

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月29日(29.10.2015)

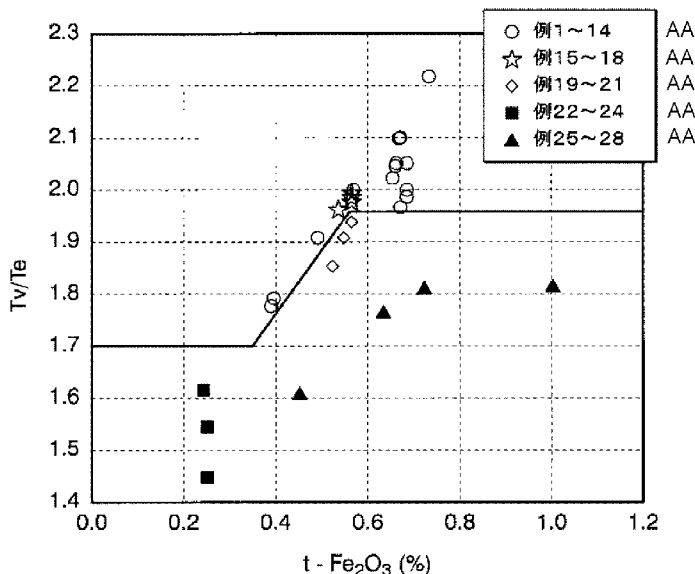


(10) 国際公開番号
WO 2015/163412 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 4/02 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062383
 - (22) 国際出願日: 2015年4月23日(23.04.2015)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2014-089594 2014年4月23日(23.04.2014) JP
 - (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 嶋田 勇也 (SHIMADA, Yuya); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 荒井 雄介 (ARAI, Yusuke); 〒1008405 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 Tokyo (JP). 近藤 裕己 (KONDO, Yuki); 〒1008405 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 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HEAT-RAY-ABSORBING GLASS PLATE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 熱線吸収ガラス板およびその製造方法



AA Example

(57) Abstract: Provided is a heat-ray-absorbing glass plate which simultaneously provides high visible-light transmittance and low solar transmittance, and also suppresses the development of an amber color. This heat-ray-absorbing glass plate is one containing iron, tin and sulfur, wherein when displayed as mass percentages on an oxide basis, MgO is 4.5% or less, total tin content is less than 0.4% when calculated as SnO₂, and the ratio (SnO₂/SO₃) of total tin content to total sulfur content expressed in terms of SO₃ is 0.2-100.

(57) 要約: アンバー発色を抑えた低い日射透過率および高い可視光透過率を同時に満足する熱線吸収ガラス板を提供する。本発明の熱線吸収ガラス板は、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MgOが4.5%以下で、SnO₂に換算した全錫量が0.4%未満、全錫量とSO₃に換算した全硫黄量の割合(SnO₂/SO₃)が0.2~100である。

WO 2015/163412 A1

明 細 書

発明の名称：熱線吸収ガラス板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱線吸収ガラス板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱線吸収ガラス板には、日射透過率が低いこと、および、可視光透過率が高いことが求められる。すなわち、JIS R 3106 (1998) 規定の日射透過率（以下、 T_e とも記す。本願では4 mm厚さ換算とする。）と、JIS R 3106 (1998) 規定の可視光透過率（A光源、2度視野）（以下、 T_v とも記す。本願では4 mm厚さ換算とする。）の比 T_v/T_e が高いことが求められている。

一般的に、酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 に換算した全鉄量（以下、3価の鉄量と区別するために $t-Fe_2O_3$ とも記す。）が多いと日射透過率が低くなるため T_v/T_e の値を高くしやすくなるが、同時に可視光透過率も低くなる。全鉄量が少なければ可視光透過率は高くなるが日射透過率も高くなり、 T_v/T_e の値は低くなる。

熱線吸収ガラス板としては、たとえば、特許文献1が提案されている。すなわち、Redoxが0.38～0.60であり、酸化物基準の質量百分率表示で、 SO_3 ：0.005～0.18%を含み、多硫化物を実質的に含まないソーダライムシリカガラスからなり、着色成分として、質量百分率表示または質量百万分率表示で、I)～V)のいずれかを含む熱線吸収ガラス板である。

- I) Fe_2O_3 に換算した全鉄：0.6～4%、
 FeO : 0.23～2.4%、
 CoO : 40～500 ppm、
 Se : 5～70 ppm、
 Cr_2O_3 : 15～800 ppm、

- TiO_2 : 0.02~1%.
 II) Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.4~1%、
 CoO : 4~40 ppm、
 Cr_2O_3 : 0~100 ppm。
 III) Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.9~2%、
 FeO : 0.34~1.2%、
 CoO : 90~250 ppm、
 Se : 0~12 ppm、
 TiO_2 : 0~0.9%。
 IV) Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.7~2.2%、
 FeO : 0.266~1.32%、
 Se : 3~100 ppm、
 CoO : 0~100 ppm。
 V) Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.9~2%、
 FeO : 0.34~1.2%、
 CoO : 40~150 ppm、
 Cr_2O_3 : 250~800 ppm、
 TiO_2 : 0.1~1%。

また、特許文献2には、日射透過率、4mm厚さ換算値で42%以下であり、可視光透過率（A光源2度視野）が4mm厚さ換算値で70%以上であり、透過光の主波長が、492~520nmであり、酸化物基準の質量百分率表示で、実質的に下記の組成のソーダライムシリカガラスからなる。 SiO_2 : 65~75%、 Al_2O_3 : 3%を超え、6%以下、 MgO : 0%以上2%未満、 CaO : 7~10%、 Fe_2O_3 に換算した全鉄 : 0.45~0.65%、 TiO_2 : 0.2~0.8%、 CoO 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 および MnO からなる群から選ばれるいずれの1種も実質的に含まず、全鉄量を Fe_2O_3 に換算した全鉄質量と2価の FeO 質量の割合（Redox）が42%を超え、60%以下である熱線吸収ガラス板が提案されている。

また、特許文献3には、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：0.025%以上を含み、 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（Redox）が、質量百分率表示で60～80%であり、全スズ中の2価のスズの割合が、モル百分率表示で0.1%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が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：米国特許第6673730号明細書
特許文献2：国際公開第2012/102176号
特許文献3：国際公開第2011/093284号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] 特許文献1の熱線吸収ガラス板の中には、 T_e が低くかつ T_v が高いものもあるが、全鉄量が少なければ T_v/T_e の値は低く、また、全鉄量が多ければ日射透過率も低くなり、 T_v/T_e の値が高くなるが、全鉄量に対する T_v/T_e の値としては充分ではなかった。

特許文献2の熱線吸収ガラスの中でRedoxの高いガラスに関しては、 T_v/T_e の値が高くなるものもあるが、Redoxが高いために SO_3 を含むとアンバー発色が生じることがある。

特許文献3のガラス板は、スズを含有しているためアンバー発色を抑えることはできるが、 MgO の含有量が少ないために T_e が高かった。

本発明は、アンバー発色を抑えた低い日射透過率および高い可視光透過率を同時に満足する熱線吸収ガラス板、およびその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明の熱線吸収ガラス板は、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 MgO が4.5%以下で、 SnO_2 に換算した全錫

量が0.4%未満、全錫量と SO_3 に換算した全硫黄量の割合 (SnO_2/SO_3) が0.2~100であることを特徴とする。

本発明の熱線吸収ガラス板は、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 と、酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 に換算した全鉄量 $t - \text{Fe}_2\text{O}_3$ が、ガラス板の4mm厚さ換算値で次式の関係であってよい。

$t - \text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.351%未満の時、 $T_v/T_e > 1.70$ 、

$t - \text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.351%以上0.559%未満の時、

$T_v/T_e > 1.252 \times (t - \text{Fe}_2\text{O}_3) + 1.260$ 、

$t - \text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.559%以上の時、 $T_v/T_e > 1.960$ 。

[0006] 本発明の熱線吸収ガラス板は、青色のガラス板を得るためには、JIS Z 8701 (1982) 規定の透過光の主波長 D_w が、ガラス板の4mm厚さ換算値で492nm未満であってよい。

[0007] 本発明の熱線吸収ガラス板は、緑色のガラス板を得るためには、JIS Z 8701 (1982) 規定の透過光の主波長 D_w が、ガラス板の4mm厚さ換算値で492nm以上であってよい。

[0008] 本発明の熱線吸収ガラス板は、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4mm厚さ換算値で2.0以上であってよい。

[0009] 本発明の熱線吸収ガラス板は、JIS R 3106 (1998) 規定の日射透過率 T_e がガラス板の4mm厚さ換算値で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4mm厚さ換算値で60%以上であってよい。

[0010] 本発明の熱線吸収ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、 SO_3 に換算した全硫黄量が0.005%以上、0.1%以下であってよい。

[0011] 本発明の熱線吸収ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3

に換算した全鉄量が0.01%~1.0%であってよい。

[0012] 本発明の熱線吸収ガラス板は、 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。

[0013] 本発明の熱線吸収ガラス板は、 SnO_2/SO_3 と Fe-redox の比（ SnO_2/SO_3 ）/ Fe-redox が0.0025~5であってよい。

[0014] 本発明の熱線吸収ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、下記の組成を含有するソーダ石灰シリカガラスであってよい。

SiO_2	: 65~75%、
Al_2O_3	: 3%を超え、6%以下、
MgO	: 0%以上、2%未満、
CaO	: 7~10%、
Na_2O	: 5~18%、
K_2O	: 0~5%、
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%。

[0015] 本発明の熱線吸収ガラス板は、青色や緑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。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）。

[0016] 本発明の熱線吸収ガラス板は、紫外線透過率を下げ、緑色や黄色のガラス板を得るためには、実質的に TiO_2 を含み、酸化物基準の質量百分率表示で、 TiO_2 の含有量が3%以下であってよい。

[0017] 本発明の熱線吸収ガラス板は、コストを低く抑えるためには、 CeO_2 を実質的に含まなくてよい。

[0018] 本発明の熱線吸収ガラス板は、紫外線透過率を下げるためには、実質的に CeO_2 を含み、酸化物基準の質量百分率表示で、 CeO_2 の含有量が3%以下であってよい。

[0019] 本発明の熱線吸収ガラス板は、 $\beta\text{-OH}$ が 0.15mm^{-1} 以上であってよい。

[0020] 本発明の熱線吸収ガラス板の製造方法は、ガラス原料を熔融し、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、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MgOが4.5%以下で、SnO₂に換算した全錫量が0.4%未満、全錫量とSO₃に換算した全硫黄量の割合(SnO₂/SO₃)が0.2~100である熱線吸収ガラス板を得ることを特徴とする。

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

[0021] 本発明の熱線吸収ガラス板は、低い日射透過率および高い可視光透過率を同時に満足する。特に、本発明によれば、酸化物基準の質量百分率表示で、Fe₂O₃に換算した全鉄量t-Fe₂O₃に対して、従来よりも可視光透過率の比Tv/Teが高い熱線吸収ガラスを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]例1~28のt-Fe₂O₃とTv/Teの関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 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熱線吸収ガラス板は、鉄、スズおよび硫黄の各元素を含み、MgOの含有量、および、SnO₂に換算した全錫量、および全錫量とSO₃に換算した全硫黄量の割合(SnO₂/SO₃)を調整することによって、Tv/Teと、酸化物基準の質量百分率表示で、Fe₂O₃に換算した全鉄量t-Fe₂O₃が、ガラス板の4mm厚さ換算値で次式の関係を満たすことに特徴がある。

t-Fe₂O₃が0.351%未満の時、 $Tv/Te > 1.70$ 、

t-Fe₂O₃が0.351%以上0.559%未満の時、

$Tv/Te > 1.252 \times (t-Fe_2O_3) + 1.260$ 、

t-Fe₂O₃が0.559%以上の時、 $Tv/Te > 1.960$ 。

[0024] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示でMgOが4.5%以下である。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4.5%以下であれば、失透しにくくなる。また、MgOの含有量が4.5%以下の熱線吸収ガラス板は、MgOの含有量が4.5%以上の熱線吸収ガラス板と同一のTvで比較した場合、Teが低い。したがって、MgOの含有量が4.5%以下であれば、可視光透過性を損なわずに熱線吸収性を容易に向上させることができる。

MgOの含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0%以上、2.0%未満が好ましく、0~1.0%がより好ましく、0~0.5%がさらに好ましく、0%~0.2%が特に好ましく、実質的に含有しないことが最も好ましい。

[0025] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、スズを含み、酸化物基準の質量百分率表示で、SnO₂に換算した全錫量が0.4%未満である。SnO₂は、鉄や硫黄の酸化還元反応の緩衝材として作用し、アンバー発色を抑える。SnO₂に換算した全錫量が0.4%未満であれば、SnO₂の揮散が少なく、コストを低く抑えることができる。SnO₂に換算した全錫量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.02~0.3%が好ましく、0.05%~0.25%がより好ましく、0.09~0.23%がさらに好ましく、0.15~0.22%が特に好ましい。

[0026] 本実施形態の熱線吸収ガラス板におけるSO₃に換算した全硫黄の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で、0.005%以上、0.1%以下であることが好ましい。SO₃に換算した全硫黄の含有量が0.005%以上であれば、ガラス溶解時の清澄効果が良く、泡残りが発生しない。SO₃の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.008%以上がより好ましく、0.01%以上がさらに好ましく、0.013%以上が特に好ましい。一方で、SO₃が多くなりすぎるとアンバー発色によりTvが低下する。SO₃の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.05%以下がより好ましく、0.0

3%以下がさらに好ましく、0.02%未満が特に好ましく、0.016%未満が最も好ましい。

[0027] 本実施形態の熱線吸収ガラス板における全錫量と全硫黄量の割合 ($\text{SnO}_2 / \text{SO}_3$) は0.2~100である。全錫量と全硫黄量の割合 ($\text{SnO}_2 / \text{SO}_3$) が0.2以上であれば、アンバー着色の発生を抑えることができる。100以下であれば、揮散が少なく、コストを低く抑えることができる。 $\text{SnO}_2 / \text{SO}_3$ は1~50がより好ましく、3~30がさらに好ましく、5~20が特に好ましい。

[0028] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 に換算した全鉄量が0.01%以上、1.0%以下であることが好ましい。 Fe_2O_3 に換算した全鉄の含有量が0.01%以上であれば、Teを低く抑えることができる。 Fe_2O_3 に換算した全鉄の含有量の増加に伴いTeが低くなるがTvも低下する。 Fe_2O_3 に換算した全鉄量を1.0%以下にすれば、Tvの低下を防ぎTv/Teを1.85(4mm厚さ換算)以上にできる。 Fe_2O_3 に換算した全鉄量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.1~0.9%がより好ましく、0.3~0.9がより一層好ましく、0.4~0.8%がさらに好ましく、0.5~0.75%が特に好ましく、0.60~0.70%が最も好ましい。

[0029] 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 Fe_2O_3 の量として表しているが、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い。

通常、ガラス中には2価の鉄が存在している。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、赤外線吸収能について着目した場合、3価の鉄(Fe^{3+})よりも2価の鉄(Fe^{2+})が多い方が好ましい。したがって、Teを低く抑える点では、全鉄量を Fe_2O_3 に換算した全鉄質量と2価のFeO質量の割合(以下、この割合をFe-redoxとも記す。すなわち、Fe-redox(%)は、 $\text{Fe}^{2+} / (\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ で表わされる。)を高め

ることが好ましい。

[0030] 本実施形態の熱線吸収ガラス板における $Fe-redox$ は、55%以上であることが好ましい。 $Fe-redox$ が55%以上であれば、 Te を低く抑えることができる。 $Fe-redox$ は、57%以上が好ましく、59%以上がより好ましい。一方で、 $Fe-redox$ が高くなりすぎると、ガラス原料の溶融工程が複雑になる。 $Fe-redox$ は、80%以下が好ましく、70%以下がより好ましく、65%以下がさらに好ましい。

[0031] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、 SnO_2/SO_3 と $Fe-redox$ の比 (SnO_2/SO_3) / $Fe-redox$ が0.0025~5であることが好ましい。0.0025以上であれば、アンバー着色の発生を抑えることができる。5以下であれば、揮散が少なく、コストを低く抑えることができる。0.05~3がより好ましく、0.08~2がさらに好ましく、0.15~1が特に好ましく、0.2~0.5が最も好ましい。

[0032] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、下記の組成を含有するソーダライムシリカガラスであることが好ましい。特に、本実施形態の熱線吸収ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で、実質的に下記の組成のソーダライムシリカガラスからなることが好ましい。

SiO_2	: 65~75%、
Al_2O_3	: 3%を超え、6%以下、
MgO	: 0%以上、2%未満、
CaO	: 7~10%、
Na_2O	: 5~18%、
K_2O	: 0~5%、
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%。

[0033] SiO_2 の含有量が65%以上であれば、耐候性が良好となる。 SiO_2 の含有量が75%以下であれば、失透しにくくなる。 SiO_2 の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で67~73%が好ましく、68~71%がより好

ましい。

[0034] Al_2O_3 は、耐候性を向上させる成分である。

Al_2O_3 の含有量が3%を超えれば、耐候性が良好となる。 Al_2O_3 の含有量が6%以下であれば、溶融性が良好となる。 Al_2O_3 の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で3.1~5%が好ましく、3.2~4%がより好ましい。

[0035] 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7%以上であれば、溶融性、耐候性が良好となる。 CaO の含有量が10%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7.5~9.5%が好ましく、8~9%がより好ましい。

[0036] Na_2O はガラス原料の溶融を促進する成分である。 Na_2O の含有量が5%以上であれば、溶融性が良好となる。 Na_2O の含有量が18%以下であれば、耐候性が良好となる。 Na_2O の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で10~17%が好ましく、12~16%がより好ましく、14~15%が特に好ましい。

[0037] K_2O はガラス原料の溶融を促進する成分である。 K_2O の含有量が5%以下であれば、耐候性が良好となる。 K_2O の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0.5~3%が好ましく、1~2%がより好ましく、さらには1.3~1.7%が好ましい。

[0038] 本実施形態の熱線吸収ガラス板においては、ガラス原料の溶融を促進するために、 SrO を含んでもよい。 SrO の含有量は、酸化物基準の質量百分率表示で0~5%が好ましく、0~3%がより好ましい。さらに好ましくは1%以下、さらには0.5%以下、さらには実質的に含有しないことが好ましい。 SrO の含有量が5%以下であれば、ガラス原料の溶融を十分に促進することができる。

[0039] また、本実施形態の熱線吸収ガラス板においては、ガラス原料の溶融を促進するために、 BaO を含んでもよい。 BaO の含有量は、酸化物基準の質

量百分率表示で0～5%が好ましく、0～3%がより好ましい。さらに好ましくは1%以下、さらには0.5%以下、さらには実質的に含有しないことが好ましい。BaOの含有量が5%以下であれば、ガラス原料の溶融を十分に促進することができる。

[0040] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、黄色にならず青色や緑色のガラス板を得るためには、TiO₂を実質的に含まなくてもよい。

[0041] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、紫外線透過率を下げ、緑色や黄色のガラス板を得るためには、酸化物基準の質量百分率表示で、TiO₂の含有量が0%を超えて含有してもよい。0%を超えて含有すれば、紫外線透過率が下がり、また、緑色や黄色のガラス板を得ることができる。0.1%以上がより好ましく、0.3%以上がさらに好ましく、0.5%以上が特に好ましい。一方で、TiO₂の含有量を3%以下にすればTvを高くすることができる。2%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましい。

[0042] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、コストを低く抑えるためには、CeO₂を実質的に含まなくてもよい。

[0043] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、紫外線透過率を下げるためには、酸化物基準の質量百分率表示で、CeO₂の含有量が0%を超えて含有すれば、紫外線透過率を下げるることができる。0.1%以上がより好ましく、0.3%以上がさらに好ましく、0.5%以上が特に好ましい。一方で、CeO₂の含有量を3%以下にすればTvを高くすることでき、また、コストを低く抑えることができる。2%以下がより好ましく、1%以下がさらに好ましく、0.8%未満が特に好ましく、0.6%未満が最も好ましい。

[0044] 本実施形態の熱線吸収ガラス板の比重は、2.48～2.55が好ましく、2.50～2.53がより好ましい。本発明の熱線吸収ガラス板の比重を、通常のソーダライムシリカガラスと同等にすることによって、製造時の組成変更（即ち、素地替え）の効率を向上できる。

本実施形態の熱線吸収ガラス板の比重は、ガラスの組成を調整することによって調整できる。上記比重にするためには、SiO₂ / (MgO + CaO)

の質量比を、6.0～9.0にすることが好ましく、6.7～8.7にすることがより好ましい。また、SrO及び／またはBaOを含有する場合にも、同様にSiO₂／(MgO+CaO+SrO+BaO)の質量比を、6.0～9.0にすることが好ましく、6.7～8.7にすることがより好ましい。

[0045] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、青色のガラス板を得るためには、JIS Z 8701(1982)規定の透過光の主波長Dwが、ガラス板の4mm厚さ換算値で492nm未満であることが好ましい。491nm未満がより好ましく、490nm未満がさらに好ましく、489nm未満が特に好ましい。

[0046] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、緑色のガラス板を得るためには、JIS Z 8701(1982)規定の透過光の主波長Dwが、ガラス板の4mm厚さ換算値で492nm以上であることが好ましい。494～565nmがより好ましく、496～560nmがさらに好ましく、498～530nmが特に好ましく、499～510nmが最も好ましい。

[0047] Tv/Teは、Fe₂O₃に換算した全鉄量t-Fe₂O₃に大きく依存する。t-Fe₂O₃が少ないとTv/Teを大きくすることは困難で、t-Fe₂O₃が多いとTv/Teを大きくすることは比較的容易である。同一のt-Fe₂O₃と比較したとき、本実施形態の熱線吸収ガラス板は、従来の熱線吸収ガラス板よりもTv/Teが大きいことに特徴がある。

本実施形態の熱線吸収ガラス板のTv/Teは、ガラス板の4mm厚さ換算値でt-Fe₂O₃が0.351%未満の時、1.70より大きい。Tv/Teが1.70より大きければ、低い日射透過率および高い可視光透過率を同時に満足できる。Tv/Teは1.75より大きいことが好ましく、1.80より大きいことがさらに好ましい。

また、t-Fe₂O₃が0.351%以上0.559%未満の時、Tv/Teは「1.252×(t-Fe₂O₃)+1.260」で求められる値より大きい。「1.252×(t-Fe₂O₃)+1.260」で求められる値より

大きければ、低い日射透過率および高い可視光透過率を同時に満足できる。

また、 $t - Fe_2O_3$ が0.559%以上の時も、 T_v / T_e は「 $1.252 \times (t - Fe_2O_3) + 1.260$ 」で求められる値より大きくてもよい。 T_v / T_e は「 $1.252 \times (t - Fe_2O_3) + 1.270$ 」で求められる値より大きいことがより好ましく、「 $1.252 \times (t - Fe_2O_3) + 1.280$ 」で求められる値より大きいことがさらに好ましい。

また、 $t - Fe_2O_3$ が0.559%以上の時、 T_v / T_e は、1.960より大きい。 T_v / T_e が1.960より大きければ、低い日射透過率および高い可視光透過率を同時に満足できる。 $t - Fe_2O_3$ が0.567%以上の時、 T_v / T_e は1.970より大きいことが好ましく、 $t - Fe_2O_3$ が0.575%以上の時、1.980より大きいことがさらに好ましく、 $t - Fe_2O_3$ が0.583%以上の時、1.990より大きいことが特に好ましく、 $t - Fe_2O_3$ が0.591%以上の時、2.0より大きいことが最も好ましい。

[0048] 本実施形態の熱線吸収ガラス板の T_e は、50%以下であることが好ましく、45%以下であることがより好ましく、40%以下がさらに好ましく、35%以下であることが特に好ましい。本実施形態において、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。

本実施形態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。本実施形態において、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。

- [0049] 本実施形態の熱線吸収ガラス板の中の水分含有量を示す指標としての $\beta-OH$ 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。 $\beta-OH$ は、 $0.15\sim 0.45\text{ mm}^{-1}$ 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。ここで、 $\beta-OH$ は、以下の式により求められた値である。

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

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。

- [0050] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、車両用、建築用のいずれにも用いることができ、特に建築用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枚の本発明の熱線吸収ガラス板からなる複層ガラス、または本発明の熱線吸収ガラス板と他のガラス板との複層ガラスとして用いる。

- [0051] 本実施形態の熱線吸収ガラス板は、たとえば、下記の工程(i)~(v)を順に経て製造される。

(i) 目標とするガラス組成になるように、珪砂、その他のガラス母組成原料、鉄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 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1550^{\circ}\text{C}$ (例えば、約 1500°C)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、フロート法等のガラス板成形法により所

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、本発明の熱線吸収ガラス板とする。

(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。

[0052] ガラス母組成原料としては、珪砂、ソーダ灰、石灰石、長石等、通常のソーダライム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。

還元剤としては、炭素、コークス等が挙げられる。還元剤は、熔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。

[0053] 以上説明した本実施形態の熱線吸収ガラス板にあつては、鉄、スズおよび硫黄の各元素を含み、 MgO の含有量、および、 SnO_2 に換算した全錫量、および全錫量と全硫黄量の割合(SnO_2/SO_3)を調整することによって、 T_v/T_e と、酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 に換算した全鉄量 $t-Fe_2O_3$ が、ガラス板の4mm厚さ換算値で次式の間係を満足する。

$t-Fe_2O_3$ が0.351%未満の時、 $T_v/T_e > 1.70$ 、

$t-Fe_2O_3$ が0.351%以上0.559%未満の時、

$T_v/T_e > 1.252 \times (t-Fe_2O_3) + 1.260$ 、

$t-Fe_2O_3$ が0.559%以上の時、 $T_v/T_e > 1.960$ 。

実施例

[0054] 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。

[0055] ($Fe-redox$)

得られたガラス板について、分光光度計により測定したガラスのスペクトル曲線から $Fe-redox$ を算出した。

[0056] (T_v)

得られたガラス板について、JIS R3106規定の可視光透過率 (T

v) (A光源、2度視野の測定条件下における値)を4mm厚さ換算値で求めた。

[0057] (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。

[0058] (Dw)

得られたガラス板について、JIS Z8701(1982)規定の透過光の主波長(Dw)を4mm厚さ換算値で求めた。

[0059] (β -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、 β -OHを算出した。

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

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。

[0060] 表1~5に示すガラス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。ガラス原料をるつぼに入れ、 1500°C で2時間加熱し、熔融ガラスとした。熔融ガラスをカーボン板上に流し出し、冷却した。得られた板状ガラスの両面を研磨し、厚さ4mmのガラス板を得た。ガラス板について、分光光度計(Perkin Elmer社製、Lambda950)を用いて1nmごとに透過率を測定し、Te、Tv、Dwを求めた。また、前記ガラスを研磨し、厚さ2mmとし、このガラス板について、FT-IR(サーモニコレー社製、Thermo Nicolet Avatar370)を用いて 1cm^{-1} ごとに透過率を測定し、上記式に基づき、 β -OHを得た。結果を表1~5に示す。

なお、表5のTv、Te、DwおよびTv/Teの欄において、括弧をもって表示した数値は、計算値を示す。

[0061] [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	70.5	70.3	70.2	70.0	70.1	70.1	69.9
	Al ₂ O ₃	3.4	3.4	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	MgO	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.4	9.4	9.4
	Na ₂ O	13.9	14.0	14.3	14.2	14.1	14.1	14.1	14.0	14.0
	K ₂ O	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	t-Fe ₂ O ₃	0.66	0.66	0.65	0.57	0.49	0.40	0.39	0.67	0.73
	TiO ₂	0.02	0.02	0.01	0.33	0.60	0.88	0.80	0.71	0.84
	CeO ₂									
	SnO ₂	0.19	0.19	0.19	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
SO ₃	0.006	0.007	0.020	0.021	0.022	0.024	0.023	0.014	0.014	
Fe-redox(%)		61	66	60	63	61	62	62	59	62
SnO ₂ /SO ₃		30.31	29.13	9.50	10.00	9.55	8.75	9.13	15.03	15.00
(SnO ₂ /SO ₃)/Fe-redox		0.49	0.44	0.16	0.16	0.16	0.14	0.15	0.26	0.24
β -OH (mm ⁻¹)		0.28	0.26	0.36	0.28	0.28	0.28	0.28	0.26	0.27
Tv(%)		68.4	66.8	68.8	69.8	72.1	74.8	75.2	65.1	62.2
Te(%)		33.4	31.8	33.9	34.9	37.7	41.7	42.3	30.9	28.0
Dw(nm)		487.7	488.1	488.1	491.6	495.9	501.7	499.5	499.6	503.7
Tv/Te		2.05	2.10	2.03	2.00	1.91	1.79	1.78	2.11	2.22
$1.252 \times (t\text{-Fe}_2\text{O}_3) + 1.260$		2.09	2.09	2.07	1.97	1.87	1.76	1.75	2.10	2.17

[0062]

[表2]

		例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
組成 (%)	SiO ₂	74.6	66.9	71.6	70.7	70.7	70.0	71.9	70.2	70.2
	Al ₂ O ₃	0.5	5.6	3.4	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2	3.2
	MgO	0.5	1.8	0.0	0.1	0.1	0.6	0.3	0.3	0.3
	CaO	11.1	7.6	9.2	9.3	9.3	8.3	8.7	8.7	8.7
	Na ₂ O	9.4	17.2	10.6	14.3	14.3	14.1	12.1	14.1	14.1
	K ₂ O	3.0	0.0	4.4	1.5	1.5	1.1	1.1	1.1	1.1
	t-Fe ₂ O ₃	0.68	0.68	0.68	0.67	0.66	0.56	0.56	0.54	0.56
	TiO ₂				0.01	0.01	0.31	0.31	0.71	0.42
	CeO ₂						1.84	1.84	1.10	1.30
	SnO ₂	0.22	0.22	0.22	0.10	0.05				
SO ₃	0.005	0.006	0.005	0.013	0.015					
Fe-redox(%)	56	54	53	62	60	58	56	58	59	
SnO ₂ /SO ₃	42.98	37.25	42.98	7.69	3.33	-	-	-	-	
(SnO ₂ /SO ₃)/Fe-redox	0.77	0.69	0.82	0.12	0.06	-	-	-	-	
β-OH (mm ⁻¹)	0.30	0.26	0.32	0.30	0.25	0.23	0.28	0.22	0.31	
Tv(%)	69.3	66.4	70.4	68.0	68.3	70.5	70.2	70.5	70.3	
Te(%)	34.6	33.4	35.7	33.1	33.4	35.6	35.2	35.9	35.4	
Dw(nm)	488.2	488.3	488.5	489.0	489.3	493	504	503	494	
Tv/Te	2.00	1.99	1.97	2.05	2.04	1.98	1.99	1.96	1.99	
1.252 × (t-Fe ₂ O ₃)+1.260	2.11	2.11	2.11	2.10	2.09	1.96	1.96	1.93	1.96	

[0063]

[表3]

		例19	例20	例21	例22	例23	例24
組成(%)	SiO ₂	68.9	69.1	69.2	72.3	72.3	72.3
	Al ₂ O ₃	3.5	3.5	3.2	1.3	1.3	1.3
	MgO	0.0	0.3	0.3	4.7	4.7	4.7
	CaO	10.0	9.6	9.3	8.3	8.3	8.3
	Na ₂ O	14.5	14.5	14.0	12.5	12.5	12.5
	K ₂ O	0.3	0.3	1.1	0.6	0.6	0.6
	t-Fe ₂ O ₃	0.54	0.52	0.56	0.25	0.25	0.24
	TiO ₂	0.31	0.34	0.31			
	CeO ₂	1.85	1.78	1.85			
	SnO ₂				0.23	0.23	0.23
	SO ₃				0.061	0.062	0.057
Fe-redox(%)		55	53	55	61.0	72.7	77.9
SnO ₂ /SO ₃		-	-	-	-	-	-
(SnO ₂ /SO ₃)/Fe-redox		-	-	-	-	-	-
β -OH (mm ⁻¹)		0.21	0.33	0.27	-	-	-
Tv(%)		71.4	72.6	71.0	81	79	76
Te(%)		37.4	39.1	36.6	56	51	47
Dw(nm)		494	496	494			
Tv/Te		1.91	1.86	1.94	1.45	1.55	1.62
1.252 × (t-Fe ₂ O ₃)+1.260		1.94	1.91	1.97	1.57	1.57	1.56

[0064]

[表4]

		例25	例26	例27	例28
組成(%)	SiO ₂	73.3~73.9			
	Al ₂ O ₃	0.12~0.16			
	MgO	3.6~3.8			
	CaO	8.5~8.8			
	Na ₂ O	13.2~13.6			
	K ₂ O	0.031~0.034			
	t-Fe ₂ O ₃	0.632	0.72	0.45	1.0
	TiO ₂				
	CeO ₂				
	SnO ₂				
	SO ₃				
CoO	0.0006	0.0006	0.0007	0.0007	
Fe-redox(%)	50.3	47.5	58	36	
SnO ₂ /SO ₃	-	-	-	-	
(SnO ₂ /SO ₃)/Fe-redox	-	-	-	-	
β -OH (mm ⁻¹)	-	-	-	-	
LTA(%) 厚さ3.9mm	66.2	65.5	72.4	65.8	
TSET(%)厚さ3.9mm	37.4	36.1	44.9	36.2	
Dw(nm)	-	-	-	-	
LTA/TSET	1.77	1.81	1.61	1.82	
1.252 × (t-Fe ₂ O ₃)+1.260	2.05	2.16	1.82	2.51	

[0065]

[表5]

		例29	例30	例31	例32	
組成(%)	SiO ₂	69.9	69.3	71.5	70.8	
	Al ₂ O ₃	3.4	3.3	0.4	0.4	
	MgO	0.1	0.1	4.1	4.1	
	CaO	9.4	9.3	8.8	8.7	
	Na ₂ O	13.8	13.6	13.2	13.1	
	K ₂ O	1.6	1.6	0.1	0.1	
	t-Fe ₂ O ₃	0.65	0.65	0.59	0.59	
	TiO ₂	0.02	0.02			
	CeO ₂	0.99	1.96	0.99	1.96	
	SnO ₂	0.19	0.19	0.22	0.22	
	SO ₃	0.006	0.006	0.010	0.010	
	Fe-redox(%)		61	61	61	61
	SnO ₂ /SO ₃		31.67	31.67	22.53	22.35
(SnO ₂ /SO ₃)/Fe-redox		0.52	0.52	0.37	0.37	
β -OH (mm ⁻¹)		0.22	0.28	0.22	0.28	
Tv(%)		(67.9)	(67.7)	(68.7)	(68.1)	
Te(%)		(32.9)	(32.3)	(34.5)	(33.8)	
Dw(nm)		(487.0)	(487.0)	(487.0)	(487.1)	
Tv/Te		(2.06)	(2.07)	(2.00)	(2.01)	
1.252 × (t-Fe ₂ O ₃)+1.260		2.08	2.07	2.00	1.99	

[0066] 例1～14、29～32は実施例であり、例15～28は比較例である。

例15～21は特許文献2(国際公開第2012/102176号)に記載されている実施例、例22～24は特許文献3(国際公開第2011/093284号)に記載されている実施例、例25～28は特許文献1(米国特許第6673730号明細書)に記載されている実施例から引用した。例25～28は可視光透過率の指標としてLTAが、日射透過率の指標としてTSETが用いられているが、LTAとTv、TSETとTeは同じものとして比較した。

実施例である例1～14、29～32の本発明の熱線吸収ガラス板は、次の式を満足しており、Tv/Teが大きい値であった。

t-Fe₂O₃が0.351%未満の時、 $Tv/Te > 1.70$ 、

t-Fe₂O₃が0.351%以上0.559%未満の時、

$Tv/Te > 1.252 \times t-Fe_2O_3 + 1.260$ 、

$t - \text{Fe}_2\text{O}_3$ が0.559%以上の時、 $T_v / T_e > 1.960$ 。

図1において、上記関係式の境界線を実線で示している。

比較例である例15～18のガラス板は、 T_v / T_e は大きいですが、 SnO_2 を含まないため、 SO_3 を含有することによるアンバー発色を呈することにより色が不均質となる。

比較例である例19～21のガラス板は、 SnO_2 を含まないため、アンバー発色を抑えるために Fe-redox を低くする必要があった。

比較例である例22～24のガラス板は、 MgO の含有量が多いために T_e が大きくなり、 T_v / T_e が小さかった。

比較例である例25～28のガラス板は、 $t - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の割合に対して、 T_v / T_e は十分に大きくない。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明の熱線吸収ガラス板は、低い日射透過率および高い可視光透過率を同時に満足するという特徴を有しているため、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2014-089594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。

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MgOが4.5%以下で、SnO₂に換算した全錫量が0.4%未満、全錫量とSO₃に換算した全硫黄量の割合(SnO₂/SO₃)が0.2~100である、熱線吸収ガラス板。

[請求項2] 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と、酸化物基準の質量百分率表示で、Fe₂O₃に換算した全鉄量t-Fe₂O₃が、ガラス板の4mm厚さ換算値で次式の関係にある請求項1に記載の熱線吸収ガラス板。

t-Fe₂O₃が0.351%未満の時、 $T_v/T_e > 1.70$ 、

t-Fe₂O₃が0.351%以上0.559%未満の時、

$T_v/T_e > 1.252 \times (t - Fe_2O_3) + 1.260$ 、

t-Fe₂O₃が0.559%以上の時、 $T_v/T_e > 1.960$

。

[請求項3] 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と、酸化物基準の質量百分率表示で、Fe₂O₃に換算した全鉄量t-Fe₂O₃が、ガラス板の4mm厚さ換算値で次式の関係にある請求項1に記載の熱線吸収ガラス板。

t-Fe₂O₃が0.351%未満の時、 $T_v/T_e > 1.70$ 、

t-Fe₂O₃が0.351%以上0.575%未満の時、

$T_v/T_e > 1.252 \times (t - Fe_2O_3) + 1.260$ 、

t-Fe₂O₃が0.575%以上の時、 $T_v/T_e > 1.980$

。

[請求項4] 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と、酸化物基準の質量百分率表示で、Fe₂O

$t - Fe_2O_3$ が、ガラス板の4 mm厚さ換算値で次式の関係にある請求項1に記載の熱線吸収ガラス板。

$t - Fe_2O_3$ が0.351%未満の時、 $T_v / T_e > 1.70$ 、

$t - Fe_2O_3$ が0.351%以上の時、

$T_v / T_e > 1.252 \times (t - Fe_2O_3) + 1.260$ 。

[請求項5] JIS Z 8701 (1982) 規定の透過光の主波長 D_w が、ガラス板の4 mm厚さ換算値で492 nm未満である請求項1～4のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項6] JIS Z 8701 (1982) 規定の透過光の主波長 D_w が、ガラス板の4 mm厚さ換算値で492 nm以上である請求項1～4のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項7] 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2.0以上である請求項1～6のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項8] 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%以上である請求項1～7のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項9] 酸化物基準の質量百分率表示で、 SO_3 に換算した全硫黄量が0.005%以上、0.1%以下である請求項1～8のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項10] 酸化物基準の質量百分率表示で、 SO_3 に換算した全硫黄量が0.005%以上、0.02%未満である請求項1～9のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項11] 酸化物基準の質量百分率表示で、 Fe_2O_3 に換算した全鉄量が0.01%～1.0%である請求項1～10のいずれか一項に記載の熱

線吸収ガラス板。

[請求項12] 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1～11のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項13] SnO_2/SO_3 と $Fe-redox$ の比(SnO_2/SO_3)/ $Fe-redox$ が0.0025～5である請求項1～12のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項14] 酸化物基準の質量百分率表示で、下記の組成を含有するソーダライムシリカガラスである、請求項1～13のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

SiO_2	: 65～75%、
Al_2O_3	: 3%を超え、6%以下、
MgO	: 0%以上、2%未満、
CaO	: 7～10%、
Na_2O	: 5～18%、
K_2O	: 0～5%、
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%。

[請求項15] TiO_2 を実質的に含まない請求項1～14のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項16] TiO_2 を実質的に含み、酸化物基準の質量百分率表示で、 TiO_2 の含有量が3%以下である請求項1～15のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

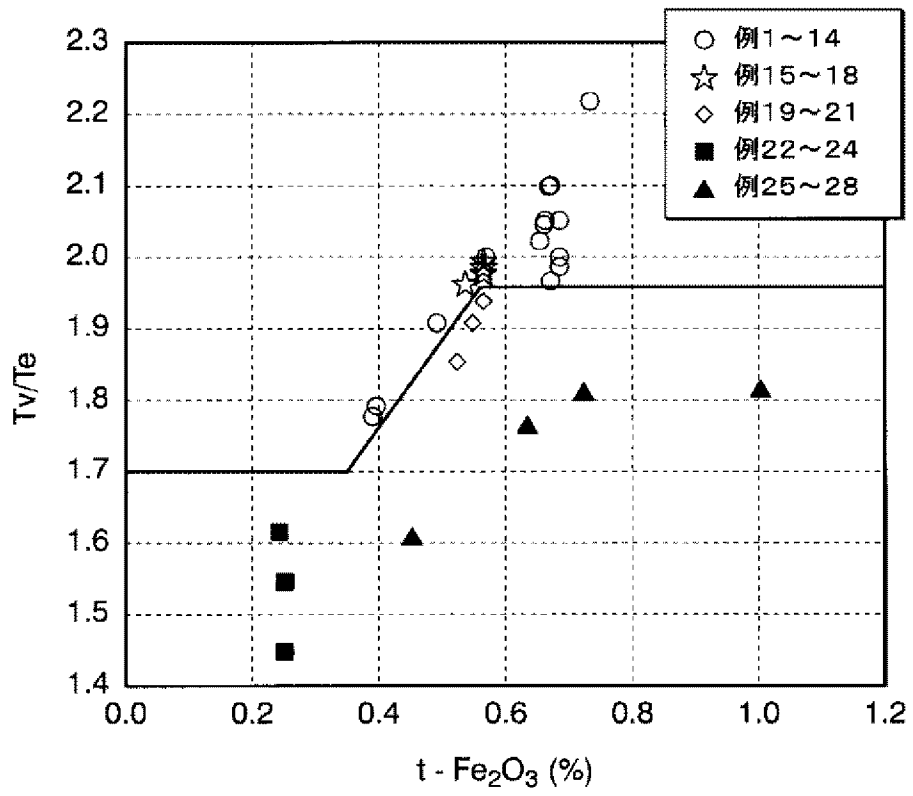
[請求項17] CeO_2 を実質的に含まない請求項1～16のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項18] CeO_2 を実質的に含み、酸化物基準の質量百分率表示で、 CeO_2 の含有量が3%以下である請求項1～16のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項19] β -OHが 0.15 mm^{-1} 以上である、請求項1～18のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板。

[請求項20] ガラス原料を溶融し、成形するソーダ石灰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1～19のいずれか一項に記載の熱線吸収ガラス板を得る、熱線吸収ガラス板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/062383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C4/02(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-132709 A (Central Glass Co., Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims; examples 3, 4 & US 2007/0072760 A1 & WO 2005/042425 A1 & EP 1681277 A1 & CN 1874967 A	1-4, 6-9, 13, 16, 17, 20 5, 10-12, 14, 15, 18, 19
X A	JP 2005-162537 A (Central Glass Co., Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; examples & US 2007/0072760 A1 & WO 2005/042425 A1 & EP 1681277 A1	1-4, 6, 8, 9, 16, 17, 20 5, 7, 10-15, 18, 19

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 June 2015 (09.06.15)	Date of mailing of the international search report 23 June 2015 (23.06.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-502304 A (Libbey-Owens-Ford Co.), 23 April 1992 (23.04.1992), claims; examples & US 5013487 A & WO 1991/002923 A1 & EP 439602 A & AU 6338490 A & BR 9006884 A & ZA 9006388 A & CA 2021655 A1	1, 5, 6, 8, 11, 16, 17, 20 2-4, 7, 9, 10, 12-15, 18, 19
X A	JP 9-208254 A (Central Glass Co., Ltd.), 12 August 1997 (12.08.1997), claims; examples 7, 8 (Family: none)	1, 6, 8, 11, 13, 16, 18, 20 2-5, 7, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 19
X A	JP 2009-242131 A (Nihon Yamamura Glass Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; example 8 (Family: none)	1, 16, 17, 20 2-15, 18, 19
X A	JP 2006-265001 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims; example A6 (Family: none)	1, 9-12, 15, 17, 18 2-8, 13, 14, 16, 19, 20
X A	JP 2012-180262 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; example 5 & US 2013/0316162 A1 & WO 2012/108417 A1 & TW 201233657 A & CN 103298758 A & KR 10-2013-0135905 A	1, 9-11, 15-20 2-8, 12-14
X A	JP 2011-162379 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; example 6 (Family: none)	1, 9, 11, 13, 15, 17, 20 2-8, 10, 12, 14, 16, 18, 19
X A	JP 10-152339 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 09 June 1998 (09.06.1998), claims; example 6 & US 5925583 A & GB 2317611 A & TW 422824 B	1, 9, 11, 16, 17, 20 2-8, 10, 12-15, 18, 19
X A	JP 2010-1216 A (Schott AG.), 07 January 2010 (07.01.2010), sample 7 & US 2005/0090377 A1 & WO 2005/042423 A1 & EP 2319812 A1 & CN 1886348 A & HK 1101509 A	1, 11, 15-17, 20 2-10, 12-14, 18, 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062383

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-293571 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), claims; examples 1, 5 (Family: none)	1, 11, 16, 17, 19 2-10, 12-15, 18, 20
X A	JP 2005-320225 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), claims; examples & US 2007/0213195 A1 & WO 2005/097696 A1 & EP 1743875 A1 & KR 10-2007-0009613 A & TW 200535109 A & CN 1938238 A	1, 9, 11, 16, 17, 20 2-8, 10, 12-15, 18, 19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C03C4/02(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C03C1/00-14/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） INTERGLAD		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2005-132709 A（セントラル硝子株式会社）2005.05.26, 特許請求の範囲、実施例3, 4 & US 2007/0072760 A1 & WO 2005/042425 A1 & EP 1681277 A1 & CN 1874967 A	1-4, 6-9, 13, 16, 17, 20 5, 10-12, 14, 15, 18, 19
X A	JP 2005-162537 A（セントラル硝子株式会社）2005.06.23, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0072760 A1 & WO 2005/042425 A1 & EP 1681277 A1	1-4, 6, 8, 9, 16, 17, 20 5, 7, 10-15, 18, 19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09.06.2015	国際調査報告の発送日 23.06.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 増山 淳子 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 9830

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 4-502304 A (リビナーオーウエンズーフォード・カンパニー) 1992.04.23, 特許請求の範囲、実施例 & US 5013487 A & WO 1991/002923 A1 & EP 439602 A & AU 6338490 A & BR 9006884 A & ZA 9006388 A & CA 2021655 A1	1, 5, 6, 8, 11, 1 6, 17, 20 2-4, 7, 9, 10, 1 2-15, 18, 19
X A	JP 9-208254 A (セントラル硝子株式会社) 1997.08.12, 特許請求の 範囲、実施例7, 8 (ファミリーなし)	1, 6, 8, 11, 13, 16, 18, 20 2-5, 7, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 19
X A	JP 2009-242131 A (日本山村硝子株式会社) 2009.10.22, 特許請求 の範囲、実施例8 (ファミリーなし)	1, 16, 17, 20 2-15, 18, 19
X A	JP 2006-265001 A (旭硝子株式会社) 2006.10.05, 特許請求の範囲、 例A6 (ファミリーなし)	1, 9-12, 15, 17 , 18 2-8, 13, 14, 16 , 19, 20
X A	JP 2012-180262 A (日本電気硝子株式会社) 2012.09.20, 特許請求 の範囲、実施例5 & US 2013/0316162 A1 & WO 2012/108417 A1 & TW 201233657 A & CN 103298758 A & KR 10-2013-0135905 A	1, 9-11, 15-20 2-8, 12-14
X A	JP 2011-162379 A (旭硝子株式会社) 2011.08.25, 特許請求の範囲、 実施例6 (ファミリーなし)	1, 9, 11, 13, 15 , 17, 20 2-8, 10, 12, 14 , 16, 18, 19
X A	JP 10-152339 A (日本板硝子株式会社) 1998.06.09, 特許請求の範 囲、実施例6 & US 5925583 A & GB 2317611 A & TW 422824 B	1, 9, 11, 16, 17 , 20 2-8, 10, 12-15 , 18, 19
X A	JP 2010-1216 A (ショット アクチエンゲゼルシャフト) 2010.01.07, サンプル7 & US 2005/0090377 A1 & WO 2005/042423 A1 & EP 2319812 A1 & CN 1886348 A & HK 1101509 A	1, 11, 15-17, 20 2-10, 12-14, 1 8, 19

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2002-293571 A (日本電気硝子株式会社) 2002. 10. 09, 特許請求の範囲、実施例 1, 5 (ファミリーなし)	1, 11, 16, 17, 19 2-10, 12-15, 18, 20
X A	JP 2005-320225 A (日本電気硝子株式会社) 2005. 11. 17, 特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0213195 A1 & WO 2005/097696 A1 & EP 1743875 A1 & KR 10-2007-0009613 A & TW 200535109 A & CN 1938238 A	1, 9, 11, 16, 17, 20 2-8, 10, 12-15, 18, 19