

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5178977号
(P5178977)

(45) 発行日 平成25年4月10日(2013.4.10)

(24) 登録日 平成25年1月18日(2013.1.18)

(51) Int. Cl. F I
C O 3 C 3/087 (2006.01) C O 3 C 3/087
 C O 3 C 4/02 (2006.01) C O 3 C 4/02
 C O 3 C 4/08 (2006.01) C O 3 C 4/08

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-300285 (P2001-300285)	(73) 特許権者	000004008 日本板硝子株式会社 東京都港区三田三丁目5番27号
(22) 出願日	平成13年9月28日(2001.9.28)	(74) 代理人	100107641 弁理士 鎌田 耕一
(65) 公開番号	特開2003-119048 (P2003-119048A)	(72) 発明者	瀬戸 啓充 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
(43) 公開日	平成15年4月23日(2003.4.23)	(72) 発明者	藤原 浩輔 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
審査請求日	平成20年7月29日(2008.7.29)	(72) 発明者	吉井 成和 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
(31) 優先権主張番号	特願2000-304017 (P2000-304017)		
(32) 優先日	平成12年10月3日(2000.10.3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-241950 (P2001-241950)		
(32) 優先日	平成13年8月9日(2001.8.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で表して、66.8~69.7%のSiO₂、0%のB₂O₃、2.4~2.5%のAl₂O₃、1.4~1.6%のMgO、8.8~10.1%のCaO、0%のSrO、0%のBaO、10.4~11.7%のMgO+CaO+SrO+BaO、0~2.5%のLi₂O、11.1~16.9%のNa₂O、0.3~4.1%のK₂O、13.9~17.3%のLi₂O+Na₂O+K₂O、および0.03~0.29%のTiO₂を含み、50~350における平均線膨張係数とヤング率との積が0.72~0.77MPa/であり、

50~350における平均線膨張係数が97~104×10⁻⁷/であり、室温で測定される密度が2.52~2.58g/cm³である、ことを特徴とするガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強化性に優れたガラス組成物に関する。詳しくは、従来よりガラス厚さの薄いガラスであっても、実質的な強化プロセスの能力増強を要することなく、十分な表面圧縮応力値を得ることができ、かつ合わせガラスなどにも用いることのできるガラス組成物に関する。さらに、優れたソーラーコントロール性能を持つガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガラスの破壊は特殊な場合を除き表面から始まり、外力によってガラス表面に現れる引張応力がガラスの引張応力を超えることで生じる。ガラスの引張応力に対する耐久性は、実際にはガラス表面に存在する *Griffith flow* と呼ばれる微小傷によって決定されるため、実用的には、ガラス表面に圧縮応力層を設けることで外力による引張応力を緩和し、亀裂の進展を妨げ、破壊を防ぐことでガラスの強度を高める方法が有効とされている。ガラス表面に圧縮応力を設ける方法として、化学強化と物理強化が知られている。

【0003】

このうち物理強化の基本原理は、高温のガラスを急冷し、常温になった状態でガラスの厚さ方向に残留応力を発生させ、表面に圧縮応力層を形成するものである。最も広く実用化されているのは、空気によって冷却する風冷強化法である。

【0004】

風冷強化は、ガラスを軟化点付近の温度まで加熱し、而る後ガラスの表面を、加圧した空気流によって急冷してやることで、ガラス表面に圧縮応力層を、内部に引張応力層を形成させてガラスの強度を向上させるものである。

【0005】

風冷強化におけるガラス板の表面残留応力は、冷却中の表面と内部の温度差に依存することが知られている。最も簡単な近似として高温状態のガラスの急冷を考える場合、ガラスからの放熱量 Q を一定と仮定すると、ガラス表面と内部の最大温度差 () max は

$$() \max = t Q / 8 k$$

と近似される。ここで、 t はガラス厚さ [m]、 Q は放熱量 [W / m^2]、 k は熱伝導率 [$W / m \cdot K$] である。歪緩和の時間が十分小さく、かつ冷却段階で温度勾配の変化が生じないと仮定すれば、室温でのガラス表面の圧縮応力を F 、平均線膨張係数を α 、ヤング率を E 、ポアソン比を ν とすると、圧縮応力 F は、

$$F = \alpha E / (1 - \nu) \cdot 2 / 3 \cdot () \max$$

と表される。 および E の値を大きくすることができれば、より高い圧縮応力 F を得ることが可能であり、ガラス厚さが従来より薄くなったとしても、従来の強化プロセスの能力で十分な圧縮応力を得ることが可能であることがわかる。

【0006】

一方、ガラス厚さが従来通りのときに、 および E の値を大きくすることができれば、ガラス表面と内部の最大温度差 () max は小さくて済む。すなわち、放熱量 Q を小さくできることから、ガラス板の風冷強化時における風量を従来より減らすことができるため、工程負荷が軽減され強化ガラスの製造コストを低く抑えることができる。

【0007】

従来自動車用窓に用いられているフロート板ガラスの厚さは、主に 3 . 5 ~ 4 . 8 mm であった。近年、自動車用の軽量化による燃費向上のため、窓ガラスにも薄板化の要請が強い。面積が同じであれば板厚が薄くなるほどガラス板の熱容量は小さくなり、 () max が小さくなるため、圧縮応力 F が小さくなる。つまり、十分な強化が入りにくくなる。この強化の入りにくさを補うために幾つかのガラス板が提案されてきた。

【0008】

例えば、特公平 6 - 5 3 5 9 2 号公報に記載された強化ガラスの製造方法は、重量 % 表示で実質的に

6 3 ~ 7 5 % の $S i O_2$ 、

1 . 5 ~ 7 % の $A l_2 O_3$ 、

0 ~ 6 % の $T i O_2$ 、

3 ~ 7 % の $A l_2 O_3 + T i O_2$ 、

0 ~ 1 0 % の $M g O$ 、

5 ~ 1 5 % の $C a O$ 、

6 ~ 2 0 % の $M g O + C a O$ 、

8 ~ 1 8 % の $N a_2 O$ 、

10

20

30

40

50

0 ~ 5 %の K_2O 、
 10 ~ 20 %の $Na_2O + K_2O$ 、
 からなり、該ガラスの液相温度が1150 以下である強化ガラスの製造方法である。

【0009】

特公平4 - 60059号公報に記載された易強化ガラス組成物は、重量%で表示して

68 ~ 71 %の SiO_2 、
 1.6 ~ 3.0 %の Al_2O_3 、
 2.0 ~ 4.0 %の MgO 、
 8.5 ~ 11.0 %の CaO 、
 12.5 ~ 16.0 %の Na_2O 、
 0.9 ~ 3.0 %の K_2O 、

10

これらの成分の総和が97%以上であって、かつ

70.0 ~ 73.0 %の $SiO_2 + Al_2O_3$ 、
 12.0 ~ 15.0 %の $MgO + CaO$ 、
 13.5 ~ 17.0 %の $Na_2O + K_2O$

からなり、しかも 10^9 ポイズになる粘性温度が650 ~ 685 ならびに 10^{12} ポイズになる粘性温度が555 ~ 585 であり、かつ両者の温度差が96 ~ 103 になることを特徴とする易強化ガラス組成物である。

【0010】

特表平8 - 500811号公報に記載された透明板ガラス製造用のガラス組成物は、重量%で表示して、

20

69 ~ 75 %の SiO_2 、
 0 ~ 3 %の Al_2O_3 、
 2 ~ 10 %の CaO 、
 0 ~ 2 %の MgO 、
 9 ~ 17 %の Na_2O 、
 0 ~ 8 %の K_2O 、
 0.2 ~ 1.5 %の Fe_2O_3 を含み、

さらに、フッ素および亜鉛、ジルコニウム、セリウム、チタンの酸化物、4重量%未満の酸化バリウムおよび合計で10%以下の残りのアルカリ土類酸化物を含むことができるガラス組成物である。

30

【0011】

また、近年自動車の室内内装材の高級化に伴う内装材の劣化防止の要請や冷房負荷低減の観点から、自動車用窓ガラスとして紫外線赤外線吸収能を付与した緑色系色調を有するガラスが提案されている。

【0012】

例えば、紫外線透過率を約38%以下、かつ全太陽光エネルギー透過率を約46%以下に制限し、さらに自動車内からの視野確保のため少なくとも70%の可視光透過率を有したものが知られている(特開平3 - 187946号公報)。このような緑色系自動車用ガラスの色調としては青味を帯びた緑色が好まれる傾向にある。

40

【0013】

全太陽光エネルギー透過率を減ずるには、ガラス中に導入された酸化鉄のうち酸化第一鉄(FeO)の絶対量を増加させればよいことが知られており、過去に提案された赤外線吸収ガラスの殆どはこの方法を採用している。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

特公平6 - 53592号公報に記載された強化ガラスの製造方法では、 Al_2O_3 が多く、また $Al_2O_3 + TiO_2$ で見れば3%以上必要とする。黄色っぽい着色の少ないガラスを得るためには、 TiO_2 の添加を避け多量の Al_2O_3 を添加する必要がある、非常に溶解しにくい組成になるという不具合がある。また、実施例中では3mm厚みのガラスの強化

50

例が示されているが、強化条件を向上させているにも関わらず、表面圧縮応力値で見れば不十分である。

【0015】

特公平4-60059号公報に記載された易強化ガラス組成物では、粘性温度を調節することで易強化ガラスを得るものだが、 10^9 ポイズと 10^{12} ポイズの温度差として許容される範囲は僅かに7と非常に狭く、従って許容される組成範囲が非常に狭いため、生産が困難になるという不具合があった。

【0016】

特表平8-500811号公報に記載された透明板ガラス製造用のガラス組成物では、透過性を得るためにアルカリ土類酸化物を合計で10%以下に制限しているが、粘度を維持するためにアルカリ酸化物を増やさなければならず、耐久性が低下する。また、特に3.1mm以下の厚さの板ガラスを強化するとき、十分な圧縮応力値を得ることができない。

【0017】

本発明は上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであって、3.1mm以下の厚さを有する板ガラスにおいては、実質的な強化プロセスの能力増強を要することなく、十分な表面圧縮応力値を持つガラス組成物を提供し、かつ、3.1mm以上の厚さを有する板ガラスにおいては、強化プロセスにおけるコストダウンメリットを持つガラス組成物を提供することを目的とする。さらに、優れたソーラーコントロール性能を持つガラス組成物を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明のガラス組成物は、重量%で表して、65~70%のSiO₂、0%以上2%未満のB₂O₃、0.1~2.5%のAl₂O₃、1.4%以上2%未満のMgO、5%以上10.6%以下のCaO、0%以上5.6%未満のSrO、0%以上5.6%未満のBaO、10%より多く12%未満のMgO+CaO+SrO+BaO、0~5%のLi₂O、10~18%のNa₂O、0~5%のK₂O、10~20%のLi₂O+Na₂O+K₂O、および0~0.4%のTiO₂を含み、

50~350における平均線膨張係数とヤング率との積が0.71~0.90MPa/

50~350における平均線膨張係数が80~104×10⁻⁷/であり、
室温で測定される密度が2.47g/cm³より大きく2.60g/cm³以下である、
ことを特徴とするガラス組成物である。

【0019】

本発明のガラス組成物は、より薄い厚さを有する板ガラスであっても、従来の強化プロセスによって十分な表面圧縮応力値を得ることができる。また、板厚の厚い板ガラスの強化においては、従来と同等の強化度を得るために工程にかかる負荷を軽減することができるため、製造コストを削減することが可能となる。

【0020】

本発明のガラス組成物は強化性に優れているので、建築用や車両用窓ガラスとして好適である。特に車両用窓ガラスとして使用するときには、より薄い強化ガラスが提供できるので、車体の軽量化という点において特に適している。また、本発明のガラス組成物は、従来の一般的な板ガラスと同様に取り扱えるので、合わせガラスや複層ガラスなどとして使用することも可能である。

【0021】

本発明のガラス組成物は、さらに種々の着色成分を含むことにより、優れた強化性に加えて、用途・目的に応じた様々なソーラーコントロール性能を付与することが可能である。

【0022】

本発明のガラス組成物が、低い全太陽光エネルギー透過率と低い紫外線透過率を有するには、

10

20

30

40

50

0.4 ~ 1.9%の Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄(以下、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$)を含み、
1 ~ 6 mmのいずれかのガラス厚みにおいて、全太陽光エネルギー透過率が60%以下であり、ISOに規定される紫外線透過率が30%以下であることが好ましい。

【0023】

本発明のガラス組成物が、上記のソーラーコントロール性能に加え、高い可視光透過率を有するには、0.4 ~ 1%の $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、および

0.01 ~ 0.40%の TiO_2 を含み、

1 ~ 6 mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上であることが好ましい。

【0024】

本発明のガラス組成物が、さらに低い紫外線透過率を有し、同時に高い可視光透過率を有するには

0.4 ~ 0.65%の $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、

0.01%以上0.20%未満の TiO_2 、および

0.1 ~ 2.0%の CeO_2 を含み、

Fe_2O_3 に換算した FeO の割合が $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の20 ~ 60%であり、

3.5 ~ 5.0 mmのいずれかのガラス厚みにおいて、

A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、

全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつ

ISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

【0025】

本発明のガラス組成物が、ガラス厚さが薄いときに、同様のソーラーコントロール性能を有するには、

0.65%より多く0.90%以下の $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、

0.01 ~ 0.40%の TiO_2 、および

1.4%より多く2.0%以下の CeO_2 を含み、

Fe_2O_3 に換算した FeO の割合が $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の20 ~ 60%であり、

1.8 ~ 4.0 mmのいずれかのガラス厚みにおいて、

A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、

全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつ

ISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

【0026】

上記の様々な本発明のガラス組成物に、好ましい色調を与えるには、

0.005%未満の CoO 、

0.01%以下の NiO 、および

0.001%以下の Se を含むことが好ましい。

【0027】

本発明のガラス組成物が、濃緑色 ~ 灰色系色調を有し、低い可視光透過率、低い全太陽光エネルギー透過率と低い紫外線透過率を有するには

0.9 ~ 1.9%の $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、

0.005 ~ 0.05%の CoO 、

0 ~ 0.2%の NiO 、および

0 ~ 0.005%の Se を含むことが好ましく、

1.8 ~ 5.0 mmのいずれかのガラス厚みにおいて、

A光源を用いて測定した可視光透過率が10 ~ 65%、

全太陽光エネルギー透過率が50%以下、かつ

ISOに規定される紫外線透過率が15%以下であることが好ましい。

【0028】

本発明のガラス組成物は、50 ~ 350 における平均線膨張係数とヤング率との積が0.71 ~ 0.90 MPa / であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0029】

本発明のガラス組成物は、50～350 における平均線膨張係数が $80 \sim 110 \times 10^{-7}$ であることが好ましい。

【0030】

本発明のガラス組成物は、室温で測定される密度が 2.47 g/cm^3 より大きく 2.65 g/cm^3 以下であることが好ましい。

【0031】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を説明する。

【0032】

まず、本発明のガラス組成物組成の限定理由について説明する。ただし、以下の組成は重量%で表示したものである。

【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、74%を越えるとガラスの溶解が困難になる。70%以下とすることが好ましい。

【0034】

B_2O_3 はガラスの耐久性向上のため、あるいは溶解助剤としても使用される成分であるが、紫外線の吸収を強める働きもある。5%を越えると紫外域の透過率の低下が可視域まで及ぶようになり、色調が黄色味を帯び易くなるとともに、 B_2O_3 の揮発等による成形時の不都合が生じるので5%を上限とする。好ましくは0～2%未満の範囲である。

【0035】

Al_2O_3 はガラスの耐久性を向上させる成分であるが、0.1%未満では失透温度が上昇し、多すぎるとガラスの溶解が困難になり易い。また、平均線膨張係数を低下させて強化性を損なうため、2.5%以下であることが好ましい。

【0036】

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO は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、粘度を調整するのに用いられる。本発明においては、 MgO を2%未満とし、これらのアルカリ土類酸化物の合計を10%より多くすることで、熱応力係数をより増大させ、強化性を向上させることができる。

【0037】

MgO が2%以上では十分な熱応力係数を得にくくなるばかりでなく、失透温度が上昇する。 CaO が5%未満または15%を越えると失透温度が上昇する。 SrO 、 BaO は MgO と CaO の合計量に対し、置換する形でガラス中に導入するが、 SrO と BaO は MgO と CaO に比して原料が高価であるため、10%を越えるのは好ましくない。

【0038】

また、アルカリ土類酸化物の合計が10%以下では十分な熱応力係数が得にくくなる他に、成形時の失透温度や粘度を維持するためにはアルカリ酸化物を添加しなければならないため、ガラスの耐久性が低下する。15%を越えると失透温度が上昇し、密度が大きくなるので、ガラスの製造上好ましくない。より好ましくは12%未満である。

【0039】

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O はガラスの溶解促進剤として用いられる。また、ガラスの耐久性を低下させない範囲で少量増加させ、熱応力係数を増大させることができる。 Na_2O が10%未満あるいは Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の合計が10%未満では溶解促進効果が乏しく、 Na_2O が18%を越えるか、または Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の合計が20%を越えるとガラスの耐久性が低下する。 Li_2O と K_2O は Na_2O に比して原料が高価であるため、5%を越えるのは好ましくない。

【0040】

TiO_2 はガラスの失透温度を下げるために少量加えることができる。また、 TiO_2 は紫外線を吸収する成分でもある。量が多くなるとガラスが黄色味を帯び易くなるので、その

10

20

30

40

50

上限量は0.40%である。

【0041】

酸化鉄はガラス中では Fe_2O_3 と FeO の形で存在し、 Fe_2O_3 は紫外線を吸収し、 FeO は赤外線を吸収する。本発明のガラス組成物は、0.4~1.9%の Fe_2O_3 に換算した全酸化鉄(以下、 $T-Fe_2O_3$)を含むことが好ましい。これにより、1~6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、全太陽光エネルギー透過率が60%以下、ISOに規定される紫外線透過率が30%以下というソーラーコントロール性能を付与したガラスを得ることができる。 $T-Fe_2O_3$ が0.4%未満では紫外線および赤外線の吸収効果が小さく、1.9%より多いとガラス原料を熔融する際に炎の輻射熱が熔融ガラス上面部で著しく吸収されて熔融窯底部付近まで十分に加熱することが困難になり、また、ガラスの比重が大きくなりすぎるため好ましくない。

10

【0042】

本発明のガラス組成物は、酸化鉄に加え、その他の着色成分を好ましい範囲で含むことにより、ガラスが使用される部位・目的に応じた様々なソーラーコントロール性能を付与することができる。紫外線透過率は主に酸化鉄、 TiO_2 、 CeO_2 によって決定され、全太陽光エネルギー透過率は主に酸化鉄、可視光透過率は主に酸化鉄、 NiO 、 CoO によって決定される。

【0043】

本発明のガラス組成物が、高い可視光透過率と低い紫外線赤外線透過率とを併せ持つ場合、0.4~1%の $T-Fe_2O_3$ および0.01~0.40%の TiO_2 を含むことが好ましい。これにより、1~6mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上のガラスが得られる。

20

【0044】

紫外線吸収性能をさらに向上させるには、0.1~2.0%の CeO_2 含み、 $T-Fe_2O_3$ に対する Fe_2O_3 に換算した FeO の割合(以下、 FeO 比)は20~60%とすることが好ましい。 FeO 比は高すぎるとシリカリッチの筋やシリカスクムを生じやすくなるので、45%以下とすることが好ましい。

【0045】

3.5~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、高い可視光透過率と、さらに低い紫外線透過率を有する場合には0.4~0.65%の $T-Fe_2O_3$ 、0.01%以上0.20%未満の TiO_2 、0.1~2.0%の CeO_2 を含み、 FeO 比が20~60%であることが好ましい。 CeO_2 量は1.4%より多いことがより好ましく、また、 FeO 比は45%以下であることがより好ましい。これにより、3.5~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が70%以上、全太陽光エネルギー透過率が55%以下、かつISOに規定される紫外線透過率が15%以下のガラスが得られる。

30

【0046】

1.8~4.0mmの厚さにおいて、同様のソーラーコントロール性能を有するには、0.65%より多く0.90%以下の $T-Fe_2O_3$ 、0.01~0.40%の TiO_2 、1.4%より多く2.0%以下の CeO_2 を含み、 FeO 比が20~60%であることが好ましく、 FeO 比は45%以下であることがより好ましい。

40

【0047】

本発明のガラス組成物に、好ましい色調を与えるには、 CoO 、 NiO 、 Se を単独あるいは組み合わせて使用することが好ましく、その上限量は CoO が0.005%未満、 NiO が0.01%以下、 Se が0.001%以下である。

【0048】

本発明のガラス組成物が、濃緑色~灰色系色調を有し、低い可視光透過率、低い全太陽光エネルギー透過率と低い紫外線透過率を有するには、0.9~1.9%の $T-Fe_2O_3$ 、0.005~0.05%の CoO 、0~0.2%の NiO 、0~0.005%の Se を含むことが好ましく、 FeO 比が15~50%であることが好ましい。 FeO 比は45%以

50

下、さらには35%以下であることがより好ましい。これにより、1.8~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、A光源を用いて測定した可視光透過率が10~65%、全太陽光エネルギー透過率が50%以下、かつISOに規定される紫外線透過率が15%以下のガラスが得られる。

【0049】

本発明のガラス組成物の物性の限定理由について説明する。

【0050】

平均線膨張係数とヤング率の積である熱応力係数は、その値が大きいほどガラスの風冷強化性を向上させることができる。1.8~5.0mmのいずれかのガラス厚みにおいて、熱応力係数が0.71MPa/以上であれば、従来の自動車用ガラスとして用いられてきたガラスの表面圧縮応力を維持することが可能である。しかし、高い熱応力係数を得ようとするとき、製造上好ましい平均線膨張率には上限があるので、結果として高いヤング率を必要とすることになるが、このようなガラスは現実的ではない。よって、熱応力係数の上限値は0.90MPa/以下であることが好ましい。

【0051】

平均線膨張係数が $110 \times 10^{-7}/$ を越えることは、ガラスの製造上好ましくない。すなわち、平均線膨張係数が高すぎると、板状に成形したガラスを室温まで冷却する際の温度コントロールが難しくなる。上記の熱応力係数を得るためには、平均線膨張係数は $80 \times 10^{-7}/$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $80 \sim 102 \times 10^{-7}/$ の範囲である。

【0052】

密度は、従来のガラスとその値が大きく異なると、ガラス溶融窯の素地替えに多くの日数を要するため好ましくない。よって、 2.47 g/cm^3 より大きく 2.65 g/cm^3 以下の範囲が好ましく、 2.60 g/cm^3 以下がさらに好ましい。

【0053】

【実施例】

以下、本発明について表を参照しながら詳細に説明する。

【0054】

表1~表5に本発明の実施例および参照例のガラス組成および各物性値、表6に比較例のガラス組成および各物性値を示す。表1~表6において、 α は50~350の平均線膨張係数、 ρ はガラスの密度、Eはヤング率、 $\alpha \cdot E$ は熱応力係数、dはガラスの厚さ、YAはA光源を用いて測定した可視光透過率、TGは全太陽光エネルギー透過率、TuVはISOに規定される紫外線透過率を示す。表中の濃度はすべて重量%表示である。

【0055】

ガラスの製造にあたっては、珪砂、硼酸、苦灰石、石灰石、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、ソーダ灰、芒硝、炭酸カリウム、炭酸リチウム、カーボン、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、金属セレンを表に示す割合になるように調合、混合したバッチを電気炉中で1450に加熱、溶融し、その後ステンレス板上にガラス素地を流し出し、室温まで徐冷した。これらは、各物性を測定するために適当な大きさに成形、研磨した。

【0056】

円柱状に成形したガラス試料について、熱膨張計により得られた熱膨張曲線より50~350の平均線膨張係数を求めた。

【0057】

シングア라운드法により得られたガラス中を伝播する縦波速度 v_l と横波速度 v_t 、アルキメデス法により測定したガラスの密度 ρ から、剛性率Gと体積弾性率Kを求め、GとKからヤング率Eを求めた。G、KおよびEを求める式は以下のとおりである。

$$G = \frac{v_l^2}{v_t^2}$$

$$K = \frac{v_l^2 - 4/3 \cdot v_t^2}{v_t^2}$$

$$E = 9KG / (G + 3K)$$

10

20

30

40

50

【0058】

厚さ1.8～5.0mmのガラス試料について、CIE標準のA光源を用いて測定した可視光透過率(YA)、全太陽光エネルギー透過率(TG)、ISOに規定される紫外線透過率(Tuv)を測定した。実施例21～25については、CIE標準のC光源を用いて測定した主波長(d)、刺激純度(Pe)およびCIE色度図によるL*, a*, b*値を測定した。

【0059】

【表1】

	参照例1	参照例2	参照例3	参照例4	参照例5
SiO ₂	65.0	73.2	71.7	68.2	66.4
B ₂ O ₃	----	----	1.5	5.0	----
Al ₂ O ₃	2.4	1.4	1.4	1.4	2.4
MgO	0.4	1.7	1.7	1.7	1.5
CaO	13.7	9.2	9.2	9.2	7.5
SrO	----	----	----	----	4.2
BaO	----	----	----	----	----
Li ₂ O	----	----	----	----	----
Na ₂ O	15.8	11.8	11.8	11.8	15.5
K ₂ O	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
T-Fe ₂ O ₃	0.63	0.63	0.63	0.63	0.62
FeO	0.15	0.18	0.19	0.17	0.19
TiO ₂	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
CeO ₂	1.57	1.59	1.59	1.59	1.55
FeO比	0.26	0.32	0.34	0.30	0.34
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	107	84	85	85	101
ρ [g/cm ³]	2.57	2.51	2.51	2.49	2.62
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.81	0.61	0.61	0.62	0.73
d [mm]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
YA [%]	78.2	79.3	78.7	78.1	79.1
TG [%]	55.0	54.4	54.1	54.5	54.4
Tuv [%]	8.7	12.5	11.9	10.0	10.2

【0060】

【表2】

10

20

30

40

	参照例6	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
SiO ₂	65.6	69.5	66.8	67.9	67.9
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	2.4	2.5	2.4	2.4	2.4
MgO	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5
CaO	7.4	10.1	9.7	9.2	9.2
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	4.9	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	2.5	-----	-----	-----
Na ₂ O	15.7	11.1	13.2	16.9	16.9
K ₂ O	0.3	0.3	4.1	0.3	0.3
T-Fe ₂ O ₃	0.61	0.64	0.62	0.62	0.62
FeO	0.19	0.18	0.21	0.20	0.20
TiO ₂	0.13	0.13	0.13	0.15	0.15
CeO ₂	1.53	1.62	1.56	1.16	1.16
FeO比	0.42	0.35	0.38	0.36	0.36
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	102	97	102	104	104
ρ [g/cm ³]	2.65	2.57	2.58	2.56	2.55
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.74	0.73	0.74	0.77	0.77
d [mm]	3.5	3.5	3.5	3.9	4.8
YA [%]	80.5	79.0	78.4	76.4	71.9
TG [%]	55.2	54.7	51.7	50.2	42.7
Tuv [%]	10.6	8.8	11.7	11.3	8.4

10

20

30

【0061】

【表3】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
SiO ₂	67.5	67.5	69.0	69.0	68.8
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.4	1.4	1.6	1.6	1.6
CaO	9.1	9.1	9.2	9.2	9.2
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	16.8	16.8	15.2	15.2	15.1
K ₂ O	0.3	0.3	0.7	0.7	0.7
T-Fe ₂ O ₃	0.78	0.78	0.62	0.62	0.62
FeO	0.24	0.24	0.20	0.20	0.20
TiO ₂	0.29	0.29	0.15	0.15	0.10
CeO ₂	1.44	1.44	1.16	1.16	1.41
FeO比	0.34	0.34	0.36	0.36	0.36
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	104	103	98	99	99
ρ [g/cm ³]	2.55	2.55	2.55	2.54	2.55
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.77	0.76	0.73	0.74	0.73
d [mm]	2.6	3.5	3.9	4.8	3.9
YA [%]	74.9	71.8	74.8	71.1	75.1
TG [%]	46.8	41.9	46.0	40.4	47.4
Tuv [%]	11.1	9.0	12.1	9.5	10.6

10

20

30

【 0 0 6 2 】

【 表 4 】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
SiO ₂	68.8	68.8	68.6	68.6	68.4
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CaO	9.2	9.2	9.1	9.1	9.1
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1
K ₂ O	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
T-Fe ₂ O ₃	0.62	0.67	0.78	0.78	0.88
FeO	0.20	0.23	0.25	0.25	0.31
TiO ₂	0.10	0.10	0.29	0.29	0.29
CeO ₂	1.41	1.41	1.44	1.44	1.60
FeO比	0.36	0.38	0.36	0.36	0.39
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	99	98	99	99	98
ρ [g/cm ³]	2.54	2.55	2.55	2.55	2.55
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
d [mm]	4.8	3.5	2.6	3.5	1.8
YA [%]	71.8	73.9	76.3	71.7	78.2
TG [%]	42.3	45.9	50.1	42.4	54.8
Tuv [%]	8.3	11.8	11.7	8.5	14.8

10

20

30

【0063】

【表5】

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
SiO ₂	69.7	69.0	69.3	69.3	69.2
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
MgO	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
CaO	9.3	8.8	9.0	9.0	8.9
SrO	-----	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	15.6	15.3	15.5	15.5	15.2
K ₂ O	0.8	1.4	0.8	0.8	1.4
T-Fe ₂ O ₃	0.55	1.29	1.29	1.29	1.00
FeO	0.16	0.38	0.40	0.35	0.31
TiO ₂	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05
CeO ₂	-----	-----	-----	-----	-----
FeO比	0.28	0.29	0.31	0.27	0.31
NiO	-----	0.0168	0.0283	0.0730	-----
CoO	-----	0.0056	0.0105	0.0190	0.0130
Se	-----	-----	-----	-----	0.0018
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	99.2	100.5	98.4	99.2	102.0
ρ [g/cm ³]	2.52	2.53	2.53	2.53	2.53
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.73	0.74	0.72	0.73	0.75
d [mm]	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
YA [%]	81.3	50.6	41.1	25.4	34.4
TG [%]	59.1	29.7	25.7	20.5	26.7
Tuv [%]	29.5	10.4	11.1	10.2	10.8
λd [nm]	497.4	496.7	490.7	491.9	569.7
L*	92.77	77.47	71.50	58.54	65.44
a*	-5.08	-10.75	-10.58	-9.61	-0.29
b*	0.17	0.07	-3.53	-2.32	0.72

【0064】

【表6】

10

20

30

40

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
SiO ₂	64.3	74.0	65.1	65.0
B ₂ O ₃	-----	-----	-----	-----
Al ₂ O ₃	1.4	1.4	1.4	2.4
MgO	1.7	3.4	0.7	1.6
CaO	10.6	6.0	20.1	7.7
SrO	-----	-----	-----	-----
BaO	-----	-----	-----	-----
Li ₂ O	-----	-----	-----	-----
Na ₂ O	19.5	12.5	10.0	20.6
K ₂ O	0.3	0.3	0.4	0.3
T-Fe ₂ O ₃	0.63	0.64	0.64	0.63
TiO ₂	0.13	0.13	0.15	0.13
CeO ₂	1.59	1.60	1.61	1.57
α [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	115	85	94	124
ρ [g/cm ³]	2.60	2.48	2.66	2.57
$\alpha \cdot E$ [MPa/ $^{\circ}\text{C}$]	0.86	0.59	0.76	0.84

10

20

30

【0066】

実施例 1 ~ 15 は、比較的視光透過率が高いガラスである。なかでも実施例 1 ~ 14 は紫外線吸収能に優れたガラスである。実施例 1 ~ 4 および 7 ~ 10 は、3.5 ~ 5 mm のいずれかのガラス厚みにおいて、YA が 70 % 以上、TG が 55 % 以下、Tuv が 15 % 以下の光学特性を有するガラスである。また、実施例 5, 6 および 11 ~ 14 は、1.8 ~ 4.0 mm のいずれかのガラス厚みにおいて、YA が 70 % 以上、TG が 55 % 以下、Tuv が 15 % 以下の光学特性を有するガラスである。

【0067】

また、実施例 16 ~ 19 は、1.8 ~ 5 mm のいずれか一つのガラス厚みにおいて、YA が 10 ~ 65 %、TG が 50 % 以下、Tuv が 15 % 以下という光学特性を有するガラスである。

40

【0068】

比較例 1 は SiO₂ および Na₂O が、比較例 2 および 3 はアルカリ土類酸化物が、比較例 4 はアルカリ土類酸化物および Na₂O がそれぞれ本発明の範囲外のガラスである。比較例 1 および 4 は α が高すぎるため、ガラス製造には適さない。また、比較例 2 は $\alpha \cdot E$ の値が小さく、十分な表面圧縮応力を得ることができない。比較例 3 は密度 ρ が高すぎるため、ガラス溶融窯の素地替えを行うときには不利である。

【0069】

50

【発明の効果】

以上、詳述したとおり、本発明のガラス組成物によれば、3.1 mm以下の従来より薄い厚さの板ガラスであっても、実質的な強化プロセスの能力増強を要することなく、十分な表面圧縮応力値を持つことができ、3.1 mm以上の板ガラスを強化する際には、強化プロセスでの負担を軽減し、製造コストを削減することが可能なガラス組成物が提供される。また、このような優れた強化性に加え、優れたソーラーコントロール性能を持つガラス組成物が提供される。

フロントページの続き

(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

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 特開昭60-215546(JP,A)
国際公開第00/029344(WO,A1)
特開平04-228450(JP,A)
特開平11-292566(JP,A)
特開平07-165435(JP,A)
特開平03-187946(JP,A)
特開平08-048540(JP,A)
特開平10-045425(JP,A)
特開平10-101367(JP,A)
特表平10-500390(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 3/076 - 3/095
C03C 4/02
C03C 4/08
INTERGLAD