(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
2007 年12 月6 日 (06.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/139068 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 10/12 (2006.01) *C03C 4/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060831

(22) 国際出願日: 2007 年5 月28 日 (28.05.2007)

(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2006-148389 2006 年5 月29 日 (29.05.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐２丁目７番１号 Shiga (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中根 慎護 (NAKANE, Shingo) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐２丁目７番１号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 内藤 照雄, 外 (NAITO, Teruo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 信栄特許事務所 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, 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, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, 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

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-BASED CRYSTALLIZED GLASS

(54) 発明の名称: Ｌｉ２Ｏ－Ａｌ２Ｏ３－ＳｉＯ２系結晶化ガラス

(57) **Abstract:** This invention provides an Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-based crystallized glass that can effectively utilize glass recovered from the market and can be provided without any troublesome work and suffers from no significant coloration. The Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-based crystallized glass is an Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-based crystallized glass comprising, by mass, 50 to 500 ppm of Fe_2O_3, 5 to 100 ppm of CoO + Cr_2O_3 + NiO + MnO, and contains 0 to 70 ppm of CoO + NiO. The Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-based crystallized glass is characterized in that, in an L*a*b* color system, for a 4 mm-thick glass, the a* value is -2 to 2, and the b* value is -10 to 20. The crystallized glass is a white opaque or colorless transparent glass and thus is suitable, for example, for front windows, for example, in oil stoves and wood stoves, substrates for high technology products such as substrates for color filters or image sensors, shelf boards for microwave ovens, top plates for electromagnetic cooking, and window glass for fire fighting.

(57) 要約: 本発明の目的は、市場から回収されたガラスを有効に利用するとともに、手間をかけることなく、着色の少ないＬｉ２Ｏ－Ａｌ２Ｏ３－ＳｉＯ２系結晶化ガラスを提供することである。 本発明のＬｉ２Ｏ－Ａｌ２Ｏ３－ＳｉＯ２系結晶化ガラスは、質量換算で、Ｆｅ２Ｏ３が５０～５００ｐｐｍ、ＣｏＯ＋Ｃｒ２Ｏ３＋ＮｉＯ＋ＭｎＯが５～１００ｐｐｍ、ＣｏＯ＋ＮｉＯが０～７０ｐｐｍを含有するＬｉ２Ｏ－Ａｌ２Ｏ３－ＳｉＯ２系結晶化ガラスであって、４ｍｍ厚でＬ*ａ*ｂ*表色系のａ*値が－２～２、ｂ*値が－１０～２０であることを特徴とする。 本発明の結晶化ガラスは、白色不透明または無色透明であるため、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルターやイメージセンサー用基板等のハイテク製品用基板、電子レンジ用棚板、電磁調理用トッププレート、防火戸用窓ガラス等に好適である。

WO 2007/139068 A1

明 細 書

$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶化ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶化ガラスに関するものである。

背景技術

[0002] 結晶化ガラスは、機械的強度が高く、加工しやすいことからさまざまな用途に使用されている。例えば特許文献1～3には主結晶としてβ－石英固溶体($Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot nSiO_2$[ただしn≧2])やβ－スポジュメン固溶体($Li_2O\cdot Al_2O_3\cdot nSiO_2$[ただしn≧4])を析出してなる$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶化ガラスが開示されており、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルターやイメージセンサー用基板等のハイテク製品用基板、電子部品焼成用セッター、電子レンジ用棚板、電磁調理用トッププレート、防火戸用窓ガラス、リフレクタ等に使用されている。

[0003] 上記した$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶化ガラスは、熱膨張係数が低く、機械的強度も高いため、優れた熱的特性を有している。また、結晶化工程における熱処理条件を変更することによって析出結晶を変化させることができるため、同一組成の原ガラスから透明な結晶化ガラス(β－石英固溶体が析出)と白色不透明な結晶化ガラス(β－スポジュメン固溶体が析出)の両方を製造することが可能であり、用途に応じて使い分けることができる。

[0004] 一般的なガラスの製造と同様に、結晶化ガラスの製造でも環境面と製造面の両面から、市場から回収されたガラスを原料(カレット)として再使用している。近年、電磁調理器の普及に伴ない、結晶化ガラス製の調理器用トッププレートの出荷量が増えているとともに、市場から回収される調理器用トッププレートの量も増えている。

[0005] 特許文献4、5、6、7に開示されているように、調理器用トッププレートの多くは、結晶化ガラス板に無機顔料を含む装飾層もしくは遮光層が形成されており、加熱装置等の内部を隠蔽するとともに優れた美観を有している。この無機顔料の主な成分としてFe、Ni、Cr、Co、Mnなどの酸化物が使用されている。

特許文献1:特公昭39－21049号公報

特許文献2:特公昭40－20182号公報

特許文献3:特開平1－308845号公報

特許文献4:特開2003－168548号公報

特許文献5:特開2003－338360号公報

特許文献6:米国特許出願公開第2003／006231号明細書

特許文献7:特開平8－165143号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 無機顔料によって装飾されたLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスからなる調理器用トッププレートを、そのまま粉砕してガラス原料として使用すると、ガラスが着色し、さらに、結晶化ガラスとするために結晶を析出させるとガラスマトリックスに無機顔料の成分が濃縮されるため、着色が強くなるという問題を有している。

[0007] また、無機顔料を含む装飾層や遮光層は、ガラスフリット等で強固に接着されているため、結晶化ガラス板と装飾層や遮光層を全て分離するには非常に手間がかかる。

[0008] 本発明の目的は、市場から回収されたガラスを有効に利用するとともに、手間をかけることなく、着色の少ないLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、鋭意検討した結果、無機顔料の成分がある程度ガラス中に混入していても、TiO_2、ZnOおよびMgOの含有量を適度に制御することによって、ガラスを結晶化しても無機顔料による着色を抑制できることを見出し、本発明として提案するものである。

[0010] すなわち、本発明のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスは、質量換算で、Fe_2O_3が50～500ppm、CoO＋Cr_2O_3＋NiO＋MnOが5～100ppm、CoO＋NiOが0～70ppmを含有するLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスであって、4mm厚で$L^*a^*b^*$表色系のa^*値が－2～2、b^*値が－10～20であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスは、質量換算で、Fe_2O_3が50～500ppm、CoO＋Cr_2O_3＋NiO＋MnOが5～100ppm、CoO＋NiOが0～70ppmの着色成分を含有しているにもかかわらず、TiO_2、ZnOおよびMgOの含有量を適度に制御することで、白色不透明または無色透明な材料となる。具体的には、4mm厚で$L^*a^*b^*$表色系のa^*値を－2～2、b^*値を－10～20にすることが出来る。特に、結晶化度が60質量%以上の結晶化ガラスに対して効果が大きい。

[0012] すなわち、結晶が析出した後のガラスマトリックス中に濃縮されて存在する着色イオン（ここではFe、Ni、Cr、Co、Mnなどのイオン）の価数や配位状態をTiO_2、ZnOおよびMgOで制御することで、着色イオンに起因する結晶化ガラスの着色を抑制するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本発明書における百分率等は、特に示されない限り、それぞれ質量を基準とする。

[0014] 本発明のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスは、SiO_2、Al_2O_3、Li_2O以外に、核形成剤としてTiO_2を必須成分として含有し、β―石英固溶体（β―ユークリプタイト固溶体）を析出する。

[0015] また、ガラス原料やカレットから、不純物成分として、Fe_2O_3を含有し、それ以外に、NiO、Cr_2O_3、CoO及びMnOの群から選択された少なくとも1成分の不純物を含む。

[0016] Fe_2O_3の含有量を50ppmよりも少なくしようとすると、Fe_2O_3の含有量の少ない高価な珪砂や長石などの原料または着色層などの被膜を取り除いたカレットを使用しなければならず本発明の目的に反する。一方、500ppmよりも多いと、いくらTiO_2、ZnOおよびMgOの含有量を適度に制御してもb^*値を－10～20にすることが困難である。Fe_2O_3の好ましい範囲は110～450ppm、さらに好ましい範囲は170～400ppmである。

[0017] CoO、Cr_2O_3、NiO、MnOの合量を5ppmよりも少なくしようとすると、使用する未

処理のカレットの量を少なくするか、着色層などの被膜を取り除かなければならず本発明の目的に反する。一方、100ppmよりも多いと、いくらTiO$_2$、ZnOおよびMgOの含有量を適度に制御してもa*値を－2～2にすることが困難である。CoO、Cr$_2$O$_3$、NiO、MnOの合量の好ましい範囲は5～90ppm、さらに好ましい範囲は15～80ppmである。

[0018] CoOとNiOは特に着色の強い成分でありその合量が70ppmよりも多いと、いくらTiO$_2$、ZnOおよびMgOの含有量を適度に制御してもa*値を－2～2にすることが困難である。好ましくは60ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下である。

[0019] 本発明の結晶化ガラスが、Li$_2$O－Al$_2$O$_3$－SiO$_2$系結晶化ガラスであると、熱膨張係数が低く、機械的強度も高いため、優れた熱的特性を有する。特に、主結晶がβ－石英固溶体であると透明な結晶化ガラスが得られるため、さまざまな用途に使用することが出来、波長380～780nmにおける可視光線の平均透過率が、5mm厚で65％以上であると、8mm以下であれば窓材としても使用できるため好ましい。より好ましくは75％以上、更に好ましい範囲は80％以上である。

[0020] Li$_2$O－Al$_2$O$_3$－SiO$_2$系結晶化ガラスの場合、TiO$_2$は核形成剤であり、ZnOおよびMgOは結晶の構成成分であるが、これらの成分がガラスマトリックス中に残存した場合、着色イオンの価数や配位状態に影響を及ぼす。質量％表記で、TiO$_2$が0．3～3％、TiO$_2$＋MgO＋ZnOが1．5～8％、TiO$_2$／（TiO$_2$＋MgO＋ZnO）が0．2～0．9であると、TiO$_2$、MgOおよびZnOの一部が結晶に取り込まれて消費され、結晶化後のガラスマトリックス中にTiO$_2$、MgOおよびZnOが適量に残存するためFe、Co、Cr、Ni、Mnなどのイオンの着色が弱まるような価数や配位状態を取ることによって着色が抑制される。

[0021] TiO$_2$は核形成剤と呼ばれ、均一にガラス中に結晶が析出するように添加される成分であり、TiO$_2$が0．3％よりも少ないと、結晶が均一に析出しにくいため、熱膨張係数のばらつきに起因する熱ひずみによって破損するおそれがある。一方、3％よりも多いと、結晶化後のガラスマトリックス中に多量のTiO$_2$が残存することになり、着色イオンによる結晶化ガラスの着色を抑制するどころか、逆に着色を強める場合がある。TiO$_2$のより好ましい範囲は0．3～2．5％、更に好ましい範囲は0．3～1．9％である

。

[0022] TiO_2、MgO、ZnOの合量が1．5%よりも少ないと、ガラスマトリックス中に存在する着色イオンの着色を強めるような価数や配位状態となりやすく、着色しやすくなる。一方、8%よりも多いとガラスマトリックスに残存するTiO_2、MgO、ZnOの合量が多くなり、ガラスマトリックスの塩基性度が高くなるため、結晶化ガラスの着色を抑制するどころか、逆に着色を強める場合がある。TiO_2、MgO、ZnOの合量の好ましい範囲は1．5～7%、より好ましくは5%である。

[0023] TiO_2／(TiO_2＋MgO＋ZnO)が0．2より小さいと、ガラスマトリックス中に存在する着色イオンの着色を制御するような価数や配位状態となりにくい傾向があり、着色を抑制しにくい。一方、0．9よりも大きいと、0．2より小さい場合と同様に、ガラスマトリックス中に存在する着色イオンの着色を制御するような価数や配位状態となりにくい傾向があり、着色を抑制しにくい。TiO_2／(TiO_2＋MgO＋ZnO)のより好ましい範囲は0．3～0．85である。

[0024] MgOとZnOは、β-石英固溶体やβ-スポジュメン固溶体に固溶して結晶を構成する成分であるとともに、ガラスの粘性を低下させる成分であり、それらの合量が0．3～7%であると好ましい。0．3%よりも少ないと充分にガラスの粘性を低くすることが困難なため、ガラスの溶融や成形が困難になる傾向があり、7%よりも多いと、結晶化後のガラスマトリックス中に多量のMgOやZnOが残存することになり、着色イオンによる結晶化ガラスの着色を抑制するどころか、逆に着色を強める場合がある。MgOとZnOの合量の好ましい範囲は0．3～6%、より好ましい範囲は0．3～5%である。

[0025] また、清澄剤として添加されるSb_2O_3はFeなどの不純物着色を増強する作用を有する。そのため、Sb_2O_3の含有量は3%以下にすることが好ましい。Sb_2O_3の好ましい範囲は2%以下、より好ましい範囲は1．4%以下である。

[0026] 結晶析出を促進させる核形成剤としては、ZrO_2やP_2O_5が用いられる。ZrO_2を0．5～7%にすれば、TiO_2、MgOやZnOは結晶中に取り込まれやすくなり、ガラスマトリックス中のTiO_2、MgOやZnOの濃度が適量となるため、不純物着色し難くなる。ZrO_2の好ましい範囲は0．8～6%である。

[0027] P_2O_5は、ZrO_2より効果は小さいものの結晶の析出を促進する効果を有する。P_2O_5

の好ましい範囲は0～10%、より好ましい範囲は0．02～8%、さらに好ましい範囲は0．1～6．9%である。10%よりも多いと溶融時にガラスが分相しやすい傾向がある。

[0028] Na_2OやK_2Oのフラックス成分が減少すると、ガラスの塩基性度が下がり、不純物着色が低減されることがある。そのため、Na_2O+K_2Oは4%以下にすることが好ましい。好ましい範囲は3%以下、さらに好ましい範囲は1．4%以下である。

[0029] また、ハロゲン(F、Cl、Br、I)は着色を増強する作用を有する。そのため、原料からの混入不可避の分を除いて、実質的にハロゲンは添加しないことが好ましい。

[0030] 上記以外の成分として、SiO_2を61～67%、Al_2O_3を19～24%、Li_2Oを3．2～4．5%、BaOを0～1．4%含有することが好ましい。

[0031] 特に、Li_2Oは結晶性への影響が大きいため重要な成分である。Li_2Oが3．2%より少ないと、結晶化度が低下し、熱膨張が大きくなり耐熱衝撃性が低下する。また、TiO_2が析出されにくくなり、ガラス相での不純物着色が強くなる傾向がある。Li_2Oが4．5%より大きいと、熱膨張は小さくなるとともにTiO_2の析出を促進するが、Li_2O自体がガラス相に残りやすくなり、ガラスの塩基性度が上がり、不純物着色が強くなるため好ましくない。Li_2Oのより好ましい範囲は、3．5～4．3%、更に好ましい範囲は3．7～4．3%である。

[0032] SiO_2はガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分である。SiO_2を61%未満とすると熱膨張が大きくなりすぎるため好ましくない。67%を越えるとガラス溶融が困難となる。

[0033] Al_2O_3もガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分である。19%より少ないと、失透しやすくなったりガラス化学的耐久性が低下するため好ましくない。24%を越えるとガラスの粘度が大きくなりすぎてガラス溶融が困難となる。

[0034] BaOはSb_2O_3ほどではないが、Feなどの不純物着色を増強する作用を有する。そのため、1．4%以下とすることが好ましい。

[0035] 本発明の結晶化ガラスは、Fe^{2+}比率(Fe^{2+}／全Fe)が90質量%以下である結晶性ガラスを熱処理することによって作製すると、着色しにくい。Fe、Co、Cr、Ni、Mnによる結晶化ガラスの着色は、結晶性ガラスの酸化還元(レドックス)雰囲気と相関がある。結晶性ガラスの酸化雰囲気が強いほどその着色は弱くなる傾向がある。なお、

結晶性ガラスの酸化雰囲気の強さは、Fe^{2+}比率(Fe^{2+}／全Fe)を指標として表すことができる。すなわち、還元体であるFe^{2+}比率が低く、ガラスの酸化雰囲気が強いと判断できる。Fe^{2+}比率(Fe^{2+}／全Fe)の好ましい範囲は85質量%以下であり、さらに好ましい範囲は70質量%以下である。

[0036] なお、結晶性ガラス中のFe^{2+}比率(Fe^{2+}／全Fe)を90質量%以下にする方法としては、TiO_2、MgO、ZnOの含有量を制御する(質量%表記で、TiO_2が0．3～3%、TiO_2＋MgO＋ZnOが1．5～8%、TiO_2／(TiO_2＋MgO＋ZnO)が0．2～0．9)のに加えて、カーボン、金属などの還元剤を含有させないことが必要である。さらに、ガラスの低温溶融、溶融時における硝酸塩などの酸化剤の添加、などを用いることが好ましい。

[0037] また、結晶性ガラスを熱処理する条件として、核形成処理温度(一次処理温度)は、600～800℃、核形成処理時間(一次処理時間)は、0．2～5時間、結晶成長処理温度(二次処理温度)は、830～910℃、結晶成長処理時間(二次処理時間)は0．1～3時間であり、核形成処理に続けて結晶成長処理を行なうとTiO_2、MgO、ZnOは結晶に取り込まれやすくなり、ガラスマトリックス中のTiO_2、MgO、ZnOの濃度が適量となるため着色は低減しやすくなる。

実施例

[0038] 本発明の結晶化ガラスを、実施例および比較例を用いて詳細に説明する。

[0039] 表1は、本発明の実施例1～6、表2は実施例7～12、表3は比較例1～6を示す。

[0040] [表1]

組成 (質量%)	実施例					
	1	2	3	4	5	6
SiO_2	65. 8	64.8	66.8	64.4	66.9	65.8
Al_2O_3	21.4	22.4	19.4	20.1	21.1	21.2
Li_2O	4.0	4.0	4.0	3.5	4.3	4.0
MgO	0.9	0.9	0.9	1.8	0.1	0.65
ZnO	-	-	-	2.8	0.2	-
CaO	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
TiO_2	2.0	2.0	2.2	2.9	1.7	2.8
ZrO_2	2.2	2.2	2.5	1.5	2.6	1.0
P_2O_5	1.3	1.3	1.5	0.5	2.0	1.1
Na_2O	0.3	0.3	0.5	0.3	0.2	0.3
K_2O	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2
BaO	1.2	1.2	1.2	1.3	-	0.5
As_2O_3	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
Sb_2O_3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TiO_2+MgO+ZnO	2.9	2.9	3.1	7.5	2.0	3.45
TiO_2/ (TiO_2+MgO+ZnO)	0.69	0.69	0.71	0.39	0.85	0.81
着色成分 (ppm)						
Fe_2O_3	200	100	370	300	400	200
MnO	5	7	30	3	5	10
NiO	5	5	7	2	4	5
CoO	10	1	10	10	5	4
Cr_2O_3	5	2	5	5	10	5
CoO+Cr_2O_3+NiO+MnO	25	15	52	20	24	24
CoO+NiO	15	3	17	12	9	9
Fe^{2+}/全Fe(質量%)	50	55	40	60	45	50
結晶化度 (%)	75	75	80	80	75	80
可視透過率 (%)	86.5	94.0	80.2	82.0	78.5	86.0
a*	-0.5	0.1	1.5	-1.0	-1.9	-1.0
b*	9.0	3.0	17.5	15.8	9.0	18.0

[0041] [表2]

組成 (質量%)	実施例					
	7	8	9	10	11	12
SiO_2	64.7	64.1	65.8	65.2	62.1	65.5
Al_2O_3	21.1	21.5	21	22.1	20.5	21.8
Li_2O	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
MgO	1.5	0.5	0.9	0.9	0.4	0.9
ZnO	1.5	-	-	0.1	-	-
CaO	0.02	1.0	0.02	0.3	0.02	0.02
TiO_2	1.3	2.0	3.1	2.5	2.5	1.9
ZrO_2	2.2	2.2	0.5	2.8	1.4	2.2
P_2O_5	1.3	1.0	2.1	0.02	6.5	1.3
Na_2O	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.7
K_2O	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7
BaO	1.2	1.2	1.0	1.2	1.4	0.2
As_2O_3	0.52	0.52	0.72	0.21	0.52	0.3
Sb_2O_3	0.01	1.4	0.01	0.01	0.01	0.4
TiO_2+MgO+ZnO	4.3	2.5	4.0	3.5	2.9	2.9
TiO_2／(TiO_2+MgO+ZnO)	0.30	0.80	0.78	0.71	0.86	0.69
着色成分 (ppm)						
Fe_2O_3	200	200	200	200	200	200
MnO	2	10	5	5	7	3
NiO	10	5	5	8	5	10
CoO	5	10	5	10	8	10
Cr_2O_3	5	7	5	2	3	5
CoO+Cr_2O_3+NiO+MnO	22	32	20	25	23	28
CoO+NiO	15	15	10	18	13	20
Fe^{2+}／全Fe (質量%)	55	45	50	35	30	40
結晶化度 (%)	80	80	80	80	75	75
可視透過率 (%)	87.5	82.2	90.5	81.5	86.3	78.3
a*	1.8	-1.5	-0.5	1.8	1.5	1.0
b*	16.2	14.7	9.0	17.0	11.0	15.3

[0042] [表3]

組成　（質量%）	比較例					
	1	2	3	4	5	6
SiO_2	65.8	64.2	63.4	66.3	64.1	66.7
Al_2O_3	21.3	21.4	20.2	23.5	21.4	21.1
Li_2O	4.0	4.2	4.0	3.7	3.5	4.3
MgO	0.9	0.9	2.0	0.2	2.0	0.1
ZnO	–	–	2.0	–	2.5	0.2
CaO	0.02	0.02	0.02	0.02	1.0	0.02
TiO_2	2.0	2.9	4.5	3.0	1.0	1.9
ZrO_2	2.2	2.2	1.3	0.5	2.7	2.6
P_2O_5	1.3	1.3	1.3	1.3	0.2	2.0
Na_2O	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
K_2O	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
BaO	1.2	1.5	0.3	0.3	0.4	–
As_2O_3	0.52	0.52	0.3	0.1	0.52	0.52
Sb_2O_3	0.01	0.2	–	0.4	0.01	0.01
TiO_2+MgO+ZnO	2.9	3.8	8.5	3.2	5.5	2.0
TiO_2／（TiO_2+MgO+ZnO）	0.69	0.76	0.53	0.94	0.19	0.85
着色成分　（ppm）						
Fe_2O_3	1500	550	200	200	200	400
MnO	5	35	10	5	6	5
NiO	5	20	5	4	7	4
CoO	10	30	3	4	10	5
Cr_2O_3	5	35	5	10	5	5
CoO+Cr_2O_3+NiO+MnO	25	120	23	23	28	24
CoO+NiO	15	50	8	8	17	9
Fe^{2+}／全Fe（質量%）	50	55	40	45	55	95
結晶化度　（%）	80	80	80	80	80	75
可視透過率　（%）	71.5	62.0	72.5	72.2	72.5	3
a*	-0.5	-10.0	-1.3	-2.5	0.8	-10.0
b*	25.0	-8.0	25.0	24.5	25.5	10.5

[0043]　まず、表の組成となるように、ナトリウム、カリウム及びバリウムの硝酸塩を含むガラス原料を調合し、調合したガラス原料を1550～1750℃で4～40時間溶融した後、成

形し、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶性ガラスを得た。尚、実施例5は、BaOを含有していないため、バリウムの硝酸塩を使用しなかった。また比較例6は、原料として硝酸塩を用いず、カーボンを0．5％含有させたガラス原料を用い、1750℃で溶融を行った。

[0044] 続いて、この結晶性ガラスからなる成形体を700～800℃で1～4時間保持して核形成を行い、800～950℃で0．5～3時間熱処理してβ－石英固溶体を析出させ、$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶化ガラスを得た。

[0045] 表1～3から明らかなように、実施例1～12は、可視平均透過率が65％以上であり、かつa^*値は－2～2、b^*値は－10～20であり、透明体であった。

[0046] 一方、比較例1～6は、a^*値が－2～2およびb^*値が－10～20をともに満たすものはなかった。

[0047] なお、結晶性ガラスの全Fe量は、ICP発光分析法によって、Fe^{2+}量は、O－フェナントロリン吸光光度法によって求めた。

[0048] 結晶化度は、X線回折装置（リガク製）を用い、回折角2θが10～60° の範囲において測定した結晶性ガラスの散乱強度面積と結晶化ガラスの結晶ピーク面積を多重ピーク分離法を用いて算出し、結晶性ガラスの散乱強度面積に対する結晶化ガラスの結晶ピーク面積の比率（％）として求めた。

[0049] 可視透過率は、肉厚5mmに両面光学研磨した結晶化ガラスからなる板について、分光光度計を用いて測定した波長380～780nmでの透過率からJIS R 3106の記載により算出した。

[0050] a^*値、b^*値は、肉厚4mmに両面光学研磨した結晶化ガラスからなる板について、分光光度計を用いて測定した波長380～780nmでの透過率から算出した。

[0051] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2006年5月29日付けで出願された日本特許出願（特願2006－148389）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0052] 以上のように、本発明の結晶化ガラスは、白色不透明または無色透明であるため、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルターやイメージセンサー用基板等のハイテク製品用基板、電子レンジ用棚板、電磁調理用トッププレート、防火戸用窓ガラス等に好適である。

請求の範囲

[1] 質量換算で、Fe_2O_3が50～500ppm、CoO＋Cr_2O_3＋NiO＋MnOが5～100ppm、CoO＋NiOが0～70ppmを含有するLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスであって、4mm厚で$L^*a^*b^*$表色系のa^*値が－2～2、b^*値が－10～20であることを特徴とするLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラス。

[2] 質量%表記で、TiO_2が0．3～3%、TiO_2＋MgO＋ZnOが1．5～8%、TiO_2／(TiO_2＋MgO＋ZnO)が0．2～0．9であることを特徴とする請求項1に記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラス。

[3] 波長380～780nmにおける可視光線の平均透過率が、5mm厚で65%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラス。

[4] 質量%表記で、Sb_2O_3の含有量が3%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラス。

[5] 質量%表記で、ZrO_2を0．5～7%、P_2O_5を0～10%含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラス。

[6] 質量%表記で、Na_2O＋K_2Oを0～4%含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラス。

[7] 質量%表記で、Li_2Oを3．2～4．5%含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラス。

[8] 質量換算で、Fe_2O_3が50～500ppm、CoO＋Cr_2O_3＋NiO＋MnOが5～100ppm、CoO＋NiOが0～70ppmを含有するLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶性ガラスであって、Fe^{2+}比率(Fe^{2+}／全Fe)が90質量%以下であることを特徴とするLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶性ガラス。

[9] 質量%表記で、TiO_2が0．3～3%、TiO_2＋MgO＋ZnOが1．5～8%、TiO_2／(TiO_2＋MgO＋ZnO)が0．2～0．9であることを特徴とする請求項8に記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶性ガラス。

[10] 請求項1～7のいずれかに記載のLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスの製造方法であって、ガラス原料中に、還元剤を含まないことを特徴とするLi_2O－Al_2O_3－SiO_2系結晶化ガラスの製造方法。

[11] ガラス原料中に、酸化剤を含有することを特徴とする請求項10に記載の$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶化ガラスの製造方法。

[12] 酸化剤が、硝酸塩であることを特徴とする請求項11に記載の$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$系結晶化ガラスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/060831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C10/12(2006.01)i, *C03C4/02*(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)
C03C10/12, C03C4/02

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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	JP 2004-251615 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.), 09 September, 2004 (09.09.04), Claim 3; Par. Nos. [00011], [0015] to [0022], [0026] to [0028], [0037] & EP 1465460 A2	1-12
A	JP 2001-348250 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claim 2; Par. Nos. [0038], [0039], [0041], [0044], [0048] (Family: none)	1-12
A	JP 04-285029 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.), 09 October, 1992 (09.10.92), Claim 1; Par. Nos. [0029], [0030] (Family: none)	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 June, 2007 (22.06.07)	03 July, 2007 (03.07.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/060831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-316132 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.), 13 November, 2001 (13.11.01), Claim 2; Par. Nos. [0033], [0034], [0037], [0040] (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６０８３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C10/12(2006.01)i, C03C4/02(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.　C03C10/12, C03C4/02

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	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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	JP 2004-251615 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2004.09.09, 請求項3, 【00011】, 【0015】-【0022】, 【0026】-【0028】, 【0037】 & EP 1465460 A2	1-12
A	JP 2001-348250 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2001.12.18, 請求項2, 【0038】, 【0039】, 【0041】, 【0044】, 【0048】 (ファミリーなし)	1-12

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　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 ２２．０６．２００７	国際調査報告の発送日 ０３．０７．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｔ　３４４３ 小柳　健悟 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 04-285029 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 1992.10.09, 請求項1,【0029】,【0030】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-316132 A (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 2001.11.13, 請求項2,【0033】,【0034】,【0037】,【0040】 (ファミリーなし)	1-12