

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年7月2日 (02.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/081906 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/085 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/073324
- (22) 国際出願日: 2008年12月22日 (22.12.2008)
- (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 2007-333841
2007年12月26日 (26.12.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 都築 達也 (TSUZUKI, Tatsuya). 三田村 直樹 (MITAMURA, Naoki).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: GLASS COMPOSITION

(54) 発明の名称: ガラス組成物

(57) Abstract: Disclosed is a glass composition which does not substantially contain BaO and B₂O₃, while containing, in mass%, 60-70 of SiO₂, 0.5-3.0 of Al₂O₃, 2-8 of Na₂O, 5-15 of K₂O, 8-13 of MgO, 0-5 of CaO, 0-8 of SrO and 0.5-5 of ZrO₂. In the glass composition, the total of Na₂O and K₂O is 8-18 mass%, and the total of MgO, CaO and SrO is 10-22 mass%.

(57) 要約: 実質的にBaOとB₂O₃を含有せず、質量%表示で、SiO₂を60~70、Al₂O₃を0.5~3.0、Na₂Oを2~8、K₂Oを5~15、MgOを8~13、CaOを0~5、SrOを0~8、ZrO₂を0.5~5含み、Na₂OとK₂Oの合計量が8~18であって、MgO、CaO、SrOの合計量が10~22である、ガラス組成物が開示されている。



WO 2009/081906 A1

明 細 書

ガラス組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、フロート法による板ガラス成形に適しており、適度な熱膨張係数と粘性特性を有しているため熱強化が容易であり、かつ歪点や軟化点がソーダ石灰ガラスより高いガラス組成物なので、耐熱ガラス、特に耐熱防火用ガラスあるいは各種基板ガラスとして好適なガラス組成物に関する。

発明の背景

- [0002] 板ガラスの場合、最大温度差 $\Delta \theta_{\max}$ の誘起する熱応力Fは以下の(1)式で与えられる。

$$F = \alpha \cdot E / (1 - \nu) \times 2 / 3 \Delta \theta_{\max} \cdots (1)$$

- [0003] ここで、 α は熱膨張係数、Eはヤング率、 ν はポアソン比である。歪緩和時間が十分小さく、かつ経時変化の現象を無視した場合、この熱応力Fは板ガラスを熱強化したときの室温における表面層の圧縮応力にほぼ等しくなる。つまり、板ガラスの熱膨張係数、ヤング率を大きく、またポアソン比を小さくすれば発生する熱応力、つまりガラス表面層の圧縮応力を大きくできるため、ガラスがより強化できる。なお、ポアソン比はガラス組成による変化の幅が小さいので、熱応力は熱膨張係数とヤング率、特に熱膨張係数による影響が大きい。

- [0004] またガラスを熱強化する場合、ガラスを軟化点に近い温度まで加熱した後、急速に粘性流動がほとんど生じない温度まで冷却させ、表面層に圧縮応力を、また内層には引張応力が働くようにしてガラスを強化している。このため、ガラスの軟化点と粘性流動がほとんど生じない温度との差が大きい、所謂“足の短い”ガラスにすれば(1)式の $\Delta \theta_{\max}$ が大きくなり、その結果、表面層に発生する熱応力(=圧縮応力)が大きくなることができるため、ガラスがより強化される。

- [0005] 従来、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ (R:アルカリ金属類) - $\text{R}'\text{O}$ (R':二価金属類) かなる所謂アルミノ硼珪酸系ガラスについては少なからず提唱例があり、それらはソーダ石灰シリカ系ガラスに比べて軟化点が高く、耐熱性を有するとはいえ、例えば甲

種防火戸用ガラス(925°Cに耐え得る)として使用する場合は熱強化が必要であり、他方この系のガラスの熱膨張係数が $30 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \sim 50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と低く、従って通常の熱強化手段では前記温度に耐え得る耐破壊応力を得難いという不具合があった。これらの問題を解決するものとして、例えばアルミノ硼珪酸系ガラスにおいてZnO成分を含有するガラス組成が開示されている(特許文献1参照)。

- [0006] 一方、自動車や建築用として普通に用いられるソーダ石灰シリカガラスは熱膨張係数が $85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \sim 90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と高いため熱強化し易く、また化学的安定性もあるが、歪点や軟化点が低く、耐熱性が劣るため、加熱による応力緩和に対する抵抗力が小さい、つまりガラスを熱強化し機能を向上させても低温の加熱で表面の圧縮応力が緩和されるために十分に機能を発揮できないといった不具合があった。この従来のソーダ石灰シリカガラスの耐熱性を向上させるために、アルカリ土類酸化物、なかでも重い分子量のBaOを多く含ませたアルカリ・アルカリ土類・シリカ系ガラスも提案されている(特許文献2～5参照)。

特許文献1:特開平7-53235号公報

特許文献2:特開平9-202641号公報

特許文献3:特開平9-255354号公報

特許文献4:特開平9-255356号公報

特許文献5:特開平10-194771号公報

発明の概要

- [0007] しかし上記特開平7-53235号公報に記載の、アルミノ硼珪酸系ガラスにおいてZnO成分を含有するガラス組成では、フロート法による板ガラス成形においては錫浴における還元雰囲気ガラスからのZn分が揮散し易く、錫浴の劣化を招くという問題点がある。
- [0008] また、ソーダ石灰シリカガラスの耐熱性を向上させるために上記特開平9-202641号公報、特開平9-255354号公報、特開平9-255356号公報、特開平10-194771号公報ではアルカリ土類酸化物、なかでも重い分子量のBaOを多く含ませているが、ガラスを熱処理するとガラス表面にバリウム塩の結晶を形成して光学的欠陥等を生じる問題が起きる可能性があり、またその毒性の観点からBaOの含有は望ましく

ない。さらに、アルカリ土類酸化物のなかでも重い分子量のSrOやBaOを多く含ませているため、密度がソーダ石灰シリカガラスに比べて約1割程度重くなり、2.70を超えるものが多く、またMgO以外のアルカリ土類酸化物(CaO、SrO及びBaO)はガラスの破壊靱性(K_{IC})を小さくするため、多く含有させると割れやすくなる。

[0009] ここで、一般的に、ガラスの割れは傷(クラック)を起点として起こる脆性破壊と考えられており、この脆性破壊に対する抵抗性を破壊靱性と呼んでいる。このため、ガラスの破壊靱性が小さくなると、適度な熱膨張係数や温度差 $\Delta \theta_{max}$ によって熱強化時に大きな熱応力を発生させ、よりガラスを熱強化させようとしてもその発生した熱応力に耐え切れずガラスが破損する恐れが生じる。

[0010] 本発明の目的は、フロート法による板ガラス成形に適しており、適度な熱膨張係数と粘性特性を有しているため熱強化が容易であり、かつ歪点や軟化点がソーダ石灰ガラスより高いガラス組成物なので、耐熱ガラス、特に耐熱防火用ガラスあるいは各種基板ガラスとして好適なガラス組成物を提供することにある。

[0011] 本発明に依れば、実質的にBaOと B_2O_3 を含有せず、質量%表示で、 SiO_2 を60～70、 Al_2O_3 を0.5～3.0、 Na_2O を2～8、 K_2O を5～15、MgOを8～13、CaOを0～5、SrOを0～8、 ZrO_2 を0.5～5含み、

Na_2O と K_2O の合計量が8～18であって、MgO、CaO、SrOの合計量が10～22である、ガラス組成物が提供される。

詳細な説明

[0012] 本発明により、フロート法による板ガラス成形に適しており、適度な熱膨張係数と粘性特性を有しているため熱強化が容易であり、かつ歪点や軟化点がソーダ石灰ガラスより高いガラス組成物なので、耐熱ガラス、特に耐熱防火用ガラスあるいは各種基板ガラスとして好適なガラス組成物が得られる。

[0013] 本発明の成分系において、 SiO_2 はガラスの主成分であり、質量%において60%未満ではガラスの耐熱性または化学耐久性を悪化させる。他方、70%を超えるとガラス融液の高温粘度が高くなり、ガラス成形が困難となる。また、ガラスの膨張係数が小さくなり過ぎて、熱強化がし難くなる。従って60～70%、好ましくは62～68%の範囲とする。

- [0014] Al_2O_3 は、歪点並びに破壊靱性も高くする成分であり、必須成分である。質量%において0.5未満ではガラスの歪点並びに破壊靱性が低下し、他方3.0%を超えるとガラス融液の高温粘度が高くなる上に、失透傾向が強くなり、フロート成形が困難になる。従って0.5～3.0%、好ましくは0.5～2.5%の範囲がよい。
- [0015] Na_2O は、 K_2O とともにガラス溶解時の融剤として作用し、またガラスの膨張係数を適度な大きさに維持するうえで不可欠である。2%未満であると融剤としての効果が不十分であり、また膨張係数が低くなり過ぎる。8%を超えると歪点や軟化点が低下し過ぎる。従って2～8%、好ましくは2～6%の範囲とする。
- [0016] K_2O は、 Na_2O と同様の作用効果を示すと共に、適切な膨張係数と粘性特性を与える必須成分である。5%未満であるとそれらの作用が不十分であり、15%を超えると膨張係数が過大となり、また歪点も低下し過ぎるため、5～15%、好ましくは6～14%の範囲とする。
- [0017] 前記アルカリ成分(Na_2O 、 K_2O)の量に関して、その含量を8～18%にすることにより、歪点、熱膨張係数、高温粘度および失透温度を適切な範囲に維持することができる。アルカリ成分の含量が8%未満では熱膨張係数が低下し過ぎる上に、高温粘度が著しく高くなるためフロート法によるガラスの成形が困難となる。18%を超えると歪点が低下し過ぎるうえに、熱膨張係数が増大し、所望の値が得られない。従って、8～18%の範囲とするものである。
- [0018] MgO は、ガラス溶解時の熔融ガラスの粘度を下げる作用を有すると共に、歪点並びに破壊靱性も上昇させる作用を有するため、必須成分である。8%未満であるとそれらの効果が不十分である。他方13%を超えると失透傾向が大きくなるため、フロート法によるガラスの成形が困難になる。従って8～13%、好ましくは9～12%の範囲とする。
- [0019] CaO は、ガラス溶解時の熔融ガラスの粘度を下げる作用を有すると共に、ガラスの歪点を上昇させる作用を有するが、5%を超えると失透傾向が大きくなり、また破壊靱性が低下するため所望の値が得られなくなる。従って0～5%、好ましくは0～3.5%の範囲とする。
- [0020] SrO は、必須成分ではないが、 CaO との共存下でガラス融液の高温粘度を下げて失

透の発生を抑制する作用を有する。8%を超えると密度が高くなり過ぎるうえに破壊靱性が低下するので、8%以下の範囲が望ましい。

[0021] BaOは、光学的欠陥等を生じる恐れやその毒性のため実質的に含有しない。ここで、実質的に含有しないとは、全く含有しないか、0.3%未満の含有量であることをいう。

[0022] また、上記組成範囲内において、MgO+CaO+SrOの合計量を10~22%の範囲にすることによってガラスの熔融性を良好な範囲に維持しつつ、粘度—温度勾配を適度としてガラスの成形性を良好とし、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、かつ適切な範囲の熱膨張係数、密度や破壊靱性を有するガラスを得ることができる。さらにMgO+CaO+SrOの合計量が10%未満では、高温粘度が上昇してガラスの熔融と成形が困難となる。また、歪点が下がり過ぎる上に、熱膨張係数が低下する。一方、22%を超えると、失透傾向が増大し、フロート法によるガラスの成形が困難になる。さらにまた、上記組成範囲内において、質量%表示による $\text{MgO} / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO})$ を0.50以上にするにより、ガラスの歪点や軟化点を高くし、また密度を低く、かつ破壊靱性を高くすることができる。0.50未満では所望の粘性特性や破壊靱性を得ることが困難になる。

[0023] また、CaO+SrOの合計量を10%以下にすることが望ましい。CaO+SrOの合計が10%を超えると、密度が上昇するとともに破壊靱性が著しく低下するため、所望の値が得られなくなる。

[0024] ZrO_2 は、ガラスの歪点を上昇させ、またガラスの化学的耐久性を向上させる効果を有するため、必須成分である。0.5未満ではその効果が不十分であり、他方5%を超えると密度が上昇し、所望の値が維持できなくなる。従って0.5~5%、好ましくは1~5%の範囲とする。

[0025] B_2O_3 は、実質的に含有しない。ここで、実質的に含有しないとは、全く含有しないか、0.3%未満の含有量であることをいう。

[0026] Li_2O は、必須成分ではないが、ガラスの高温粘度を下げ、ガラス原料の熔融を促進し、また膨張係数を適度な大きさにするために3%以下の範囲で導入しても良いが、3%を超えて含有させると歪点や軟化点を低下し過ぎる。

- [0027] また本発明の好ましい態様のガラスは実質的に上記成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含量で3%まで含有してもよい。たとえば、ガラスの溶解、清澄、成形性の改善のために SO_3 、Cl、F、 As_2O_3 等を含量で1%まで含有してもよい。また、ガラスを着色するために Fe_2O_3 、CoO、NiO等を含量で1%まで含有してもよい。さらに、電子線ブラウニング防止等のために TiO_2 および CeO_2 をそれぞれ1%まで、含量で1%まで含有してもよい。
- [0028] 熱膨張係数は、一般的にフロート法で成形されたソーダライムシリカガラスとほぼ等しいことが好ましい。熱膨張係数が $65 \times 10^{-7}/^\circ\text{C} \sim 90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲を外れると、熱強化しにくく、あるいは熱強化時に破損する恐れが多くなる。
- [0029] 歪点は 570°C 以上で、軟化点は 800°C 以上であることが好ましい。歪点が 570°C 未満あるいは軟化点が 800°C 未満では、高温に曝されたときに変形を生じ易く、また熱強化した場合に高温まで強化を維持しにくくなる。また上記範囲において、軟化点と歪点の差が 230°C 以上であることが望ましい。温度差が 230°C 未満では、粘度に対する温度変化が小さいため熱強化がし難くなる。
- [0030] また、熔融温度 T_m ($\log \eta = 2.0$ に対応する温度)が 1580°C 以下、作業温度 T_w ($\log \eta = 4.0$ に対応する温度)が 1200°C 以下、液相温度 T_{liq} が 1200°C 以下で、かつ作業温度と液相温度の差($T_w - T_{\text{liq}}$)が 0°C 以上であることが好ましい。この範囲を外れるとフロート法によるガラス成形が困難となる。
- [0031] さらに、密度は $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であることが好ましい。密度が $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると、高温に曝されたときにガラスの自重による変形等の不具合を生じやすくなる恐れがある。ヤング率は $70 \sim 80\text{GPa}$ の範囲であることが好ましい。この範囲を外れると熱強化しにくく、あるいは熱強化時に破損する恐れが多くなる。破壊靱性は $0.65\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましい。破壊靱性が $0.65\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 未満では、熱強化時や熱強化後に高温に曝されたときにガラスが破損しやすくなる。
- [0032] [実施例1～10及び比較例1～4]

(ガラスの作成)

珪砂、酸化アルミニウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムおよび珪酸ジルコニウムより

なる調合原料を白金ルツボに充填し、電気炉内で1450～1600℃、約6時間加熱溶融した。加熱溶融の途中で白金棒によりガラス融液を攪拌してガラスを均質化させた。次に、溶融ガラスを鋳型に流し込み、ガラスブロックとし、500～700℃に保持した電気炉に移入して該炉内で徐冷した。得られたガラス試料は泡や脈理の無い均質なものであった。

- [0033] 原料調合に基づくガラスの組成(酸化物換算)を表1、2に示す。これらのガラスについて、30～300℃の平均膨張係数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)、歪点(℃)、軟化点(℃)、作業温度(℃)、溶融温度(℃)、液相温度(℃)、密度(g/cm^3)、ヤング率(GPa)と破壊靱性 K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)、を以下の方法によりそれぞれ測定した。
- [0034] 膨張係数は、熱機械分析装置TMA8310(理学電機(株)製)を用いて30～300℃における平均線膨張係数を測定した。歪点は、ビームベンディング式粘度計((有)オプト企業製)を用いてJIS R3103-2の規定に基づくビーム曲げ法により測定した。軟化点は、軟化点測定装置(東芝硝子(株)製)を用いてJIS R3103-1の規定に基づく繊維伸張法により測定した。作業温度及び溶融温度は白金球引き上げ法によって、また液相温度は白金ホルダーと温度傾斜炉を用いた急冷法によりそれぞれ測定した。密度は泡の無いガラス(約50g)を用いてアルキメデス法により測定した。ヤング率はシングア라운드式音波測定装置(超音波工業(株)製)を用いて測定した。破壊靱性 K_{IC} は、微小硬度計(松沢精機(株)製)を用いてJIS R 1607に記載のファインセラミックスの破壊靱性試験方法(圧子圧入法)により算出した。
- [0035] 表1中の実施例1～5及び表2中の実施例6～10は本発明におけるガラスであり、表3中の比較例1はソーダライムシリカガラス、比較例2と3は従来のアルカリ・アルカリ土類・シリカ系ガラス、比較例4はアルミノ硼珪酸系ガラスである。

[表1]

実施例		1	2	3	4	5
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	67.1	65.1	66.9	65.5	64.4
	Al ₂ O ₃	1.2	0.9	1.2	1.3	1.3
	Na ₂ O	4.1	3.1	4.1	2.9	4.6
	K ₂ O	12.5	10.9	13.6	12.4	10.4
	Na ₂ O+K ₂ O	16.6	14.0	17.7	15.3	15.0
	MgO	10.2	10.4	11.1	10.9	10.7
	CaO	1.4	1.9	0.2	2.8	2.7
	SrO	0.9	3.1	0.3	1.7	2.4
	BaO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO+SrO	2.3	5.0	0.5	4.5	5.1
	MgO+CaO+SrO	12.5	15.4	11.6	15.4	15.8
	MgO/(MgO+CaO+SrO)	0.82	0.68	0.96	0.71	0.68
	ZrO ₂	2.5	4.5	2.5	2.4	3.4
熱膨張係数 α_{30-300}	$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	83.0	69.8	85.0	79.0	81.1
歪点 T _{st}	$^{\circ}\text{C}$	574	606	579	586	574
軟化点 T _{soft}	$^{\circ}\text{C}$	837	860	846	845	824
T _{soft} -T _{st}	$^{\circ}\text{C}$	263	254	267	259	250
作業温度 T _w (10 ⁴ ポイズ温度)	$^{\circ}\text{C}$	1152	1162	1166	1143	1127
熔融温度 T _m (10 ² ポイズ温度)	$^{\circ}\text{C}$	1527	1528	1540	1521	1502
液相温度 T _{liq}	$^{\circ}\text{C}$	1040	1099	1040	1135	1126
T _w -T _{liq}	$^{\circ}\text{C}$	112	63	126	8	1
密度 d	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.52	2.59	2.50	2.55	2.58
ヤング率 E	GPa	73	77	72	75	76
破壊靱性値 K _{IC}	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	0.79	0.77	0.79	0.70	0.70

[表2]

実施例		6	7	8	9	10
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	65.6	67.5	65.8	64.3	65.3
	Al ₂ O ₃	1.7	1.2	1.7	2.2	1.7
	Na ₂ O	3.8	3.6	4.3	5.7	3.0
	K ₂ O	6.5	11.2	7.3	8.8	11.5
	Na ₂ O+K ₂ O	10.3	14.8	11.6	14.5	14.5
	MgO	9.8	10.2	9.8	10.1	10.5
	CaO	2.3	2.1	2.3	2.8	3.2
	SrO	7.2	1.6	5.7	2.5	1.7
	BaO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	CaO+SrO	9.5	3.7	8.0	5.3	4.9
	MgO+CaO+SrO	19.3	13.9	17.8	15.4	15.4
	MgO/(MgO+CaO+SrO)	0.51	0.73	0.55	0.66	0.68
	ZrO ₂	3.0	2.5	3.0	3.5	3.0
熱膨張係数 α_{30-300}	$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	70.0	74.2	71.2	81.2	74.6
歪点 T _{st}	$^{\circ}\text{C}$	591	586	582	571	593
軟化点 T _{soft}	$^{\circ}\text{C}$	847	848	840	821	843
T _{soft} -T _{st}	$^{\circ}\text{C}$	256	262	258	250	250
作業温度 T _w (10 ⁴ ポイズ温度)	$^{\circ}\text{C}$	1148	1166	1142	1131	1143
熔融温度 T _m (10 ² ポイズ温度)	$^{\circ}\text{C}$	1523	1553	1523	1504	1523
液相温度 T _{liq}	$^{\circ}\text{C}$	1147	1114	1123	1130	1133
T _w -T _{liq}	$^{\circ}\text{C}$	1	52	19	1	10
密度 d	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.64	2.53	2.61	2.57	2.56
ヤング率 E	GPa	78	76	78	77	76
破壊靱性値 K _{IC}	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	0.72	0.82	0.71	0.67	0.76

[表3]

比較例		1	2	3	4
ガラス組成 (質量%)	SiO ₂	70.7	54.0	57.5	50.0
	Al ₂ O ₃	2.1	9.0	6.2	10.0
	B ₂ O ₃				15.0
	Na ₂ O	13.5	4.2	4.5	
	K ₂ O	0.9	8.8	6.5	
	Na ₂ O+K ₂ O	14.4	13.0	11.0	0.0
	MgO	3.5	3.0	1.5	
	CaO	9.3	7.7	5.2	
	SrO			7.5	
	BaO		9.6	8.3	25.0
	CaO+SrO	9.3	7.7	12.7	0.0
	MgO+CaO+SrO	12.8	10.7	14.2	0.0
	MgO/(MgO+CaO+SrO)	0.27	0.28	0.11	-
	ZrO ₂		3.7	2.8	
熱膨張係数 α_{30-300}	$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	87.2	86.1	82.4	46.0
歪点 T_{st}	$^{\circ}\text{C}$	565	590	572	593
軟化点 T_{soft}	$^{\circ}\text{C}$	731	838	824	844
$T_{\text{soft}} - T_{\text{st}}$	$^{\circ}\text{C}$	166	248	252	251
作業温度 T_w (10 ⁴ ボイズ温度)	$^{\circ}\text{C}$	1024	1131	1131	1151
熔融温度 T_m (10 ² ボイズ温度)	$^{\circ}\text{C}$	1434	1506	1524	1596
液相温度 T_{liq}	$^{\circ}\text{C}$	1041	1170	1059	未測定
$T_w - T_{\text{liq}}$	$^{\circ}\text{C}$	-17	-39	72	-
密度 d	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.51	2.74	2.78	2.76
ヤング率 E	GPa	72	79	77	68
破壊靱性値 K_{Ic}	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	0.81	0.61	0.62	未測定

[0036] (結果)

比較例1のソーダライムシリカガラスにおいては、膨張係数が $87 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と高いものの、歪点や軟化点が著しく低いことが明白である。一方、比較例2と3のガラスは、適度な膨張係数を有し、歪点や軟化点が高く耐熱性があるものの、 K_{Ic} が0.65未満と低いことが分かる。また比較例4のガラスは、歪点や軟化点が高く耐熱性があるものの、膨張係数が $46 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ とかなり低く、さらに熔融温度も 1600°C に近いためフロート法による成形が困難である。

[0037] これに対して、実施例1～10のガラスは、膨張係数が $65 \sim 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と適度な値を有し、歪点が 570°C 以上で軟化点が 800°C 以上と高い上に、作業温度が 1200°C 以下で、熔融温度が 1580°C 以下であるためフロート法によるガラス成形しやすい。また密度が $2.65 \text{g}/\text{cm}^3$ 未満、ヤング率が $70 \sim 80 \text{GPa}$ 、 K_{Ic} が $0.65 \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上である。従って、本願発明のガラスは、熱強化に適した膨張係数及び粘性特性を有し、かつ従来の耐熱性ガラスと同等の耐熱性を有する上に、低密度でかつ高強度であることから、従来のガラスに較べて熱強化しやすく、また高温まで熱強化を維持

でき、さらに熱強化時や使用時の破損が少なくなることは明白である。

[0038] またさらに、フロート法に適した粘性特性を有しているため、建築や自動車ガラスに使用されているソーダライムシリカガラスと同等の生産性が期待できる。

産業上の利用可能性

[0039] 本発明によれば、上述のように耐熱性を有し、かつ低密度で高強度の易強化ガラスが得られる。このガラスを耐熱防火用ガラスに用いることにより、今までよりさらに過酷な条件でも耐えうるようになり、また各種基板ガラスに用いることにより、ガラスの変形や割れが減少し、製造効率が向上する。

請求の範囲

- [1] 実質的にBaOとB₂O₃を含有せず、質量％表示で、SiO₂を60～70、Al₂O₃を0.5～3.0、Na₂Oを2～8、K₂Oを5～15、MgOを8～13、CaOを0～5、SrOを0～8、ZrO₂を0.5～5含み、
Na₂OとK₂Oの合計量が8～18であって、MgO、CaO、SrOの合計量が10～22である、ガラス組成物。
- [2] 質量％比で、MgO/(MgO+CaO+SrO)が0.50以上である、請求項1に記載のガラス組成物。
- [3] 30～300℃までの熱膨張係数が $65 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C} \sim 90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、歪点T_{st}が570℃以上、軟化点T_{soft}が800℃以上で、かつ軟化点T_{soft}と歪点T_{st}の差(T_{soft}—T_{st})が230℃以上である、請求項1または2に記載のガラス組成物。
- [4] 密度dが2.65g/cm³未満、ヤング率Eが70～80GPaで、かつ破壊靱性K_{IC}が0.65MPa・m^{1/2}以上である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のガラス組成物。
- [5] 熔融温度T_m(log η = 2.0に対応する温度)が1580℃以下、作業温度T_w(log η = 4.0に対応する温度)が1200℃以下、液相温度T_{liq}が1200℃以下で、かつ作業温度と液相温度の差(T_w—T_{liq})が0℃以上で、フロート法による板ガラス成形に適している、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のガラス組成物。
- [6] CaOとSrOの合計量が10質量％以下である、請求項1乃至5のいずれか1項に記載のガラス組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/073324

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/085(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)

C03C3/085, C03C3/087

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 8-133778 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims 1, 2, 4 & US 5631195 A	1, 3, 5 2, 4, 6
A	JP 2001-180967 A (Central Glass Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 10-152337 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Full text (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 March, 2009 (25.03.09)

Date of mailing of the international search report
07 April, 2009 (07.04.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C3/085(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. C03C3/085, C03C3/087

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求の範囲の番号
X A	JP 8-133778 A (旭硝子株式会社) 1996.05.28, 請求項 1, 2, 4 & US 5631195 A	1, 3, 5 2, 4, 6
A	JP 2001-180967 A (セントラル硝子株式会社) 2001.07.03, 全文参 照 (ファミリーなし)	1 - 6
A	JP 10-152337 A (日本板硝子株式会社) 1998.06.09, 全文参照 (フ ァミリーなし)	1 - 6

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

B 欄の続きにも文献が列挙されている。

* 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

の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

2 5 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 4 . 2 0 0 9

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

9 8 3 0