

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3698558号
(P3698558)

(45) 発行日 平成17年9月21日(2005.9.21)

(24) 登録日 平成17年7月15日(2005.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

C03C 3/095

C03C 4/08

// C09K 3/00

F I

C03C 3/095

C03C 4/08

C09K 3/00 1 O 4 Z

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-248383
 (22) 出願日 平成10年9月2日(1998.9.2)
 (65) 公開番号 特開2000-103639(P2000-103639A)
 (43) 公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)
 審査請求日 平成13年11月1日(2001.11.1)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-214699
 (32) 優先日 平成10年7月30日(1998.7.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000002200
 セントラル硝子株式会社
 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
 (74) 代理人 100108671
 弁理士 西 義之
 (72) 発明者 町下 汎史
 三重県松阪市大口町1510 セントラル
 硝子株式会社 硝子研究所内
 (72) 発明者 中屋 和敏
 三重県松阪市大口町1510 セントラル
 硝子株式会社 硝子研究所内

審査官 塩見 篤史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線吸収ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ソーダ石灰シリカ系ガラスで、不純物としての鉄分含有量が Fe_2O_3 換算で0.10wt%未満であり、紫外線吸収成分、色調調整成分の含有量において、 CeO_2 が1.5～2.6wt%(ただし1.7wt%以下を除く)、 TiO_2 が0～1.1wt%、 V_2O_5 が0～0.10wt%、硫黄分が SO_3 換算で0.16～0.28wt%、 CoO が0～0.0020wt%であり、板厚5mmにおける紫外線透過率が10%以下、可視光透過率が83%以上、主波長が535～575nmであることを特徴とする紫外線吸収ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、建築用、各種車両・輸送機用の窓ガラス、ショーケース用透視ガラス、ディスプレイ用基板ガラス等として有用なクリアー、すなわち無着色または殆ど着色していない透明な紫外線吸収ガラスであって、熱強化や熱曲げ加工が可能な前記紫外線吸収ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、物品、特に有機質物品を劣化させたり褪色させたりし、また人体の皮膚等に悪影響を及ぼす紫外線を遮蔽するクリアーなガラスが求められている。

【0003】

10

20

従来より、 Fe_2O_3 が比較的低廉な紫外線吸収成分であり、かつ可視域にわたる広い光吸収があってガラスに着色を与え、これを含む各種着色系の紫外線あるいは更に赤外線を遮蔽するガラスは多く出願されている。

【0004】

特開平6-92678号公報には、紫外線赤外線吸収ガラスに関し、鉄分を Fe_2O_3 換算で0.1～0.8 wt%、 CeO_2 を0.3～2 wt%、 TiO_2 を0～1 wt%、 CoO を0～0.006 wt%、 Se を0～0.0015wt%、 NiO を0～0.01wt%含むものが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

前記特開平6-92678号公報の発明においては、 Fe_2O_3 が0.1wt%以上であるが、前記したように Fe_2O_3 は可視光透過率を減ずるものであり、過剰に含むべきではなく、原料中の不純物として含まれる最小限に留めるべきである。また、該公知例においては有害な結晶物である NiS を起生する恐れのある NiO を任意成分として含む。更に、その実施例にも記載されるように紫外線透過率が24%（於4mm厚）を越え、紫外線吸収性能において充分とはいえない。

10

【0006】

クリアーガラスについてみれば、比較的着色を与えない紫外線吸収成分としては CeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 等が公知であり、これらと色調調整成分等の組合せについて、例えば本出願人の出願にかかる特願平9-31830号には、紫外線吸収性ガラスに関し、鉄分を Fe_2O_3 換算で0.08～0.15wt%、 CeO_2 を1.3～1.7 wt%、 TiO_2 を0.5～0.8 wt%、 CoO を0.0005～0.0015 wt%含み、還元率 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leq 0.05$ である発明を開示している。

20

【0007】

この場合、可視光透過率が75%以上、紫外線透過率が13%以下とするものであるが、いずれにおいても充分とはいえない。また、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \leq 0.05$ に維持するには高度の操窯技術を必要とする。

【0008】

更に、有効な紫外線吸収成分である Fe_2O_3 を0.08wt%以上必要とするが、 Fe_2O_3 は可視光透過率を減じ、着色を与えるものであり、過剰に含むべきではなく、むしろ原料中の不純物として含まれる最小限に留めるべきである。

【0009】

本発明は、紫外線の遮断（吸収）能がきわめて高く、かつ可視光透過率が高いクリアーなガラスを提供するものである。

30

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ソーダ石灰シリカ系ガラスで、不純物としての鉄分含有量が Fe_2O_3 換算で0.10wt%未満であり、紫外線吸収成分、色調調整成分の含有量において、 CeO_2 が1.5～2.6 wt%（ただし1.7wt%以下を除く）、 TiO_2 が0～1.1wt%、 V_2O_5 が0～0.10wt%、硫黄分が SO_3 換算で0.16～0.28wt%、 CoO が0～0.0020wt%であり、板厚5mmにおける紫外線透過率が10%以下、可視光透過率が83%以上、主波長が535～575 nmである紫外線吸収ガラスとするものである。

40

【0013】

前記可視光透過率はJIS R 3106により測定法が規定されるところの波長380～780nmにおける平均透過率であり、紫外線透過率はISO/DIS 13837 Bにより測定法が規定されるところの波長300～380nmにおける平均透過率である。

また、主波長はJIS Z 8722により測定、算定法が規定される。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明において、ソーダ石灰シリカ系ガラスとは、通常フロート板ガラスとして多用されるガラスで、主成分組成が、 SiO_2 67～75wt%、 Al_2O_3 0～3 wt%、 CaO 6～12wt%、 MgO 2～6 wt%、 Na_2O 10～15wt%、 K_2O 0～3 wt%からなり、この範囲において溶融成形

50

性に優れ、低廉な原料を用いて容易かつ効率的に製造でき、実用上も耐候、耐久性に富むことは公知の事項である。

【0015】

紫外線吸収剤、色調調整剤としては以下の成分からなる。

鉄分はクリアーガラス原料において、不純物として混入してくる範囲にとどめるべきである。通常、精製した天然原料である珪砂、石灰石、ドロマイト等から不純物として混入するが、その量はガラス中 Fe_2O_3 換算で0.05wt%以上、0.10wt%未満であり、本発明においても0.10wt%未満とするものである。 Fe_2O_3 は、厳密にはガラス融液において、その酸化還元状態に応じて Fe^{3+} と Fe^{2+} が可逆的に変化し、平衡状態にある。 Fe^{3+} においては紫外域に吸収を有するが、可視域の短波長側にも吸収を有しガラスに着色を与え、 Fe^{2+} は近赤外域に吸収を有するが、可視域の長波長側にも吸収を有しガラスに着色を与えるので好ましくなく、上記したように不純物として混入してくる0.10wt%未満とする。

10

【0016】

CeO_2 は、可視光線から紫外線にわたる境界域において紫外線を鋭敏に遮断（吸収）する成分として主要な紫外線吸収剤であって、ガラス中 0.7wt%未満であると所期の紫外線吸収能が得られない。また 2.6wt%を越えると、紫外域のみならず、可視域の波長の下限（380nm）を越えて光吸収がおよび、ガラスに黄色系の着色を与える。従って 0.7～2.6 wt%の範囲で含有させるものである。

【0017】

TiO_2 は CeO_2 と同様に紫外線吸収能を有する比較的安価な材料で、適宜 CeO_2 に対し補足的に導入する。但し TiO_2 をガラス中 1.3wt%を越えて導入すると、やはり可視域の波長の下限（380nm）を越えて光吸収がおよび、ガラスに黄色系の着色を与えるので、1.3 wt%以下とする。

20

【0018】

V_2O_5 はやはり強い紫外線吸収能を有するもので、適宜 CeO_2 に対し補足的に導入する。但し可視域である 440nm、および 630nm付近に吸収を有し、ガラス中0.12wt%を越えると、ガラスに緑色系の着色を与える。従って0.12wt%以下とする。

【0019】

清澄剤として硫酸塩、例えば Na_2SO_4 のかたちで導入する硫黄分(SO_3)は、酸化剤としての作用も有し、 CeO_2 、および TiO_2 紫外域の吸収を安定化させる。また少量混入する鉄分においても $\text{Fe}^{3+} \gg \text{Fe}^{2+}$ として Fe^{2+} の影響を最小限に留める。 SO_3 がガラス中に0.08wt%未満であると、その作用が小さく、0.30wt%を越えるとガラスが発泡し易く、却って清澄作用が損なわれ、良品質のガラスを得難くなるので、ガラス中0.08～0.30wt%の範囲とする。

30

【0020】

CoO は可視域の 525～650nm に複数の吸収ピークを有し、ピーク全体の吸収端が短波長側において 450nm、長波長側において 700nmというブロードなもので、それ自体ガラスに青色系の着色を与える。ガラス中前記 Fe_2O_3 (FeO)、 CeO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 の含有割合によっては可視域全域にわたる分光透過率（透過率－波長）曲線が必ずしも平坦的ではなく、僅かに着色する場合があるが、このような場合において CoO が有効に作用し、無彩色ガラスの色調に近づけることができる。従って CoO は適宜に導入するものであるが、ガラス中0.0025 wt%を越えると、前記青色系の着色が目立ってくるので、0～0.0025wt%以下の範囲とする。

40

【0021】

なお、前記硫酸塩の分解を促進するうえでカーボンの添加は有効であるが、それは還元剤であるので、添加量を極力抑制すべきであり、硫酸塩の量にもよるが、ガラス（バッチガラス化量）100重量部に対し約 0.2重量部以下とする。

【0022】

本発明において、板厚 5 mmにおける紫外線透過率が10%以下であり、従来20%程度以下においても紫外線遮断能の顕著性が認められていたのに対し、更なる向上を計り、人体の皮膚等への悪影響を最小限とするのは勿論、特に内装品に多い有機物品の褪色、劣化を更に

50

大幅に抑制できる。より好ましくは紫外線透過率を8%以下とする。また板厚5mmにおける可視光透過率が80%以上であり、いわゆる透明クリアガラスのそれに近似する。より好ましくは可視光透過率が83%以上とする。更に主波長を530~575nmと中性域とすることにより、彩色の片寄りを抑え、透明クリアガラスとして好適なものとすることができる。

【0023】

本発明における好適な形態としては、紫外線吸収成分、色調調整成分としてのCeO₂が1.5~2.6wt%(ただし1.7wt%以下を除く)、TiO₂が0~1.1wt%、V₂O₅が0~0.10wt%、硫黄分がSO₃換算で0.16~0.28wt%、CoOが0~0.0020wt%であり、板厚5mmにおける紫外線透過率が10%以下、可視光透過率が83%以上、主波長が535~575nmである紫外線吸収ガラスとするものである。この実施形態においては紫外線吸収成分としてCeO₂とTiO₂とを組合せ、V₂O₅を使用しないケース、CeO₂とV₂O₅とを組合せ、TiO₂を使用しないケース、CeO₂のみのケース等各種バリエーションがある。

10

【0025】

本発明においては、板厚1mm前後の薄板ガラスから10mm前後の厚板ガラスまで適用でき、平板ガラスは勿論、熱曲げ加工したガラス、あるいは熱強化ガラス(半強化、超強化ガラスを含む)、各種機能性膜を形成したもの等を含む。また、単板ガラスとしてのみならず、本発明にかかるガラス同士、または本発明にかかるガラスと他のガラスとの合せガラスや複層ガラスとすることもできる。

【0026】

20

【実施例】

以下本発明の実施例について説明する。

〔原料の調製〕

ガラス原料として、珪砂、長石、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、芒硝、炭酸セリウム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウムおよびカーボンを採用した。

【0027】

主成分として、ガラス中SiO₂ 71.9wt%、Al₂O₃ 2.0wt%、MgO 3.7wt%、CaO 8.4wt%、Na₂O 13.0wt%、K₂O 1.0wt%、(上記主成分全体100wt%)となるようバッチ調製し、これに各種紫外線吸収成分、色調調整成分を所望量添加して調製した。

【0028】

30

〔ガラスの作製〕

所望組成に沿って600gのガラスに相当する原料を秤量調合してつばに充填し、箱形電気炉内において、1480℃程度の温度で約4時間程度溶融し、清澄なガラス融液とした後、つばを取出し、耐熱、不活性なカーボン板上に流出、流延させて板ガラス状とし、更に徐冷し、厚み約5mm程度に光学研磨して、大きさ100×100mmのガラス板とし、ガラス成分組成分析および各種光学特性等の測定用供試ガラスとした。

【0029】

〔各種測定〕

各供試ガラスについて、ガラス組成(紫外線吸収成分、色調調整成分含有率)はJIS R-3101に基づく湿式分析法で分析した。可視光透過率はJIS R-3106に則り、U-4000型自記分光光度計(日立製作所社製)による分光透過率曲線における波長380~780nmにおけるD光源に対する平均透過率で求めた。紫外線透過率はISO/DIS 13837 B法に則り上記同様の手段で、波長300~380nmにおける平均透過率を求めた。

40

更にJIS Z-8722に則り、上記測定値より主波長λD(nm)、刺激純度Pe(%)を算定した。

【0030】

供試ガラスの紫外線吸収、色調調整にかかわる各成分の分析値、および光学特性測定結果について表1~表3に示す。表中Tuv(%)が紫外線透過率、Tv(%)が可視光透過率、λD(nm)が主波長、Pe(%)が刺激純度である。

【0031】

〔結果〕

50

表1～5に示すとおり、本実施例のものは、5mm厚において紫外線透過率が10%以下、更には8%以下と低く、かつ可視光透過率は80%以上、更には83%以上、或いは更に85%以上と高く、主波長も530～575nmと中性域であり、いわゆるクリアーガラスに匹敵し殆どまたは全く無彩色である。なお、刺激純度は、無彩色系ガラスにおいては、前記主波長範囲で5%以下であれば申し分ないものではあるが、4%以下、或いは更に3%以下とすることができ、可視域全域にわたって光透過率が殆ど平坦であることをあらわす。他方比較例は紫外線透過率、可視光透過率、主波長のいずれか、または複数のファクターにおいて不十分である。

【0032】

【表1】

10

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
<u>成分(wt%)</u>				
Fe ₂ O ₃ (全鉄)	0.008	0.09	0.09	0.09
CeO ₂	2.3	2.55	2.5	2.0
TiO ₂	--	--	--	0.6
V ₂ O ₅	--	--	--	--
CoO	--	--	0.0014	0.001
SO ₃	0.24	0.23	0.25	0.18
<u>光学特性</u>				
T _{uv} (%)	9.5	8.4	8.7	7.2
T _v (%)	88.9	88.5	84.5	84.5
λ _D (nm)	573	573	557	564
P _e (%)	3.0	3.8	0.6	2.5

20

【0033】

【表2】

	実施例5	実施例6
<u>成分(wt%)</u>		
Fe ₂ O ₃ (全鉄)	0.09	0.065
CeO ₂	1.9	2.2
TiO ₂	--	0.6
V ₂ O ₅	0.085	--
CoO	0.0015	0.0016
SO ₃	0.16	0.16
<u>光学特性</u>		
T _{uv} (%)	7.5	7.0
T _v (%)	83.5	84.5
λ _D (nm)	560	560
P _e (%)	2.0	1.4

30

40

【0036】

〔表5〕

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
<u>成分(wt%)</u>							
Fe ₂ O ₃ (全鉄)	0.096	0.089	0.15	0.12	0.189	0.088	
CeO ₂	1.053	1.5	1.6	0.8	0.75	1.0	
TiO ₂	—	—	1.2	0.4	0.58	—	
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0.04	10
CoO	—	—	0.0025	0.001	0.003	0.0008	
SO ₃	0.10	0.06	0.18	0.21	0.20	0.22	
<u>光学特性</u>							
T _{uv} (%)	25.4	18.9	4.8	22.0	29.6	19.0	
T _v (%)	90.8	90.5	76.7	81.0	69.2	84.3	
λ _D (nm)	571	572	515	491	508	503	
P _e (%)	1.2	1.7	0.9	1.9	0.5	0.6	20

【0037】

【発明の効果】

本発明によれば、従来のクリアガラスと同等の色調（無彩色系）を呈するとともに、優れた紫外線吸収（遮断）性能を有し、かつ可視光透過率も高く、建築用、各種車両・輸送機用の窓ガラス、ショーケース用透視ガラス、ディスプレイ用基板ガラス等として有用である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-226534 (JP, A)
特開平09-295828 (JP, A)
国際公開第00/012441 (WO, A1)
特開平11-335132 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C03C1/00-14/00