが可能である。またソーク処理におけるガラス破損率が減少し製品歩留まりを向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のガラス組成物の好適な全酸化鉄の含有量と亜鉛酸化物の含有量を示すグラフ。

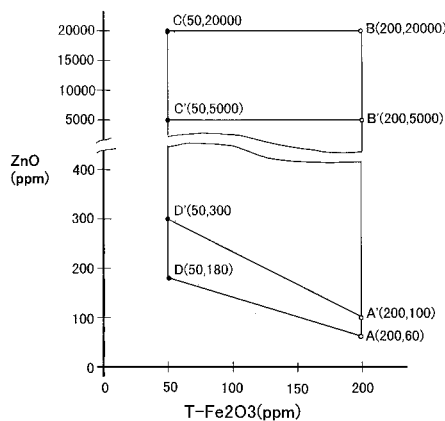
【図2】 $T-Fe_2O_3$ および CeO_2 の含有量と蛍光強度比との関係を示すグラフ。

【図3】 ソーダ石灰珪酸塩系ガラスにおける Fe_2O_3 の含有量と生成するNiS個数の関係を表すグラフ。

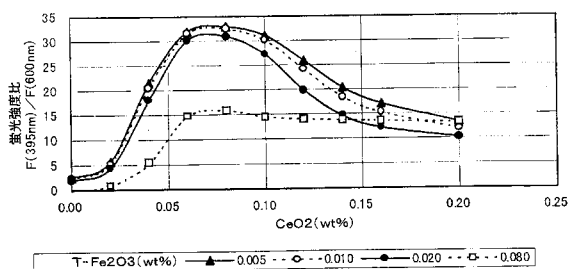
【図4】 ソーダ石灰珪酸塩系ガラスにおけるNi添加量とNiS半減に必要なZnO含有量の関係を表すグラフ。

10

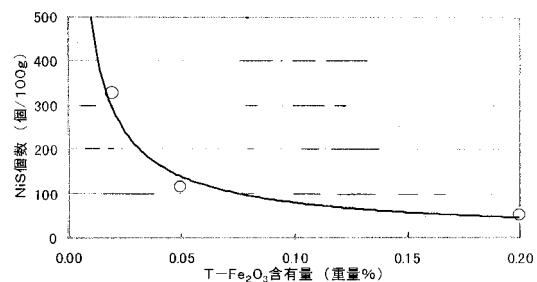
【図1】



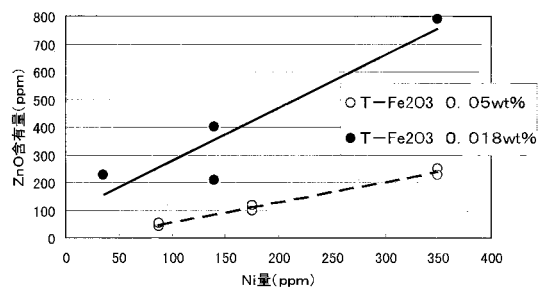
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 瀬戸 康德

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内

審査官 相田 悟

(56)参考文献 特開平08-188444(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00-14/00