

(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
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/004809 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/083 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
C03C 3/085 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/024819
- (22) 国際出願日: 2021年6月30日(30.06.2021)
- (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 2020-112982 2020年6月30日(30.06.2020) JP
- (71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北山 晃(KITAYAMA Akira); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 倉知 淳史(KURACHI Junji); 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一(KAMADA Koichi); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル別館8階 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GLASS COMPOSITION FOR CHEMICAL REINFORCEMENT AND CHEMICALLY REINFORCED GLASS ARTICLE

(54) 発明の名称: 化学強化用ガラス組成物、及び化学強化ガラス物品

(57) Abstract: The present disclosure provides a glass composition for chemical reinforcement which has outstanding alkali resistance and is suitable in terms of both surface compressive stress and compressive stress layer depth. The glass composition according to the present disclosure contains, in terms of mol%, 60-80% SiO₂, 1-5% Al₂O₃, 5-25% MgO, 0-5% CaO, 10-20% Na₂O, and 0-10% K₂O as components. By using this glass composition, it is possible to provide a chemically reinforced glass article having surface compressive stress in the range of 650-950 MPa and a compressive stress layer depth in the range of 7-17 μm, for example.

(57) 要約: 本開示は、耐アルカリ性に優れ、表面圧縮応力と圧縮応力層深さとの両立に適した化学強化用ガラス組成物を提供する。本開示によるガラス組成物は、モル%表示により、SiO₂ 60~80%、Al₂O₃ 1~5%、MgO 5~25%、CaO 0~5%、Na₂O 10~20%、K₂O 0~10%、を成分として含有する。このガラス組成物を用いることにより、例えば表面圧縮応力 650~950 MPa、圧縮応力層深さが 7~17 μm の範囲にある化学強化ガラス物品を提供することが可能となる。



WO 2022/004809 A1

明 細 書

発明の名称：化学強化用ガラス組成物、及び化学強化ガラス物品

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化に適したガラス組成物、特にディスプレイのカバーガラスに適したガラス組成物に関する。また、本発明は、そのガラス組成物により構成された化学強化ガラス物品、さらにはそのガラス物品を含む携帯情報機器（スマートフォン、タブレットなど）、デジタルサイネージ、車載用ディスプレイや携帯情報機器の保護ケースに関する。

背景技術

[0002] ディ스플레이のカバーガラスには、曲げや衝撃に対する高い強度が要求され続けている。その達成手段の一つは、ガラス組成物として Al_2O_3 を多量に含有するアルミノシリケートガラス組成物を用いることが知られている。しかし、公知のアルミノシリケートガラス組成物は、ガラス融液の粘性が高いため、熔融時に $1600^\circ C$ を超える高い温度が必要であり、ガラス板の大量生産に適するフロート製法を採用することが困難だった。またガラス融液の粘性が高いため、ガラス融液の均質化の難易度が高く、ガラス物品としての歩留まりを高くすることが困難である、ガラスの成分として高価な原料が多量に必要とされる、前述の高温操業の要求から多量の加熱エネルギーが必要とされコストが高いという欠点があった。特許文献1には、 $1600^\circ C$ 未満の温度で熔融することができる化学強化用のガラス組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2016/002888号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一般に、化学強化ガラス物品は、圧縮応力層深さが大きい場合は表面圧縮

応力がそれほど大きくなり、表面圧縮応力が大きい場合は圧縮応力層深さがそれほど大きくない。また、化学強化用ガラス組成物については、耐アルカリ性も重要な特性である。しかし、特許文献1では耐アルカリ性が検討されていない。

[0005] 以上に鑑み、本発明は、溶融温度が1600℃未満であって、耐アルカリ性に優れ、表面圧縮応力と圧縮応力層深さとを適切な範囲に両立させることに適した化学強化用ガラス組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、表面圧縮応力と圧縮応力層深さとが適切に両立した化学強化ガラス物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、ソーダ石灰シリケート系ガラスにおける成分の含有率と物性に関する精力的な研究の結果、上記目的を達成することに成功した。

[0007] 本発明は、

モル%により表示して、

SiO₂ 60～80%、

Al₂O₃ 1～5%、

MgO 0～13%、

CaO 0～10%、

Na₂O 10～20%、

K₂O 0～10%、

を成分として含有する化学強化用ガラス組成物、および

その化学強化用ガラス組成物を用いた、

表面圧縮応力が650～950MPa、

圧縮応力層深さが7～17μm、の範囲にある

化学強化ガラス物品を提供する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、耐アルカリ性に優れ、表面圧縮応力と圧縮応力層深さとを適切な範囲に両立させることに適した化学強化用ガラス組成物を提供する

ことが可能になる。また本発明によれば、表面圧縮応力と圧縮応力層深さとが適切に両立した化学強化ガラス物品を提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

- [0009] 以下において、ガラス組成物の成分の含有率を示す％は、特に断らない限り「モル％」である。各成分の含有率、その合計、所定の計算式による比、ガラスの特性値等についての好ましい範囲は、以下で個別に述べる好ましい上限及び下限を任意に組み合わせて得ることができる。以下では、表記を簡略化するために、成分のモル％表示の含有率を [X] の形式で示すことがある。Xはガラス組成物を構成する成分である。したがって、例えば [SiO₂] + [Al₂O₃] は、SiO₂のモル％表示の含有率とAl₂O₃のモル％表示との合計を意味する。[R₂O] は、[Li₂O]、[Na₂O] 及び [K₂O] の合計を意味し（[R₂O] = [Li₂O] + [Na₂O] + [K₂O]）、[RO] は、[MgO]、[CaO]、[SrO] 及び [BaO] の合計を意味する（[RO] = [MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO]）。
- [0010] 以下において、「実質的に含まれていない」とは、含有率が0.1モル％未満、好ましくは0.07モル％未満、さらに好ましくは0.05モル％未満、に制限されていることを意味する。工業的に製造されるガラス組成物には、工業原料等に由来する微量の不純物が含まれていることが多い。「実質的に」は、上記の含有率を限度として不可避的不純物を許容する趣旨である。また、以下の本発明の実施形態についての説明は、本発明を特定の形態に制限する趣旨ではない。
- [0011] SiO₂は、ガラスの網目構造を構成する成分である。SiO₂の含有率は、80％以下、72％以下、71％以下、70.5％以下が好ましく、場合によっては69.5％以下であってもよい。SiO₂の含有率は、60％以上、63％以上、65％以上が好ましく、場合によっては66％以上、さらに68％以上であってもよい。SiO₂の含有率が高すぎると、ガラスの粘度が上昇し、粘度が10²dPa・sになる温度で示されるT₂が非常に高くなり、ガラスの溶融性が低下する。一方低すぎると、ガラスが失透したり耐候性が

低下する。

- [0012] Al_2O_3 は、ガラスのイオン交換性能を高めるとともに、ガラスの耐アルカリ性を向上させるとともに化学強化後の表面圧縮応力を向上させる成分である。 Al_2O_3 の含有率が高すぎると、ガラスの粘度と失透温度が上昇し、熔融性が低下する一方、低すぎると、ガラスの耐アルカリ性が非常に低下するとともに化学強化後に高い表面圧縮応力が得られなくなる。 Al_2O_3 の含有率は、5%以下、4.9%以下、4.5%以下が好ましく、場合によっては4%以下であってもよい。 Al_2O_3 の含有率は、1%以上、1.5%以上、2%以上が好ましい。
- [0013] モル比 $[\text{Al}_2\text{O}_3] / ([\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$ は、耐フッ酸性に影響を与えるパラメータである。この比が大きいと耐フッ酸性が下がる傾向にあり、一方小さすぎると粘性が高くなる傾向にある。この観点から、 $[\text{Al}_2\text{O}_3] / ([\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$ は、0.028以上、0.03以上、特に0.032以上が好ましく、場合によっては0.04以上であってもよい。 $[\text{Al}_2\text{O}_3] / ([\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3])$ は、0.055以下、0.052以下、特に0.05以下が好ましい。
- [0014] MgO は、ガラスを失透させにくくする成分であるが、含有率が高すぎるとガラスの失透が起こり易くなる。一方、含有率が低すぎると、ガラスの耐酸性・耐アルカリ性など耐薬品性や耐水性が低下してしまう。 MgO の含有率は、0%以上、4%以上、6.5%以上、特に7%以上が好ましい。 MgO の含有率は、13%以下、12%以下、10%以下、特に8%以下が好ましい。
- [0015] CaO は、ガラスを失透させにくくする成分であるが、含有率が高すぎると化学強化後の表面圧縮応力を低下させる効果がある。また、 CaO の含有率が高すぎると、失透が起こり易くなるとともに、化学強化後の表面圧縮応力が低くなってしまふ。一方、含有率が低すぎると、ガラスの耐アルカリ性が低下してしまう。 CaO の含有率は、0%以上、3%以上、4%以上が好ましく、5%以上であってもよい。 CaO の含有率は、10%以下、8%以

下、7%以下、特に6%以下が好ましい。

[0016] ($[MgO] + [CaO] + [SrO] + [BaO] + [ZnO]$) が10%以上であると、ガラス融液の溶融性が高い傾向にある。より好ましくは、10.5%以上、12%以上である。一方、含有率が高すぎると、ガラスの失透が起こりやすくなり、好ましい範囲は14%以下である。

[0017] さらに、($[MgO] + [CaO]$) が10%以上、さらに10.5%以上であると、ガラス融液の耐アルカリ性など耐薬品性が高い傾向にある。より好ましくは、12%以上である。一方、含有率が高すぎると、ガラスの失透が起こりやすくなり、好ましい範囲は16%以下、15%以下、さらに14%以下である。

[0018] モル比 $[MgO] / ([CaO] + [MgO])$ が0.5より大きいと、化学強化後の圧縮応力層深さを大きくすることができる。この効果は0.55以上、特に0.58以上である場合に好適に表れる。一方、このモル比が高すぎると、化学強化後の圧縮応力層深さが過度に大きくなるほか、ガラス組成物の耐アルカリ性が低下する。 $[MgO] / ([CaO] + [MgO])$ は、1以下、特に0.97以下、0.9以下、0.8以下、0.75以下、特に0.7以下が好ましい。本実施形態のガラス組成物は、モル比 $[MgO] / ([CaO] + [MgO])$ が0.5より大きく、CaOが4.5%以上、さらに5%以上であり得る。モル比 $[MgO] / [RO]$ の好ましい範囲は、モル比 $[MgO] / ([CaO] + [MgO])$ について述べた好ましい範囲と同じである。

[0019] Na_2O は、ガラスの粘性を下げ、失透を抑制する成分である。しかし、 Na_2O の含有率が高すぎると、ガラスの耐水性が低くなりすぎる。一方、含有率が低すぎると、ガラスの粘性が高くなり、溶融性が下がる。 Na_2O の含有率は、10%以上、11%以上、13%以上、特に14%以上が好ましい。 Na_2O の含有率は、20%以下、19%以下、18%以下、特に16%以下が好ましい。

[0020] K_2O は、少量の添加によって失透を抑制する任意成分である。しかし、 K_2

Oの含有率が高すぎると、化学強化後に所望の表面圧縮応力が得られない。
K₂Oの含有率は、0%以上、0.05%以上、0.2%以上、特に0.5%以上、場合によっては0.7%以上であってもよい。K₂Oの含有率は、10%以下、2%以下、1.3%以下、場合によっては1.1%以下であってもよい。

[0021] Li₂Oは、任意成分であり、1%以下、さらに0.5%以下の範囲で添加してもよいが、実質的に含まれていなくてもよい。

[0022] また、モル比 $[Na_2O] / ([Na_2O] + [K_2O])$ が小さすぎると、ガラス融液の粘性が不必要に低くなるとともに、化学強化を施すために浸漬する溶融塩の劣化が激しくなり、化学強化ガラス物品の生産性が悪くなり製造コストが上昇する。そのため、この比は0.5以上、特に0.75以上が好ましく、場合によっては0.9以上、さらに0.92以上であってもよい。一方このモル比が大きすぎると、化学強化後の表面圧縮応力が低くなることがある。そこでこの比は1以下、0.99以下、場合によっては0.97以下が好ましい。

[0023] ZnOは、ガラスの溶融性を向上する任意成分である。しかし、ZnOの含有率が高すぎると、フロート製法で製造する場合には、フロートバスで還元され製品欠点となる。ZnOの含有率は、0%以上、0.01%以上、0.03%以上であってもよい。ZnOの含有率は、1%以下、0.6%以下、0.5%以下が好ましい。ZnOは実質的に含まれていなくてもよい。

[0024] SrO及びBaOは、ガラスにおけるナトリウムイオンの移動を顕著に妨げ、化学強化後の表面圧縮応力を大きく低下させ、圧縮応力層深さが大幅に浅くなる。したがって、SrO及びBaOは、それぞれ実質的に含まれていないことが好ましい。

[0025] P₂O₅、B₂O₃は、原料の溶融を促進する任意成分である。しかし、これらの成分は、溶融炉の耐火物の侵食を助長し、揮発した後に炉壁にて凝縮し、異物としてガラス融液に混入することがある。P₂O₅、B₂O₃はそれぞれ実質的に含まれていないことが好ましい。

- [0026] 清澄のために原料の一部を硫酸塩として添加するとよいことが知られている。この場合は硫酸塩から発生する SO_3 がガラスに残存することが多い。そこで SO_3 は、任意成分であり、実質的に含まれていなくてもよいが、 SO_3 の含有率は、0.5%以下、0.3%以下が好ましい。
- [0027] 清澄作用を奏しうるその他の任意成分としては、 As_2O_5 、 Sb_2O_5 、F及びClも例示できる。しかし、これらの成分は環境に対する影響が大きい。Fが含有される場合は、0.1%以下、0.06%以下、0.05%以下が好ましく、より好ましくは実質的に含まれないことである。また As_2O_5 、 Sb_2O_5 及びClは実質的に含まれていないことが好ましい。
- [0028] 酸化鉄は、着色剤として作用する任意成分であり、またガラスの工業原料から不可避免的に混入する代表的な不純物でもある。酸化鉄は、2価の酸化物(FeO)または3価の酸化物(Fe_2O_3)としてガラス組成物中に存在する。ガラス組成物をディスプレイのカバーガラスとして用いる場合、着色が目立たないことが求められるため、 Fe_2O_3 の含有率は少ない方が好ましい。酸化鉄の含有率は、3価の酸化物に換算した含有率 $[\text{T}-\text{Fe}_2\text{O}_3]$ により表示して、0.5%以下、0.3%以下、0.2%以下、特に着色を厳しく嫌う場合は、0.02%以下や0.01%以下が好ましい。
- [0029] 本実施形態のガラス組成物は、上記以外の任意成分も含み得るが、上記以外の任意成分は実質的に含まれていないことが好ましい。
- [0030] 本実施形態のガラス組成物は、低い密度を有し得る。密度が低いガラス組成物により構成されたガラス板は、そのガラス板が用いられた製品の軽量化に寄与する。
- [0031] 好ましい実施形態において本発明によるガラス組成物が有し得る特性、具体的には弾性率、密度及び温度特性、は以下のとおりである。
- [0032] ヤング率は、65GPa以上、さらに69GPa以上が好ましい。ヤング率は、75GPa以下であってもよい。密度は、2.5g/cm³以下、2.49g/cm³以下、さらに2.48g/cm³以下が好ましい。比弾性率は、 $2.7 \times 10^6 \text{Nm/kg}$ 以上、 $2.8 \times 10^6 \text{Nm/kg}$ 以上、 $2.9 \times 10^6 \text{Nm/kg}$ 以上

k g 以上、が好ましい。比弾性率は、 $31 \times 10^6 \text{ N m} / \text{ k g}$ 以下であってもよい。なお、比弾性率はヤング率を密度で除して算出される値であり、上記程度に高い比弾性率は、このガラス組成物により構成されたガラス板を用いた製品のたわみの低減に有利である。

[0033] 密度と比弾性率とに着目すると、本発明によるガラス組成物の好ましい一形態は、以下の特性を具備し得る。

密度： $2.5 \text{ g} / \text{ c m}^3$ 以下、かつ比弾性率： $28 \times 10^6 \text{ N m} / \text{ k g}$ 以上、さらに密度： $2.49 / \text{ c m}^3$ 以下、かつ比弾性率： $29 \times 10^6 \text{ N m} / \text{ k g}$ 以上である。

[0034] 失透温度 T_L は、 1120°C 以下、さらには 1000°C 以下が好ましい。成形温度 T_4 は、 1150°C 以下が好ましく、 1040°C 以上であってもよい。また、成形温度 T_4 から失透温度 T_L を差し引いた差分 ΔT ($\Delta T = T_4 - T_L$) は、 0°C 以上であることが好ましく、 5°C 以上がより好ましく、 10°C 以上がさらに好ましく、 15°C 以上がより好ましく、 18°C 以上が特に好ましく、 25°C 以上であってもよい。ここで、成形温度 T_4 は、白金球引き上げ法により測定した粘度が $10^4 \text{ d P a} \cdot \text{ s}$ となる温度である。失透温度 T_L は、試料ガラスを粉碎し、温度傾斜電気炉中で2時間保持し、炉から取り出したガラス内部に失透が観察された最高温度である。好ましい一形態において、本発明によるガラスは、上記程度に低い失透温度と正の ΔT を有し得る。 ΔT が 0°C 以上であるガラス組成物は、フロート製法による製造に適している。

[0035] なお、本実施形態のガラス組成物の T_2 、すなわち上記粘度が $10^2 \text{ d P a} \cdot \text{ s}$ になる温度は、 1550°C 以下、さらには 1500°C 以下が好ましい。ガラス転移点 T_g は、 $510 \sim 600^\circ\text{C}$ 、さらに $540 \sim 590^\circ\text{C}$ であってもよい。 T_g が高すぎる場合は、とくにフロート製法でのガラス板の製造の難易度が高くなる。一方、 T_g が低すぎる場合は、化学強化処理時の応力緩和が増加し、化学強化後の表面圧縮応力が低くなる傾向がある。

[0036] 好ましい線熱膨張係数は、 $70 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、さらに90

$\times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。ここで、線熱膨張係数は、 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ の平均線熱膨張係数を意味する。この値は、建築物や車両の窓等に用いられる一般的なソーダライムガラスよりも大きい。大きい線熱膨張係数は、化学強化処理に要する時間の短縮や、本発明のガラス組成物から構成されるガラス物品が、金属やプラスチックから構成される部材と接着されて用いられる際の剥離抑制に効果がある。

[0037] 本実施形態のガラス組成物は、フロート製法による量産に適し、この場合はフロートガラスと呼ばれるガラス板、として製造されることになる。フロート製法は、周知のとおり、溶融炉においてガラス原料を溶融する工程と、フロート槽へと導入した溶融されたガラス原料をフロート槽内の溶融錫上においてガラス板に成形する工程と、を具備している。本発明の一形態では、得られるガラス板を構成するガラス組成物が上述した所望の組成となるようにガラス原料を調製することにより、フロートガラスが製造される。フロートガラスは、フロート槽において一方の主面が溶融錫に接して成形され、その主面へと錫が拡散する。このため、フロートガラスは、ボトム面と呼ばれる一方の主面に錫が拡散した表面層を有し、この表面層はトップ面と呼ばれる他方の主面には存在しない。別の観点から述べると、フロートガラスでは、一方の主面における錫の濃度が他方の主面における錫の濃度よりも高くなっている。

[0038] 本実施形態のガラス組成物は、優れた耐アルカリ性を有し得る。具体的には、本実施形態のガラス組成物は、日本光学硝子工業会規格 J O G I S 06-1999「光学ガラスの化学的耐久性の測定方法(粉末法)」に準じた溶出試験である耐アルカリ性試験による重量減が0.2%以下である。この溶出試験の詳細は、実施例の欄において説明する。

[0039] ガラス板は化学強化ガラスとしてもよい。化学強化処理は、周知のとおり、ガラスに含まれるアルカリイオンをそれよりもイオン半径が大きいアルカリイオン、例えばリチウムイオンをナトリウムイオンにより、或いはナトリウムイオンをカリウムイオンにより置換することにより、ガラスの表面に圧

縮応力を導入する処理である。

[0040] ガラス板の化学強化処理は、通常アルカリオンを含む熔融塩にガラス板を接触させることにより実施される。熔融塩としては、硝酸カリウム、硝酸カリウムと硝酸ナトリウムとの混塩を例示できる。硝酸カリウム単独の熔融塩を用いる場合、硝酸カリウムの熱分解及びガラスの耐熱性を考慮し、熔融塩の温度は460℃～500℃程度が適切である。

ガラスと熔融塩とを接触させる時間は、例えば4時間～12時間が適切である。

[0041] こうして得られた本実施形態の化学強化ガラス物品は、表面圧縮応力が適度に高く、かつ、圧縮応力層の深さが適度に深いものになり得る。

具体的には、表面圧縮応力が650～950MPaかつ圧縮応力層の深さが7～15μmであり、

好ましくは表面圧縮応力が750～950MPa以上かつ圧縮応力層の深さが9～17μmであり、

さらに好ましくは表面圧縮応力が800～950MPa以上かつ圧縮応力層の深さが10～17μmである。

[0042] したがって、本実施形態の化学強化ガラス物品は、適度に高い表面圧縮応力を有しているため、表面に傷が生じにくい。また、圧縮応力層が適度に深いため、表面に傷が生じた場合であっても、その傷が圧縮応力層よりガラス物品内部に届くことが少ない。本実施形態の化学強化ガラス物品は、MPaで表示した表面圧縮応力CSと、μmで表示した圧縮応力層深さDOLとが、以下の関係を満たし得る。

$$-0.04 \times CS + 41 \leq DOL \leq -0.04 \times CS + 48.6$$

$$650 \leq CS \leq 950$$

[0043] 一般的に、表面近傍の圧縮応力層を有するガラス物品においては、その圧縮応力による弾性エネルギーが、ガラス物品内部に生じる引張応力（内部引張応力）による弾性エネルギーと釣り合っている。したがって、同一の表面圧縮応力と圧縮応力層深さであっても、物品の厚みが薄くなるに従い内部引

張応力が増大する。そのようなガラス物品に外力が加わり内部引張応力の限界値を超えると、そのガラス物品は破壊してしまうことになり、却ってガラス物品の強度が劣化する。

[0044] 本実施形態の化学強化ガラス物品は、同時に圧縮応力層の深さが深すぎないため、内部引張応力の値が高すぎるものがなく、よって化学強化ガラス物品の強度に優れる。

[0045] よって、本実施形態の化学強化ガラス物品、具体的にはガラス板は、特にディスプレイのカバーガラスとして適している。もっとも、本実施形態によるガラス板は、その他の用途、例えば自動車などの窓ガラスとしても使用できる。

実施例

[0046] 以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例も本発明を限定するものではない。

[0047] 表1～3に示した組成となるように、通常のガラス原料であるシリカ、アルミナ、炭酸ナトリウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸カリウム等を用いてバッチを調合した。調合したバッチを白金坩堝に投入して1580℃で4時間保持し、鉄板上に流し出した。このガラスを電気炉中650℃で30分保持した後、炉の電源を切り、室温まで放冷して試料ガラスとした。得られた各試料ガラスの特性を以下のように測定した。結果を表1～3に示す。なお、例21～35は特許文献1に記載の例である。

[0048] [密度 ρ 、ヤング率 E]

試料ガラスを切断し、各面を鏡面研磨して25×25×5mmの板状サンプルを作製し、アルキメデス法により各サンプルの密度 ρ を測定した。また、ヤング率はJIS R1602-1995の超音波パルス法に準じて測定した。具体的には、前述の密度測定に用いたサンプルを用い、超音波パルスが伝播する音速を縦波と横波について測定し、前述の密度とともに当該JIS記載の数式に代入してヤング率 E を算出した。なお、伝播速度は、オリンパス株式会社製の超音波厚さ計MODEL 25DL PLUSを用い、周

波数 20 kHz の超音波パルスがサンプルの厚み方向に伝播し反射して戻ってくるまでの時間を、伝播距離（サンプルの厚さの 2 倍）で除して算出した。

[0049] [ガラス転移点 T_g 、線熱膨張係数 α]

試料ガラスから径 5 mm、長さ 18 mm の円柱状試料を作製し、TMA 装置により 5 °C / 分で加熱した際の熱膨張曲線を測定した。この曲線に基づいて、ガラス転移点 T_g 、50 ~ 350 °C の平均線熱膨張係数 α を得た。

[0050] [失透温度 T_L の測定]

試料ガラスを粉碎し、目開き 2.83 mm の篩を通り、目開き 1.00 mm の篩に残る粒子をふるい分けた。この粒子を洗浄して粒子に付着した微粉を除去し、乾燥して失透温度測定用サンプルを調製した。失透温度測定用サンプルの 25 g を白金ボート（長方形でフタのない白金製の器）に厚みが略均一になるようにいれ、温度傾斜炉中で 2 時間保持した後に炉から取り出し、ガラス内部に失透が観察された最高温度を失透温度 T_L とした。

[0051] [溶融温度 T_2 、成形温度 T_4 の測定]

白金球引き上げ法により粘度を測定し、その粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ と $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度をそれぞれ溶融温度 T_2 、成形温度 T_4 とした。

[0052] [化学強化]

ガラス板の化学強化処理は、通常アルカリイオンを含む溶融塩にガラス板を接触させることにより実施した。試料ガラスを切断し、主面を鏡面研磨して $25 \times 25 \times 0.7 \text{ mm}$ の板状サンプルを 2 枚作製した。溶融塩としては、硝酸カリウムを使用した。

化学強化処理は、以下の条件で実施した。

溶融塩温度 420 °C、ガラスと溶融塩の接触時間 2 時間 30 分または 4 時間

溶融塩温度 400 °C、ガラスと溶融塩の接触時間 4 時間

[0053] [表面圧縮応力 C_S 、圧縮応力層深さ DOL]

上記のようにして得た化学強化ガラス物品について、表面圧縮応力 C_S お

よび圧縮応力層深さDOLを測定した。測定には表面応力計（折原製作所製、SM-6000LE）を用いた。具体的には、上記表面応力計を用いて観察される干渉縞の本数とその間隔を観察し、付属のソフトウェアを用いて算出した。その算出には、干渉縞だけでなく、屈折率と光弾性定数が必要であるが、屈折率は1.511と定め、光弾性定数は、各成分の含有率を周知の予測式（M. B. Volf, (1988), "Mathematical Approach to Glass (Glass Science and Technology, Vol9)", Elsevier Science Ltd.）のp169-174, 289-292に記載）に代入して求めた。

[0054] なお、表1～3では、成分Xの含有率を[X]ではなく単にXと表記して記載しているが、含有率はすべてモル%である。

[0055] [耐アルカリ性試験]

耐アルカリ性試験は、日本光学硝子工業会規格JOGIS 06-1999「光学ガラスの化学的耐久性の測定方法(粉末法)」に準じた溶出試験に基づき行った。具体的には以下のように行った。試料ガラスを粉碎し、目開き600 μ mの篩を通り、目開き425 μ mの篩に残る粒子をふるい分けた。この粒子をエタノールで洗浄して粒子に付着した微粉を除去し、乾燥して耐アルカリ性試験用サンプルを調整した。耐アルカリ性試験用サンプルの比重グラムを白金製カゴに入れ、フラスコ内の水酸化ナトリウム水溶液（濃度0.1N）80ml中に浸し、沸騰水の水浴中で1時間加熱して溶出処理を施した。溶出処理後のサンプルをエタノールで洗浄し、120℃で乾燥後に秤量し、減量率[%]を算出した。

[0056] 例1～20は、いずれも、

耐アルカリ性が 0.2%未満、

表面圧縮応力CSが650～950MPa、

圧縮応力層深さDOLが9～17 μ m

さらに

MPaで表示した表面圧縮応力CSと、 μ mで表示した圧縮応力層深さがDOLとが、

$$-0.04 \times CS + 41 \leq DOL \leq -0.04 \times CS + 48.6$$

の範囲内であった。

[0057] 一方、例21~35では、

耐アルカリ性が0.2%以上であるか（例21~25、27、28、32、34）

または

$$-0.04 \times CS + 41 \leq DOL \leq -0.04 \times CS + 48.6$$

の関係式を満たさなかった（例26、28~31、33~35）。

[0058] [表1]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12
SiO ₂	69.16	69.16	68.16	66.66	69.16	69.16	69.16	69.16	69.16	70.16	70.16	68.16
Al ₂ O ₃	2.50	2.50	3.50	3.50	2.50	2.50	2.50	2.00	2.00	2.00	2.50	2.50
MgO	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60	7.10	7.10	7.85	7.85	7.60	7.60	7.60
CaO	5.52	5.52	5.52	5.52	5.52	5.02	5.02	5.77	5.77	5.52	5.52	5.52
ZrO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Na ₂ O	14.12	14.42	14.12	15.52	14.62	15.62	15.22	14.12	14.42	14.12	13.12	15.12
K ₂ O	1.10	0.80	1.10	1.20	0.60	0.60	1.00	1.10	0.80	0.60	1.10	1.10
Fe ₂ O ₃	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005
RO	13.12	13.12	13.12	13.12	13.12	12.12	12.12	13.62	13.62	13.12	13.12	13.12
MgO/RO	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58	0.59	0.59	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
R ₂ O	15.22	15.22	15.22	16.72	15.22	16.22	16.22	15.22	15.22	14.72	14.22	16.22
Na ₂ O/R ₂ O	0.93	0.95	0.93	0.93	0.96	0.96	0.94	0.93	0.95	0.96	0.92	0.93
Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.035	0.035	0.049	0.050	0.035	0.035	0.035	0.028	0.028	0.028	0.034	0.035
密度 g/cm ³	2.484	2.485	2.487	2.497	2.484	2.482	2.482	2.487	2.486	2.477	2.475	2.492
ヤング率 GPa	72.6	72.7	73.2	73.1	72.4	72.0	71.9	72.5	72.6	72.4	73.0	72.7
比弾性率 10 ⁶ Nm/kg	29.2	29.3	29.4	29.3	29.1	29.0	29.0	29.2	29.2	29.2	29.5	29.2
T ₂ °C	1470	1466	1478	1442	1463	1462	1468	1454	1450	1471	1494	1446
T ₄ °C	1040	1038	1052	1023	1037	1029	1032	1027	1025	1041	1060	1020
T _L °C	985	1004	1013	1001	1059	921	926	995	1011	1009	1010	969
T ₄ -T _L °C	55	34	40	22	-22	108	106	33	14	31	51	51
α 10 ⁻⁷ °C ⁻¹	92.3	92.1	92.5	97.9	92.0	95.0	96.4	94.1	94.0	90.6	88.1	96.9
T _g °C	555	556	564	551	556	550	544	552	553	553	563	551
耐アルカリ wt%	0.18	0.18	0.17	0.17	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.18	0.18
強化条件	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h
CS MPa	831	841	854	803	825	773	776	801	801	810	816	799
DOL μm	13.8	13.6	13.7	15.7	12.9	15.6	16.2	13.5	13.1	12.8	12.5	14.6
強化条件	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h
CS MPa	916	938	923	919	903	872	896	865	878	857	820	859
DOL μm	10.5	10.2	10.4	11.7	9.9	11.8	12.2	10.0	9.8	9.8	10.3	10.9

[0059] [表2]

		例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24
SiO ₂	mol%	70.16	69.66	70.16	68.68	70.22	68.16	69.16	70.96	67.20	66.90	66.90	66.90
Al ₂ O ₃		2.50	2.00	2.50	2.50	3.56	3.50	2.50	3.70	3.30	3.40	3.40	3.40
MgO		7.60	7.60	6.60	7.60	7.60	7.60	5.60	7.60	10.90	14.00	13.20	12.10
CaO		5.52	5.52	5.52	6.00	5.52	5.52	5.52	5.52	1.10	0.30	1.10	2.10
ZrO ₂		0	0	0	0	0	0	0	0	1.30	0	0	0
Na ₂ O		14.12	14.12	14.12	14.12	12.00	15.12	17.12	12.12	16.10	15.40	15.40	15.40
K ₂ O		0.10	1.10	1.10	1.10	1.10	0.10	0.10	0.10	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃		0.004	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0	0	0	0
RO	13.12	13.12	12.12	13.60	13.12	13.12	11.12	13.12	12.00	14.30	14.30	14.20	
MgO/RO	0.58	0.58	0.54	0.56	0.58	0.58	0.50	0.58	0.91	0.98	0.92	0.85	
R ₂ O	14.22	15.22	15.22	15.22	13.10	15.22	17.22	12.22	16.10	15.40	15.40	15.40	
Na ₂ O/R ₂ O	0.99	0.93	0.93	0.93	0.92	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	
Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)	0.034	0.028	0.034	0.035	0.048	0.049	0.035	0.050	0.047	0.048	0.048	0.048	
密度 g/cm ³	2.476	2.481	2.476	2.489	2.469	2.488	2.485	2.463	2.496	2.463	2.468	2.478	
ヤング率 GPa	73.0	72.5	72.2	73.0	74.0	73.3	71.4	74.0	-	-	-	-	
比弾性率 10 ⁶ Nm/kg	29.5	29.2	29.1	29.3	30.0	29.5	28.7	30.0	-	-	-	-	
T ₂ °C	1481	1466	1487	1456	1530	1464	1442	1539	1501	1493	1492	1480	
T ₄ °C	1053	1034	1049	1032	1096	1046	1011	1109	1100	1081	1085	1069	
T _L °C	1023	976	935	963	1071	1018	<813	1109	960	1120	1030	1040	
T ₄ -T _L °C	31	58	114	68	25	27	>198	0	>140	-39	55	29	
α 10 ⁻⁷ °C ⁻¹	86.6	93.1	92.5	92.8	84.2	90.1	97.4	78.8	91.0	88.0	92.0	93.0	
Tg °C	568	552	554	555	583	566	542	594	582	588	580	569	
耐アルカリ wt%	0.18	0.19	0.18	0.17	0.17	0.17	0.18	0.16	0.27	0.29	0.27	0.24	
強化条件	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	420°C 4h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h
CS MPa	846	788	779	796	797	840	664	819	800	752	761	742	
DOL μm	11.2	13.8	14.4	12.6	12.7	12.5	17.4	10.2	16.0	15.0	15.0	13.0	
強化条件	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	400°C 4h	-	-	-	-	
CS MPa	869	852	822	861	812	947	809	853	-	-	-	-	
DOL μm	9.0	10.5	11.7	10.1	9.6	9.2	12.1	7.6	-	-	-	-	

[0060]

[表3]

		例25	例26	例27	例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35
SiO ₂	mol%	66.90	66.90	64.90	67.20	66.90	66.90	66.90	66.70	67.30	66.00	70.90
Al ₂ O ₃		3.40	3.40	3.10	2.50	3.40	3.40	3.40	0.60	3.80	4.70	1.10
MgO		11.40	10.00	13.90	11.30	5.70	3.60	0.00	13.20	6.00	8.40	6.70
CaO		2.90	4.30	1.10	4.00	8.60	10.70	14.30	1.10	8.50	2.80	8.30
ZrO ₂		0	0	0.90	0	0	0	0	0	0	2.00	0
Na ₂ O		15.40	15.40	16.10	14.30	15.40	15.40	15.40	15.30	12.10	15.80	12.70
K ₂ O		0	0	0	0.60	0	0	0	3.10	2.30	1.30	0.20
Fe ₂ O ₃		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RO		14.30	14.30	15.00	15.30	14.30	14.30	14.30	14.30	14.50	11.20	15.00
MgO/RO		0.80	0.70	0.93	0.74	0.40	0.25	0.00	0.92	0.41	0.75	0.45
R ₂ O		15.40	15.40	16.10	14.90	15.40	15.40	15.40	18.40	14.40	17.10	12.90
Na ₂ O/R ₂ O		1.00	1.00	1.00	0.96	1.00	1.00	1.00	0.83	0.84	0.92	0.98
Al ₂ O ₃ /(SiO ₂ +Al ₂ O ₃)		0.048	0.048	0.046	0.036	0.048	0.048	0.048	0.009	0.053	0.066	0.015
密度 g/cm ³		2.482	2.490	2.506	2.491	2.521	2.531	2.550	2.478	2.523	2.512	2.492
ヤング率 GPa		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比弾性率 10 ⁶ Nm/kg		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T2 °C		1475	1464	1456	1453	1434	1419	1395	1370	1464	1496	1447
T4 °C		1064	1055	1069	1050	1028	1015	993	978	1055	1086	1039
TL °C		1050	1080	1030	1060	1060	1080	1150	<900	1050	970	1030
T4-TL °C		14	-25	39	-10	-32	-65	-157	>78	5	116	9
α 10 ⁻⁷ °C ⁻¹		92.0	93.0	91.0	92.0	97.0	94.0	100.0	114.0	98.0	101.0	88.0
Tg °C		569	564	583	560	564	567	579	513	565	563	563
耐アルカリ wt%		0.22	0.19	0.27	0.21	0.12	0.10	0.07	0.34	0.12	0.20	0.16
強化条件		425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h	425°C 2.5h
CS MPa		738	730	844	705	707	696	678	545	618	771	542
DOL μm		13.0	11.0	12.0	11.0	7.0	5.0	2.0	20.0	12.0	18.0	6.0

請求の範囲

[請求項1]

モル%により表示して、

 SiO_2 60～80%、 Al_2O_3 1～5%、 MgO 0～13%、 CaO 0～10%、 Na_2O 10～20%、 K_2O 0～10%、

を成分として含有する、化学強化用ガラス組成物。

[請求項2]

請求項1に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

モル%により表示して、

 SiO_2 66～71%、 Al_2O_3 2～4%、 MgO 4～8%、 CaO 0～6%、 Na_2O 11～18%、 K_2O 0～1.3%、 ZnO 0～1%、 Fe_2O_3 0～1%、

を成分として含有し、

 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ が10%以上、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ が18%以下、であり、密度が2.50 g/cm³以下、

耐アルカリ性試験による重量減が0.2%未満である、

化学強化用ガラス組成物。

[請求項3]

請求項2に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

モル%により表示して、

 SiO_2 66～70.5%、

Al_2O_3 2～4%、
 MgO 6.5～8%、
 CaO 4～6%、
 Na_2O 11～16%、
 K_2O 0～1.3%、
 ZnO 0～1%、
 Fe_2O_3 0～1%、

を成分として含有し、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ が10.5%以上、

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ が17%以下、である、

化学強化用ガラス組成物。

[請求項4] 請求項3に記載の化学強化用ガラス組成物であって、
モル%により表示して、

SiO_2 66～69.5%、
 Al_2O_3 2～4%、
 MgO 7～8%、
 CaO 5～6%、
 Na_2O 14～16%、
 K_2O 0.7～1.3%、
 ZnO 0～1%、
 Fe_2O_3 0～1%、

を成分として含有し、

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ が12%以上、

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ が17%以下、である、

化学強化用ガラス組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であ
って、

SrO 及び BaO がそれぞれ実質的に含まれていない、化学強化用

ガラス組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

モル%により表示して、

$MgO + CaO$ が10.5～15%の範囲にある、

化学強化用ガラス組成物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

モル比 $MgO / (MgO + CaO)$ が0.5を超え1以下である、

化学強化用ガラス組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

モル比 $Na_2O / (Na_2O + K_2O)$ が0.9～1の範囲にある、

である、化学強化用ガラス組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

モル比 $Al_2O_3 / (SiO_2 + Al_2O_3)$ が0.028～0.055

の範囲にある、

化学強化用ガラス組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

ヤング率が65～75GPa、

比弾性率が $27 \times 10^6 \sim 31 \times 10^6 \text{Nm/kg}$ 、の範囲にある、

化学強化用ガラス組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、

粘度が $10^2 \text{dPa} \cdot \text{s}$ になる温度 T_2 が1550℃以下、

である、化学強化用ガラス組成物。

- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、
粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ になる温度 T_4 が 1150°C 以下、
 $T_4 - \text{失透温度 } T_L$ が 0°C 以上、
である、化学強化用ガラス組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、
 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ の間の平均熱膨張係数が $70 \sim 100 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
の範囲にある、
化学強化用ガラス組成物。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物であって、
ガラス転移点 T_g が $530 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲にある、
化学強化用ガラス組成物。
- [請求項15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の化学強化用ガラス組成物を用いた化学強化ガラス物品であって、
表面圧縮応力が $650 \sim 950 \text{ MPa}$ 、
圧縮応力層深さが $7 \sim 17 \mu\text{m}$ 、の範囲にある、
化学強化ガラス物品。
- [請求項16] 請求項15に記載の化学強化ガラス物品であって、
表面圧縮応力が $750 \sim 950 \text{ MPa}$ 、
圧縮応力層深さが $9 \sim 17 \mu\text{m}$ 、の範囲にある、
化学強化ガラス物品。
- [請求項17] 請求項16に記載の化学強化ガラス物品であって、
表面圧縮応力が $800 \sim 950 \text{ MPa}$ 、
圧縮応力層深さが $10 \sim 17 \mu\text{m}$ 、の範囲にある、
化学強化ガラス物品。
- [請求項18] 請求項15～17の何れか1項に記載の化学強化ガラス物品であって、

て、

MPaで表示した表面圧縮応力CSと、 μm で表示した圧縮応力層深さDOLとが、

$$\begin{aligned} -0.04 \times CS + 41 &\leq DOL \leq -0.04 \times CS + 48.6 \\ 650 &\leq CS \leq 950 \end{aligned}$$

の関係式を満たす、化学強化ガラス物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/024819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C03C3/083(2006.01)i, C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i FI: C03C3/083, C03C3/085, C03C3/087, C03C21/00101 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) Int.Cl. C03C3/083, C03C3/085, C03C3/087, C03C21/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 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	WO 2015/163411 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 29 October 2015 (2015-10-29), example 10, table 2, claims, paragraphs [0035], [0036], [0049], [0050]	1-18
X	JP 2017-078011 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 27 April 2017 (2017-04-27), example 2, tables 1, 3, claims, paragraph [0021]	1-18
X	WO 2015/199150 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 30 December 2015 (2015-12-30), example 17, table 2, claims, paragraphs [0024]-[0027], [0033]	1-18
X A	JP 2017-114718 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 29 June 2017 (2017-06-29), comparative examples 1, 2, tables 1, 2	1, 5-18 2-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 July 2021		Date of mailing of the international search report 10 August 2021
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/024819

WO 2015/163411 A1	29 October 2015	US 2017/0029316 A1 example 10, table 2, claims, paragraphs [0078]-[0088], [0108]-[0115] EP 3135642 A1 CN 106232539 A
JP 2017-078011 A	27 April 2017	(Family: none)
WO 2015/199150 A1	30 December 2015	US 2017/0121220 A1 example 17, table 2, claims, paragraphs [0047]-[0050], [0057] EP 3162772 A1 CN 106660857 A
JP 2017-114718 A	29 June 2017	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C03C 3/083(2006.01)i; C03C 3/085(2006.01)i; C03C 3/087(2006.01)i; C03C 21/00(2006.01)i FI: C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C21/00 101</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C21/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/163411 A1 (旭硝子株式会社) 29.10.2015 (2015 - 10 - 29) 例10, 表2, 特許請求の範囲, [0035] - [0036], [0049] - [0050]</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-078011 A (セントラル硝子株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 実施例2, 表1, 3, 特許請求の範囲, [0021]</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/199150 A1 (旭硝子株式会社) 30.12.2015 (2015 - 12 - 30) 例17, 表2, 特許請求の範囲, [0024] - [0027], [0033]</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-114718 A (セントラル硝子株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 比較例1-2, 表1-2</td> <td>1, 5-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-4</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2015/163411 A1 (旭硝子株式会社) 29.10.2015 (2015 - 10 - 29) 例10, 表2, 特許請求の範囲, [0035] - [0036], [0049] - [0050]	1-18	X	JP 2017-078011 A (セントラル硝子株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 実施例2, 表1, 3, 特許請求の範囲, [0021]	1-18	X	WO 2015/199150 A1 (旭硝子株式会社) 30.12.2015 (2015 - 12 - 30) 例17, 表2, 特許請求の範囲, [0024] - [0027], [0033]	1-18	X	JP 2017-114718 A (セントラル硝子株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 比較例1-2, 表1-2	1, 5-18	A		2-4
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	WO 2015/163411 A1 (旭硝子株式会社) 29.10.2015 (2015 - 10 - 29) 例10, 表2, 特許請求の範囲, [0035] - [0036], [0049] - [0050]	1-18																		
X	JP 2017-078011 A (セントラル硝子株式会社) 27.04.2017 (2017 - 04 - 27) 実施例2, 表1, 3, 特許請求の範囲, [0021]	1-18																		
X	WO 2015/199150 A1 (旭硝子株式会社) 30.12.2015 (2015 - 12 - 30) 例17, 表2, 特許請求の範囲, [0024] - [0027], [0033]	1-18																		
X	JP 2017-114718 A (セントラル硝子株式会社) 29.06.2017 (2017 - 06 - 29) 比較例1-2, 表1-2	1, 5-18																		
A		2-4																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>30.07.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.08.2021</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>須藤 英輝 4T 1584</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3465</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/024819

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2015/163411	A1	29.10.2015	US 2017/0029316 A1 例10, 表2, 特許請求の範囲, [0078] - [0088], [0108] - [0115] EP 3135642 A1 CN 106232539 A	
JP	2017-078011	A	27.04.2017	(ファミリーなし)	
WO	2015/199150	A1	30.12.2015	US 2017/0121220 A1 例17, 表2, 特許請求の範囲, [0047] - [0050], [0057] EP 3162772 A1 CN 106660857 A	
JP	2017-114718	A	29.06.2017	(ファミリーなし)	