

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年6月22日 (22.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/064845 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 3/11 (2006.01) G02F 1/1333 (2006.01)
C03B 5/225 (2006.01)

[JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宮部大亮 (MIYABE, Daisuke) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022957

(22) 国際出願日: 2005年12月14日 (14.12.2005)

(74) 代理人: 鎌田耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番1号トモエマリオンビル7階 Osaka (JP).

(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 2004-365101
2004年12月16日 (16.12.2004) JP
特願 2005-022750 2005年1月31日 (31.01.2005) 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号 Tokyo (JP).

(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), ユーロピア (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, 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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千秋裕 (SENSHU, Yutaka) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小山昭浩 (KOYAMA, Akihiro) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 瀬戸啓亮 (SETO, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山本一洋 (YAMAMOTO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1058552 東京都港区海岸二丁目1番7号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 倉知淳史 (KURACHI, Junji)

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: PROCESS FOR PRODUCING GLASS

(54) 発明の名称: ガラスの製造方法

(57) Abstract: A process for producing a glass, in which the synergic effect of vacuum deaeration (vacuum clarification) and clarificant is enhanced by regulation of glass composition, thereby obtaining a high clarification effect. There is provided a process for producing a glass containing substantially none of sodium oxide, comprising melting a raw material into a glass melt and clarifying the glass melt in a vacuum atmosphere. As the raw material, use is made of one wherein the content of Cl is in the range of 0.02 to 5 mass% mixed so that in the glass, the ratio of the total mass of MgO and CaO to the total mass of MgO, CaO, SrO and BaO is ≥ 0.20 . The clarification potency of Cl especially with respect to the glass melt satisfying the above total mass ratio is strikingly enhanced in vacuum as different from those of other clarificants.

(57) 要約: 減圧脱泡 (減圧清澄) と清澄剤との相乗効果をガラス組成の調整によって高め、その結果として高い清澄効果を得る、ガラスの製造方法を提供する。酸化ナトリウムを実質的に含有しないガラスを製造する方法であって、原料を溶融して、ガラス融液とし、前記ガラス融液を減圧雰囲気下で清澄する。原料には、この原料におけるCl含有率が0.02~5質量%となり、かつ前記ガラスにおけるMgO、CaO、SrOおよびBaOの合計質量に対するMgOとCaOとの合計質量の比が0.20以上となるように調合されたものを用いる。Clによる清澄作用は、減圧下において、特に上記合計質量の比が成立するガラス融液に対し、他の清澄剤とは異なり、飛躍的に向上する。

WO 2006/064845 A1

明 細 書

ガラスの製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、アルカリ成分が少なく、酸化ナトリウムを含まないガラス、例えば無アルカリガラス、の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 各種ディスプレイ基板用ガラスには、アルカリ成分、特にナトリウムイオンを含まないガラス組成が適している。この種のガラス組成は熔融温度が高いため、泡の少ないガラスを得るには、ガラス原料に清澄剤を添加する必要性が高い。従来、代表的な清澄剤としては As_2O_3 、 Sb_2O_3 が挙げられるが、ヒ素およびアンチモンは、環境負荷の観点から、これら以外の清澄剤の使用が望まれている。
- [0003] 特開平10-25132号公報には、清澄剤として硫酸塩および塩化物を添加する無アルカリガラスの製造方法が開示されている。特開平10-324526号公報には、清澄剤として、 Sb_2O_3 、 SO_3 、 Fe_2O_3 および SnO_2 から選ばれる少なくとも1種と、ClおよびFから選ばれる少なくとも1種とを添加する無アルカリガラスの製造方法が開示されている。このように、清澄剤としてのハロゲン化物は、清澄効果を高めるためには、その他の清澄剤とともにガラス原料に添加することが望ましいと考えられてきた。これは、ClやFが、 As_2O_3 のような従来、代表的な清澄剤ほどには高い清澄効果を発揮しないためである。また、従来、Clは、Fと比較して、原料の価格などにおける相違はあるものの、清澄効果自体に顕著な相違はないと考えられてきた。例えば、特開平10-324526号公報には、ClとFとからほぼ同じ清澄効果が得られたことが示されている（特開平10-324526号公報の表1において、例5と例6、例9と例10などを対比）。
- [0004] 他方、熔融したガラスを減圧雰囲気下で清澄するいわゆる減圧脱泡（減圧清澄）技術も知られている（例えば、特開2000-302456号公報、特開平5-58646号公報、特開平5-208830号公報）。減圧清澄は、熔融したガラス原料を減圧雰囲気に保持した減圧室内に導入することにより行われる。
- [0005] 特開2000-302456号公報には、各種清澄剤を添加したガラス原料を熔融して、ガラ

ス融液とし、前記ガラス融液を減圧清澄した結果が示されている(表1および表2)。特開2000-302456号公報には、清澄剤として、 CeO_2 および Sb_2O_3 を用いた例(サンプルA)、 SO_3 を用いた例(サンプルB, D, E)、およびClを用いた例(サンプルC)が示されているが、減圧清澄後のガラス中の気泡数密度を対比する限り、これら清澄剤の間に明確な優劣は認められない。

発明の開示

[0006] 以上のとおり、従来、清澄剤の選択と減圧清澄技術とは、別々に開発が進められ、個別に最適化が図られてきた。しかし、清澄剤による清澄作用は、熔融したガラスが曝されている雰囲気圧力、さらには熔融するガラス原料の組成により、影響を受ける可能性がある。これを考慮し、本発明は、減圧清澄と清澄剤との相乗効果をガラス組成の調整によって高め、その結果として高い清澄効果を得る、ガラスの製造方法を提供することを目的とする。

[0007] 本発明は、酸化ナトリウムを実質的に含有しないガラスを製造する方法であって、原料を熔融して、ガラス融液とし、前記ガラス融液を減圧雰囲気下で清澄し、前記原料は、前記原料におけるCl含有率が0.02～5質量%となり、かつ前記ガラスにおけるMgO、CaO、SrOおよびBaOの合計質量に対するMgOとCaOとの合計質量の比が0.20以上となるように調合されている、ガラスの製造方法を提供する。

[0008] Clは、常圧雰囲気下では多くの酸化物清澄剤に劣る程度の清澄作用しか有しない。しかし、Clは、減圧雰囲気下、MgO、CaO、SrOおよびBaOの合計質量に対するMgOとCaOとの合計質量の比(以下、この合計質量の比を単に「R値」ということがある。すなわち、 $R = (\text{MgO} + \text{CaO}) / (\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$ であり、 $RO = \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ とする。)が0.20以上となる組成を有する熔融したガラス原料(ガラス融液)において、他の清澄剤を大きく上回る清澄効果を発揮する。本発明によれば、泡品質に優れたガラスを効率よく製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、成分の含有率を示す%表示はすべて質量%である。

[0010] 同じハロゲン元素でも、Fからは、減圧雰囲気とR値の制御とによる特異的に高い清澄効果は得られない。発明者が現在までに行った実験結果によって判断する限り、

As_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 などその他清澄剤からも、Clから得られるような高い清澄効果は得られなかった。Clにより特異な清澄効果が得られる原因は、現時点では十分に明らかではないものの、以下のように推察される。

- [0011] ガラス原料中にClが添加されていると、ガラス融液の表面張力が低下するため、Clが添加されていない場合に比べ、同一半径の気泡では内圧が低下する。上記ガラス融液を減圧すると、内圧の低い気泡ほど、気泡内へのガスの拡散が促進され、気泡は急激に膨張し、浮上(脱泡)を促進するものと考えられる。
- [0012] ところで塩化物(単体)の表面張力は、 $\text{MgCl}_2 < \text{CaCl}_2 \leq \text{SrCl}_2 \leq \text{BaCl}_2$ である(例えば、G.J.Janz, "MOLTEN SALTS HANDBOOK", Academic Press, 1967)。したがって、2族元素のうち原子量の小さいMgやCaほど、Cl添加による表面張力の低減効果が高いと考えられる。また、MgおよびCaは、その相対的に小さい原子量から、Sr、Baと比較するとClが揮発する際にカウンターカチオンとなりやすい。これらが相俟って、R値($(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{RO}$ により示される質量比)がある程度大きいと、減圧下ではClによる清澄作用が顕著になると考えられる。
- [0013] R値は、その定義により、0～1の範囲の値を取る。本発明においてR値は、0.20以上、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.75以上である。
- [0014] 清澄するための減圧雰囲気は、特に制限されないが、例えば0.5気圧(約51kPa)以下、好ましくは0.1気圧(約10kPa)以下、である。減圧雰囲気下で行う清澄は、ガラス融液を1400～1600℃程度、より好ましくは、1450～1550℃程度に加熱して行うとよい。
- [0015] ガラス原料は、通常、酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩などを混合して調合されるが、Cl含有率を調整するために、本発明では、ガラス原料に適量の塩化物を添加するとよい。塩化物は、原料に対する割合がCl換算で0.02～5%、好ましくは0.02～1%、より好ましくは0.02%以上0.5%未満、となるように原料に添加される。塩化物は、 MgCl_2 および／または CaCl_2 、として添加することが好ましい。同様に、ガラス原料にFを導入する必要がある場合には、Mg塩および／またはCa塩として添加するとよい。

- [0016] 本発明による方法では、塩化物とともに、塩化物以外の清澄剤をガラス原料に添加してもよい。ただし、本発明の方法では、Clから高い清澄効果が得られるため、塩化物以外の清澄剤は補助的にガラス原料に添加する程度でよい。特に、環境に影響を及ぼす元素はガラス原料から排除することが望ましい。ガラスの着色を嫌う場合、着色をもたらす金属元素はガラス原料から排除することが望ましい。このような観点から、本発明による方法では、ガラス原料が、ガラス原料におけるSn、Ce、Mn、W、TaおよびNbの酸化物換算含有率が、それぞれ当該原料におけるCl含有率未満となるように調合されているとよい。
- [0017] Clとともに併用する清澄剤としてはFが好適である。Fは、表面張力を低下させる効果においてClに劣るが、ガラス融液の粘性を低下させ、気泡の浮上速度を大きくする作用を有するため、脱泡効果が促進される。しかし、Fによる清澄効果の改善はClによるガラス融液の表面張力の低下を前提としているため、Fを過剰に添加しても清澄効果はそれほど改善しない。したがって、ガラス原料におけるF含有率はCl含有率未満となる範囲とするとよい。より詳しくは、F含有率が0を超えて当該ガラス原料におけるCl含有率未満となるように、ガラス原料が調合されていることが好ましい。
- [0018] ガラス原料に添加されたClはガラス融液から脱離するため、製造されたガラスにおけるCl含有率はガラス原料における含有率よりも小さくなる。製造されたガラスにおけるCl含有率は、特に制限されないが、例えば0.01～2.5%、好ましくは0.01～2%、より好ましくは0.01～0.5%である。
- [0019] 本発明による方法は、以下の成分を含むガラスの製造に適している。
- | | |
|-------------------------|--------|
| SiO_2 | 45～75% |
| Al_2O_3 | 5～25% |
| B_2O_3 | 2～20% |
| MgO | 0～10% |
| CaO | 0～15% |
| SrO | 0～15% |
| BaO | 0～25% |
| MgO+CaO+SrO+BaO | 5～35% |

ZnO 0～10%

Cl 0.01～2.5%

[0020] 本発明による方法の適用が特に適しているガラスの組成は、以下のとおりである。

SiO_2 58～65%、より好ましくは61～64.5%

Al_2O_3 10～20%、より好ましくは10%以上17%未満

B_2O_3 5～17%、より好ましくは8～15%

MgO 0～5%、より好ましくは1.0～2.5%

CaO 3～10%、より好ましくは5～9%

SrO 0～3%、より好ましくは0～2.5%

BaO 0～2%、より好ましくは0～0.5%

MgO+CaO+SrO+BaO 5～20%、より好ましくは7～13%

Cl 0.01～2%、より好ましくは0.01～0.5%

[0021] 上記に例示したガラス組成は、他の微量成分、例えば上記に例示した他の清澄剤、さらに SO_3 や、ガラスに着色が必要な場合には、着色剤として、例えばNiO、CoO、 Cr_2O_3 などを含んでもよい。これら他の微量成分は、その合計量が1%未満、より好ましくは0.5%未満、さらに好ましくは0.2%未満、特に好ましくは0.1%未満とするとい。

[0022] 本発明により製造されるガラスは、 Na_2O を実質的に含有しない。本明細書において「実質的に含有しない」とは、許容される含有率が0.1%未満であることを意味する。Kは、Naほどにはガラスからの拡散による障害をガラス上に形成した膜などに引き起こさない。本発明によるガラスは、少量の K_2O 、例えば1.5%未満の K_2O を含有していてもよい。なお本発明によるガラスは、 K_2O や Li_2O を含めアルカリ成分を実質的に含まない無アルカリガラスであることが好ましい。

[0023] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより詳しく説明するが、以下の実施例は上記と同様、本発明の好ましい実施形態の例示に過ぎない。

[0024] 酸化物に換算して、 SiO_2 :64.2%、 Al_2O_3 :16.5%、 B_2O_3 :10.4%、MgO:1.7%、CaO:5.5%、SrO:1.6%、BaO:0.1%の組成となるように調合したガラス原料に、表1に示した各清澄剤を混合した。ClおよびFについては、ガラス原料全体に

におけるCl(F)の含有率が表1に示した値となるように、酸化物清澄剤については上記ガラス原料100質量部に対して表1に示した質量部を添加した。Cl、Fの供給源としては、 CaCl_2 、 CaF_2 を使用した。これらハロゲン化物の添加量は、ClまたはFに換算して示す。なお、清澄剤以外のガラス原料にはハロゲン化物を使用していない。ハロゲン化物として添加したCaを含めて算出したR値を表1に示す。

- [0025] 調合したガラス原料を、白金るつぼに投入し、常圧下(大気圧下)、炉内において1600℃で2時間熔融した。引き続き、炉内の温度を1500℃に下げ、20分かけて炉内を0.1気圧にまで減圧し、この温度と圧力とを維持したまま30分間熔融した。次いで、温度を1500℃に保ったまま20分かけて炉内を大気圧に戻し、すぐに炉からるつぼを取り出して室温まで急冷し、るつぼからガラス塊を取り出し、これを徐冷した。
- [0026] こうして得たガラス塊の中心部で表層部に泡層がない領域に、面積3cm×3cmの区画を設定し、この区画内において表層から深さ10mmまでに存在する泡の個数をカウントした。カウントする対象は長さ50 μm 以上の泡とした。カウントした泡の数を1g当たりに換算した泡数を表1に示す。
- [0027] [表1]

(実施例および比較例；減圧清澄)

	サンプル 番号	R 値	清澄剤			泡数 (個／g)
			Cl	F	酸化物 (添加量)	
実 施 例	1	0.82	0.24	0.1	0	0.09
	2	0.81	0.24	0	0	0.3
	3	0.82	0.42	0	0	0.06
	4	0.82	0.54	0	0	0.06
比 較 例	11	0.81	0	0.1	0	132
	12	0.82	0	0.23	0	114
	13	0.81	0	0	SnO ₂ (0.4) CeO ₂ (0.8)	14
	14	0.81	0	0	SnO ₂ (0.6) CeO ₂ (0.4)	5.5
	15	0.81	0	0	Fe ₂ O ₃ (0.1)	86
	16	0.81	0	0	Fe ₂ O ₃ (0.5)	33
	17	0.81	0	0	As ₂ O ₃ (0.1)	25.2

・ R 値 = (MgO + CaO) / RO

・ Cl、F の添加量はガラス原料全体に対する質量％表示

・ 酸化物清澄剤の添加量はその他ガラス原料 100 質量部に対する質量部表示

[0028] 表1に示したように、Clを添加すると、他の清澄剤からは得られない顕著な清澄効果が得られた。また、Fの添加により、Clによる清澄効果には改善が見られた(サンプル1, 2)。また、このガラス組成では、0.5%以上のClを添加しても清澄効果は向上しなかった(サンプル3, 4)。

[0029] なお、得られたガラスにおけるCl含有率は、実施例1, 2において約0.11%、実施例3において約0.19%、実施例4において約0.25%であった。また、得られたガラスにおけるF含有率は、実施例1において約0.05%であった。ガラスにおけるこれらハロゲン元素含有率の測定は、Fではイオンメータを、Clでは蛍光X線分析を用いた。

[0030] 減圧下で熔融することなく、単に常圧下1600℃で2時間熔融した以外は、上記と同様にして、ガラス塊を作製して1gあたりの泡数を求めた。結果を表2に示す。

[0031] [表2]

(参照例；常圧脱泡)

サンプルNo. (対照サンプル)	R 値	清澄剤			泡数 (個／g)
		Cl	F	酸化物 (添加量)	
2 1 (1)	0. 8 2	0. 2 4	0. 1	0	8 8 4
2 2 (2)	0. 8 1	0. 2 4	0	0	9 3 0
2 3 (1 3)	0. 8 1	0	0	SnO ₂ (0. 4) CeO ₂ (0. 8)	1 2 3
2 4 (1 7)	0. 8 1	0	0	As ₂ O ₃ (0. 1)	1 2 8

・ R 値 = (MgO + CaO) / RO

・ Cl、F の添加量はガラス原料全体に対する質量％表示

・ 酸化物清澄剤の添加量はその他ガラス原料 100 質量部に対する質量部表示

[0032] 表2に示したように、常圧下の清澄では、Cl、Fよりも酸化物清澄剤から良い清澄効果が得られた。表1と表2とを対比すると、Clの清澄作用のみが減圧により大幅に向上することがわかる。

[0033] 清澄剤を添加するガラス原料を表3に示したガラス組成とし、このガラス原料にCl含有率が0.24%となるようにCaCl₂を添加した以外は、上記各実施例と同様にしてガラス塊を作製し、泡数をカウントした(減圧泡数)。また、減圧せず単に常圧下1600℃で2時間熔融して得たガラス塊についても、泡数をカウントした(常圧泡数)。結果を表3に示す。

[0034] [表3]

(実施例および比較例；Cl添加減圧清澄のR値による効果の相違)

	実施例				比較例	
サンプルNo.	31	32	33	34	41	42
SiO ₂	63.8	63.3	62.3	61.2	58.2	57.0
Al ₂ O ₃	16.2	16.1	15.8	15.6	14.8	14.5
B ₂ O ₃	10.1	10.1	9.9	9.7	9.3	9.1
MgO	1.9	2.6	1.6	1.4	0.4	0.2
CaO	6.1	4.5	5.0	4.1	2.4	0.8
SrO	1.8	1.3	2.2	2.1	2.8	5.6
BaO	0.0	2.1	3.2	5.9	12.1	12.9
R値	0.82	0.68	0.56	0.42	0.17	0.06
常圧泡数(個/g)	930	463	443	518	605	530
減圧泡数(個/g)	0.21	0.35	0.43	0.80	1.7	1.8

・R値 = (MgO + CaO) / RO

[0035] 表3に示したとおり、R値が高いほど減圧雰囲気下でのClによる清澄効果は顕著となった。

[0036] 泡数を数えていないために表3には示していないが、上記以外にも、種々のR値を有するガラス原料に、上記と同様、Cl含有率0.24%相当のCaCl₂を添加し、減圧雰囲気下での清澄を経てガラス塊を作製した。減圧雰囲気下での清澄の前にはすべてのガラスの表面に泡層が観察されたが、減圧雰囲気下での清澄を継続するとすべてのガラスで泡層は消滅した。泡層が消滅するまでに要した時間は、R値が大きいほど短くなった。泡層は、筋や脈理などの欠陥の原因となるため、これを除去するまでの時間が短いことは量産を考慮すると大きな利点となる。かかる観点からは、R値が0.5より大きいガラス組成が好適である。

産業上の利用可能性

[0037] 以上説明したように、本発明は、アルカリ成分が制限されたガラスの製造、例えば各種ディスプレイ用基板の製造において、多大な利用価値を有する。

請求の範囲

- [1] 酸化ナトリウムを実質的に含有しないガラスを製造する方法であって、
原料を熔融して、ガラス融液とし、前記ガラス融液を減圧雰囲気下で清澄し、
前記原料は、前記原料におけるCl含有率が0.02～5質量%となり、かつ前記ガラスにおけるMgO、CaO、SrOおよびBaOの合計質量に対するMgOとCaOとの合計質量の比が0.20以上となるように調合されている、
ガラスの製造方法。
- [2] 前記原料が、前記比が0.5以上となるように調合されている請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [3] 前記原料が、前記比が0.6以上となるように調合されている請求項2に記載のガラスの製造方法。
- [4] 前記原料が、前記比が0.75以上となるように調合されている請求項3に記載のガラスの製造方法。
- [5] 前記原料が、前記原料におけるSn、Ce、Mn、W、TaおよびNbの酸化物換算含有率が、それぞれ前記Cl含有率未満となるように調合されている請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [6] 前記原料が、前記原料におけるF含有率が前記Cl含有率未満となるように調合されている請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [7] 前記F含有率が0を超えて前記Cl含有率未満となるように調合されている請求項6に記載のガラスの製造方法。
- [8] 前記原料が、前記原料におけるCl含有率が0.02質量%以上0.5質量%未満となるように調合されている請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [9] 前記ガラスにおけるCl含有率が0.01～2.5質量%である請求項1に記載のガラスの製造方法。
- [10] 前記ガラスが、質量%により表示して、
 SiO_2 45～75%
 Al_2O_3 5～25%
 B_2O_3 2～20%

MgO 0～10%

CaO 0～15%

SrO 0～15%

BaO 0～25%

MgO+CaO+SrO+BaO 5～35%

ZnO 0～10%

Cl 0.01～2.5%

を含む請求項9に記載のガラスの製造方法。

[11] 前記ガラスが、質量%により表示して、

SiO_2 58～65%

Al_2O_3 10～20%

B_2O_3 5～17%

MgO 0.5～5%

CaO 3～10%

SrO 0～3%

BaO 0～2%

MgO+CaO+SrO+BaO 5～20%

Cl 0.01～2%

を含む請求項10に記載のガラスの製造方法。

[12] 前記ガラスにおける Al_2O_3 の含有率が10質量%以上17質量%未満である請求項11に記載のガラスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/11 (2006.01), **C03B5/225** (2006.01), **G02F1/1333** (2006.01)

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)

C03B5/225, C03C3/11, G02F1/1333

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2000-128549 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May, 2000 (09.05.00), Par. Nos. [0001], [0031], [0036] (Family: none)	1, 5, 8-10 <u>1-12</u>
Y	JP 2003-192377 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claim 1; Par. Nos. [0018], [0050], [0054] to [0061]; tables 1 to 5 (Family: none)	1-12
A	JP 10-324526 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 December, 1998 (08.12.98), Claims 5, 6; Par. Nos. [0014], [0024] (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
11 January, 2006 (11.01.06)

Date of mailing of the international search report
24 January, 2006 (24.01.06)

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. C03C3/11 (2006.01), C03B5/225 (2006.01), G02F1/1333 (2006.01)			
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. C03B 5/225, C03C 3/11, G02F 1/1333			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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)			
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 Y	JP 2000-128549 A (旭硝子株式会社) 2000.05.09, 段落【0001】, 【0031】, 【0036】 (ファミリーなし)	1, 5, 8-10 1-12	
Y	JP 2003-192377 A (日本電気硝子株式会社) 2003.07.09, 請求項 1, 段落【0018】, 【0050】, 【0054】 - 【0061】, 表 1-5 (ファミリーなし)	1-12	
A	JP 10-324526 A (旭硝子株式会社) 1998.12.08, 請求項 5, 6, 段落 【0014】, 【0024】 (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 11.01.2006		国際調査報告の発送日 24.01.2006	
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 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) 時田 稔 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4T 3386