

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/115461 A1

(51) 国際特許分類:

C03B 5/225 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03B 5/24 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
C03B 5/43 (2006.01) C03C 3/091 (2006.01)
C03C 3/083 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/037633

(22) 国際出願日: 2024年10月22日(22.10.2024)

(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 2023-201261 2023年11月29日(29.11.2023) JP

(71) 出願人: 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号(JP).

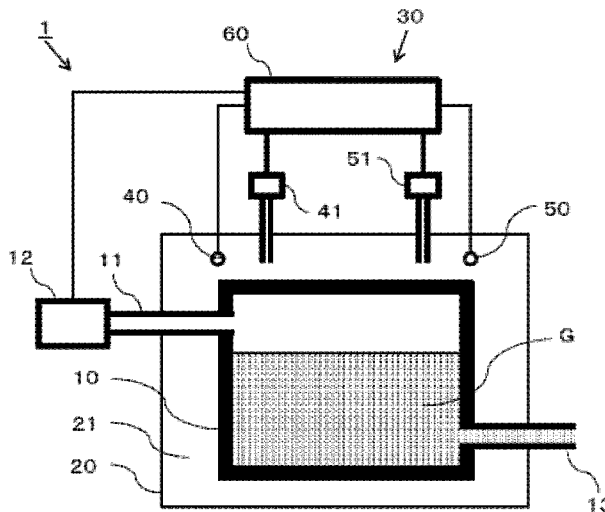
(72) 発明者: 紀井 康志(KII Yasushi); 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内(JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GLASS

(54) 発明の名称: ガラスの製造方法



(57) **Abstract:** The present invention is a method for producing glass, which comprises a step for holding or flowing molten glass while in contact with a metal wall comprising platinum or a platinum alloy, the method being characterized in that the molten glass has an SO₃ saturation solubility of 0.05 (wt%) or less, and in that the method also has an adjustment step for adjusting at least one of the sulfur concentration C_S, the water vapor partial pressure p_{H₂O} and the oxygen partial pressure p_{O₂}, where the sulfur concentration in the molten glass is denoted by C_S (wt%), the water vapor partial pressure in an outer space of the metal wall is denoted by p_{H₂O} (atm), and the oxygen partial pressure in the outer space of the metal wall is denoted by p_{O₂} (atm), so that the SP value calculated from formula (1) is such that SP ≤ 3.10. Formula (1): SP = C_S × p_{H₂O}/p_{O₂}.

MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約：本願発明は、熔融ガラスを、白金または白金合金からなる金属壁と接触した状態で、保持または流動させる工程を備えるガラスの製造方法であって、熔融ガラスは、 SO_3 飽和溶解度が0.05 (wt%)以下であり、熔融ガラスの硫黄濃度 C_S (wt%)、金属壁の外囲空間の水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (atm)、および金属壁の外囲空間の酸素分圧 p_{O_2} (atm)とした場合に式(1)により算出される数値SPが、 $SP \leq 3.10$ となるよう、硫黄濃度 C_S 、水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、および酸素分圧 p_{O_2} の少なくともいずれかを調整する調整工程をさらに備えることを特徴とする。 $SP = C_S \times p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{O}_2}$ (1)

明 細 書

発明の名称： ガラスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスの製造方法に関し、より特定のには泡の少ないガラスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ガラス製造において、熔融ガラス中の泡を如何にして除去するか、あるいは如何にして生じさせないかが大きな課題となっている。

[0003] 特に、医薬容器用のガラスにおいては、泡が多いと薬液を充填した後の外観検査にて容器中の泡と薬液中の異物の見分けがつきにくくなり、正しく検査が出来なくなる恐れがあるため、泡の少ないガラスの製造は重要な課題となっている。

[0004] また、液晶ディスプレイ又は有機ELディスプレイの基板に用いられるガラス板は、大型化に伴い泡品位の要求レベルが年々高まっており、上記課題の解決が重要になっている。

[0005] 熔融ガラス中の泡を除去する手法は清澄と呼ばれている。最も一般的な清澄方法としては、高温下においてガスを発生させる硫酸塩等の清澄剤をガラス原料に添加しておき、清澄工程において清澄剤からガスを発生させ、泡を拡大し、浮上脱泡させる方法が挙げられる。

[0006] 上記のような用途のガラスの製造工程では、耐火物の溶出による欠陥を避けるため、白金などの金属容器で熔融する場合がある。しかし、白金などの金属容器を用いると、ガラス中に溶解したOH基が水素と酸素に解離し、水素が白金を透過することによって容器の界面でO₂泡が発生することが知られている。

[0007] このようなO₂泡を抑制する技術として、例えば、特許文献1には、ガラス熔融物中にジルコニアにより構成された酸素参照電極を用いて金属容器内の水素分圧を推定し、金属容器の内側体外側の相対的な水素分圧を測定および

制御する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2001-503008号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上述特許文献1等の従来の技術では、 SO_2 泡の抑制については考慮されておらず、十分な泡の抑制ができていなかった。

[0010] 清澄剤として硫酸塩を用いる場合、ガラス中に欠陥として SO_2 泡が生じる。このような SO_2 泡の発生原因は種々考えられるが、一因として、金属容器の外側界面において H_2O が分解して生じる水素の逆透過（金属容器外側から内側への透過）によって熔融ガラスが還元され、熔融ガラスの SO_3 飽和溶解度が低下することによって、いわゆるリボイル泡として SO_2 泡が生じる場合があると考えられる。特に、医薬容器用ホウケイ酸ガラスやディスプレイ基板用無アルカリガラスなどの、 SO_3 の飽和溶解度が低い組成系のガラスの製造においては、このような SO_2 泡の発生が顕著となり易い。そして、このような SO_2 泡は白金容器内外の水素分圧のみを制御するだけでは抑制困難であった。

[0011] また、ジルコニアにより構成された酸素参照電極は、高温且つアルカリ金属を含むガラス融液中で侵食され易い。ジルコニアが熔融ガラス中に溶出すると、ガラスの SO_3 飽和溶解度が低下し、 SO_2 泡が生じ易くなるという懸念があった。

[0012] 本発明の目的は、泡の少ないガラスの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の第1の態様に係るガラスの製造方法は、熔融ガラスを、白金または白金合金からなる金属壁と接触した状態で、保持または流動させる工程を備えるガラスの製造方法であって、熔融ガラスは、 SO_3 飽和溶解度が0.0

5 (w t %) 以下であり、熔融ガラスの硫黄濃度 C_s (w t %)、金属壁の外囲空間の水蒸気分圧 p_{H_2O} (a t m)、および金属壁の外囲空間の酸素分圧 p_{O_2} (a t m) とした場合に式 (1) により算出される数値 SP が、 $SP \leq 3.10$ となるよう、硫黄濃度 C_s 、水蒸気分圧 p_{H_2O} 、および酸素分圧 p_{O_2} の少なくともいずれかを調整する調整工程をさらに備えることを特徴とする。

$$SP = C_s \times p_{H_2O} / p_{O_2} \quad (1)$$

[0014] 本発明の第2の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様における、調整工程において、 $0.0013 \leq SP$ となるよう硫黄濃度 C_s 、水蒸気分圧 p_{H_2O} 、酸素分圧 p_{O_2} の少なくともいずれかを調整することを特徴とする。

[0015] 本発明の第3の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様における、調整工程において、 $0.0040 \leq SP \leq 1.30$ となるよう硫黄濃度 C_s 、水蒸気分圧 p_{H_2O} 、酸素分圧 p_{O_2} の少なくともいずれかを調整することを特徴とする。

[0016] 本発明の第4の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様における、金属壁の外囲空間に、当該外囲空間の酸素分圧 p_{O_2} を測定する酸素分圧測定手段と、当該外囲空間へ酸素を供給する酸素供給手段と、を設け、測定された酸素分圧 p_{O_2} に基づき酸素の供給量を調整することにより、酸素分圧 p_{O_2} を $0.0008 \sim 0.17$ (a t m) の範囲内に調整することを特徴とする。

[0017] 本発明の第5の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様における、金属壁の外囲空間に、当該外囲空間内の水蒸気分圧 p_{H_2O} を測定する水蒸気分圧測定手段と、当該外囲空間へ水蒸気を供給する水蒸気供給手段と、を設け、測定された水蒸気分圧 p_{H_2O} に基づき水蒸気の供給量を調整することにより、水蒸気分圧 p_{H_2O} を $0.07 \sim 0.37$ (a t m) の範囲内に調整することを特徴とする。

[0018] 本発明の第6の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様において、熔融ガラスを得るためのガラス原料を調合する工程をさらに含み、ガラ

ス原料における SO_3 含有量を調整することにより、硫黄濃度 C_s を、 $0.005\text{ wt\%}$ 以下に調整することを特徴とする。

[0019] 本発明の第7の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様において、金属壁に接触する熔融ガラスの粘度が $10^{4.0}\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする。

[0020] 本発明の第8の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様において、熔融ガラスを成形して得られるガラスが、ガラス組成として質量%で、 SiO_2 65～80%、 B_2O_3 9.5～15%を含有することを特徴とする。

[0021] 本発明の第9の態様に係るガラスの製造方法は、上記何れかの態様において、熔融ガラスを成形して得られるガラスが、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50～70%、 Al_2O_3 12～25%、 B_2O_3 0～12%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量) 0～1%未満、 MgO 0～8%、 CaO 0～15%、 SrO 0～12%、 BaO 0～15%を含有することを特徴とする。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、泡の少ないガラスを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の実施形態に係るガラス製造装置の概略図

[図2]本発明の実施例に係る実験装置の概略図

発明を実施するための形態

[0024] 本発明のガラス製造装置1およびガラスの製造方法を説明する。図1は、本発明の実施形態に係るガラス製造装置の一例である。

[0025] <ガラス製造装置>

ガラス製造装置1は、ガラス収容容器10、包囲容器20、および調整装置30を備える。

[0026] ガラス収容容器10は、熔融ガラスGを内部に保持および／または流動する部材である。ガラス収容容器10の内面は、熔融ガラスGと接触する少な

くとも一部または全てが白金または白金合金の金属壁により構成される。白金合金は、典型的には、ロジウム、イリジウム、オスミウム、レニウム、ルテニウム、パラジウム、金、および銀から選択される１以上の任意の金属と、白金との合金である。本実施形態において、ガラス収容容器１０は、典型的には白金金属容器であり、小型のガラス溶融ポットである。ガラス収容容器１０はその全体が白金または白金により構成されて良い。ガラス収容容器１０は、図示しない加熱源により加熱および／または保温され、内部の溶融ガラスＧが溶融状態に維持される。また、ガラス収容容器１０はその外周面が耐火物等の構造物により支持されて良い。ガラス収容容器１０の概念には、内面を金属貼りされたガラス溶融窯や、清澄パイプ、ガラス輸送管等、その形状や規模を問わず、ガラス製造において溶融ガラスＧを内部に保持および／または流動する任意の部材が含まれ得る。

[0027] ガラス収容容器１０には、原料供給管１１およびガラス送出管１３が接続されている。原料供給管１１は、原料調合装置１２において調合および貯蔵されたガラス原料をガラス収容容器１０内へ供給する部材である。ガラス送出管１３はガラス収容容器１０内から外部へ溶融ガラスＧを送出する部材である。このような構成によれば、溶融ガラスＧを連続生産することができる。

[0028] なお、溶融ガラスＧをバッチ生産する場合、例えば、ガラス収容容器１０の一部（例えば上部）を開閉可能な蓋等により開口可能に構成し、ガラス原料および溶融ガラスＧの投入および送出を可能としても良い。このような構成を採用する場合、原料供給管１１およびガラス送出管１３は省略して良い。

[0029] 包囲容器２０は、ガラス収容容器１０の周囲を、離間して包囲する部材である。包囲容器２０とガラス収容容器１０との間には、外囲空間２１が形成される。外囲空間２１内の雰囲気のを好適に制御するため、包囲容器２０は高い気密性を有することが好ましい。包囲容器２０の概念には、小型の耐火物容器、炉壁、および、任意の建材で構成された建屋等、その形状や規模を問

わず、ガラス収容容器 10 を包囲可能な部材が含まれ得る。

[0030] 調整装置 30 は、熔融ガラス G の製造条件、雰囲気調整する装置である。具体的には、調整装置 30 は、熔融ガラス G の硫黄濃度 C_s (wt%)、外囲空間 21 の水蒸気分圧 p_{H_2O} (atm)、および外囲空間 21 の酸素分圧 p_{O_2} (atm) を調整する。調整装置 30 は、酸素分圧センサ 40、酸素供給装置 41、水蒸気分圧センサ 50、水蒸気供給装置 51、およびコントローラ 60 を備える。

[0031] 酸素分圧センサ 40 (酸素分圧測定手段) は、外囲空間 21 の酸素分圧を測定する装置である。酸素分圧センサ 40 としては周知の方式の酸素センサを採用可能である。酸素分圧センサ 40 は、外囲空間 21 の酸素分圧 p_{O_2} を測定し、測定した酸素分圧 p_{O_2} の値をコントローラ 60 へ送信する。

[0032] 酸素供給装置 41 (酸素供給手段) は、外囲空間 21 内へ酸素を供給する装置である。酸素供給装置 41 は、例えば、酸素を貯蔵するタンク、酸素を移送する配管、および酸素供給量を調整するダンパ等を備える。酸素供給装置 41 は、コントローラ 60 と接続され、コントローラ 60 からの指示信号に応じて酸素の供給量を調整する。

[0033] 水蒸気分圧センサ 50 (水蒸気分圧測定手段) は、外囲空間 21 の水蒸気分圧を測定する装置である。水蒸気分圧センサ 50 としては周知の方式の水蒸気センサを採用可能である。水蒸気分圧センサ 50 は、外囲空間 21 の水蒸気分圧 p_{H_2O} を測定し、測定した水蒸気分圧 p_{H_2O} の値をコントローラ 60 へ送信する。

[0034] 水蒸気供給装置 51 (水蒸気供給手段) は、外囲空間 21 内へ水蒸気を供給する装置である。水蒸気供給装置 51 は、例えば、加熱または超音波等により水蒸気を発生させる装置、水蒸気を移送する配管等を備える。水蒸気供給装置 51 は、コントローラ 60 と接続され、コントローラ 60 からの指示信号に応じて水蒸気の供給量を調整する。

[0035] コントローラ 60 は、原料調合装置 12、酸素供給装置 41、および水蒸気供給装置 51 を制御して、水蒸気分圧 p_{H_2O} 、酸素分圧 p_{O_2} 、および硫

黄濃度 C_s (wt %) を調整する処理（調整工程）を行う制御装置である。

[0036] コントローラ 60 は、典型的にはコンピュータであり、外部入力を受け付けるインターフェース、CPU 等の演算装置、メモリやストレージ等の記憶装置を備える。コントローラ 60 は、酸素分圧センサ 40 および水蒸気分圧センサ 50 から雰囲気情報 (pO_2 、 pH_2O) を受信し、記憶する。また、コントローラ 60 は、作業からの入力または外部装置からの入力により硫黄濃度 C_s を受信し、記憶する。なお、硫黄濃度 C_s は、ガラス原料情報に基づき予め計算するか、或いは、溶融ガラス G を分析して測定することができる。コントローラ 60 は、得られた硫黄濃度 C_s 、水蒸気分圧 pH_2O 、および酸素分圧 pO_2 から下式 (1) に基づき数値 SP を算出する。 $SP = C_s \times pH_2O / pO_2$ (1)

[0037] さらに、コントローラ 60 は、算出した上記 SP 値が所定の閾値範囲内となるよう原料調合装置 12、酸素供給装置 41、および水蒸気供給装置 51 の少なくともいずれかを制御する。具体的には、 $SP \leq 3.10$ となるよう、SP 値が設定された上限値より過大である場合、コントローラ 60 は、原料調合装置 12 において原料バッチへの硫酸塩の添加量を減少させて硫黄濃度 C_s を小さくする制御、水蒸気供給装置 51 からの水蒸気供給量を減少させ水蒸気分圧 pH_2O を小さくする制御、および酸素供給装置 41 からの酸素供給量を増加させ酸素分圧 pO_2 を大きくする制御、の少なくともいずれかを実行する。

[0038] このような制御によれば、溶融ガラス G の水素分圧等を直接測定することなく、外囲空間 21 の雰囲気調整することにより溶融ガラス G の状態を適切にコントロールし、 SO_2 泡の発生を好適に抑制することができる。なお、コントローラ 60 は、単体のコンピュータで構成されて良く、複数のコンピュータにより構成されても良い。

[0039] さらに、コントローラ 60 は、 SP 値が $0.0013 \leq SP$ となるよう原料調合装置 12、酸素供給装置 41、および水蒸気供給装置 51 の少なくともいずれかを制御することが好ましい。すなわち、SP 値が設定された下限

値より過少である場合、原料調合装置 1 2 において原料バッチへの硫酸塩の添加量を増加させて硫黄濃度 C_S を大きくする制御、水蒸気供給装置 5 1 からの水蒸気供給量を増加させ水蒸気分圧 p_{H_2O} を大きくする制御、および酸素供給装置 4 1 からの酸素供給量を減少させ酸素分圧 p_{O_2} を小さくする制御、の少なくともいずれかを実行する。

[0040] SP 値の上限値は、より好ましくは、2.0 以下、1.3 以下、1.1 以下である。SP 値が大きすぎると、 SO_2 泡が発生し易くなる。換言すれば、 SO_2 泡は、硫黄濃度 C_S が多いほど、水蒸気分圧 p_{H_2O} が高いほど、あるいは酸素分圧 p_{O_2} が低いほど発生し易くなる。

[0041] SP 値の下限値は、より好ましくは、0.0040 以上、0.0060 以上、0.0080 以上、0.0100 以上、0.0130 以上である。SP 値が小さすぎると、 O_2 泡が発生し易くなる。換言すれば、 O_2 泡は、水蒸気分圧 p_{H_2O} が低いほど、あるいは酸素分圧 p_{O_2} が高いほど発生しやすくなる。

[0042] 硫黄濃度 C_S の好ましい範囲は、0.0001~0.0050 wt %、より好ましくは 0.0003~0.0020 wt %、0.0005~0.0016 wt %、である。硫黄濃度 C_S の値が小さすぎると、清澄効果を得にくくなる。一方、硫黄濃度 C_S の値が高すぎると、水蒸気分圧 p_{H_2O} および酸素分圧 p_{O_2} を制御したとしても SO_2 泡の抑制コントロールが困難となる。

[0043] 水蒸気分圧 p_{H_2O} の好ましい範囲は、0.07~0.37 atm、より好ましくは 0.10~0.30 atm である。ガラス組成によっては硫黄濃度 C_S の調整可能幅は大きくない場合があり、このような場合、水蒸気分圧 p_{H_2O} の値が大きすぎると、SP 値を適正值に調整することが困難となり、 SO_2 泡を抑制し難くなる。同様に、水蒸気分圧 p_{H_2O} の値が小さすぎると、SP 値を適正值に調整することが困難となり、 O_2 泡を抑制し難くなる。

[0044] 酸素分圧 p_{O_2} の好ましい範囲は、0.0008~0.17 atm、より好ましくは 0.0010~0.11 atm である。ガラス組成によっては硫黄濃度 C_S の調整可能な範囲は大きくない場合があり、このような場合、酸素分

圧 pO_2 の値が小さすぎると、 SP 値を適正值に調整することが困難となり、 SO_2 泡を抑制し難くなる。同様に、水蒸気分圧 pH_2O の値が大きすぎると、 SP 値を適正值に調整することが困難となり、 O_2 泡を抑制し難くなる。

[0045] <ガラスの製造方法>

以下、ガラス製造装置 1 を用いた本発明のガラスの製造方法について説明する。

[0046] 先ず、所望のガラス組成になるように、ガラス原料を調合してガラスバッチを作製する。本発明は任意組成のガラスの製造に適用し得るが、 SO_3 飽和溶解度が比較的低いガラス、典型的には SO_3 飽和溶解度が 0.05 (wt%) 以下のガラスに用いる。具体的には、下記のような組成のガラスの製造に適用可能である。

[0047] 医薬容器用ホウケイ酸ガラスを製造する場合、ガラス組成として質量%で、 SiO_2 60~80%、 Al_2O_3 3~10%、 B_2O_3 5~15%、 $MgO + CaO + BaO + SrO$ (MgO 、 CaO 、 BaO 及び SrO の含量) 0~5%、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ (Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量) 4~15% を含有することが好ましい。を含有するよう、ガラス原料を調合することが好ましい。

[0048] ディスプレイ用無アルカリガラスを製造する場合、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 50~70%、 Al_2O_3 12~25%、 B_2O_3 0~12%、 MgO 0~8%、 CaO 0~15%、 SrO 0~12%、 BaO 0~15%、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ (Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量) 0~1% 未満、を含有することが好ましい。当該組成では、アルカリ金属酸化物成分を実質的に含まないことがより好ましい。

[0049] 以下、各成分の組成範囲を上記のように限定した理由を述べる。なお以下の説明において、特に断りがない限り、%表示は質量%を意味する。

[0050] SiO_2 は、ガラスネットワークを構成する元素の 1 つである。 SiO_2 の含有量は 50~80%、55~75% であることが好ましい。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると化学的耐久性が低下する。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎ

るとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。

[0051] Al_2O_3 は、ガラスの失透を抑制し、また化学的耐久性及び加水分解抵抗性を向上させる成分である。 Al_2O_3 の含有量は4～25%、5～20%、特に6～18%であることが好ましい。 Al_2O_3 の含有量が少な過ぎると上記の効果が得られない。一方、 Al_2O_3 の含有量が多過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。

[0052] B_2O_3 は、ガラスの融点を低下させるだけでなく、液相粘度を上昇させ、失透を抑制する効果を有する。 B_2O_3 の含有量は5～15%であり、9～13%、特に10～12%であることが好ましい。 B_2O_3 の含有量が少な過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。一方、 B_2O_3 の含有量が多過ぎると加水分解抵抗性や化学的耐久性が低下する。

[0053] MgO 、 CaO 、 BaO 及び SrO は、アルカリ土類金属酸化物であり、ガラスの粘度を低下させる効果がある。また、アルカリ溶出量にも影響を与える。アルカリ土類金属酸化物の含有量が多過ぎると、ガラスからのアルカリ溶出量が増大し、また、熱膨張係数が増大して耐熱衝撃性が低下する。アルカリ土類金属酸化物の含有量が少な過ぎると1200℃以下の作業点を実現しにくくなる。したがって、医薬容器用ホウケイ酸ガラス用途では、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{BaO} + \text{SrO}$ (MgO 、 CaO 、 BaO 及び SrO の含量)は、0～5%、0.1～4%、0.3～3%、0.5～2%、特に0.9～1.8%であることが好ましい。

[0054] MgO は、化学的耐久性向上の効果がある。 MgO の含有量は0～4%、0～2%、特に0～1%であることが好ましい。 MgO の含有量が多すぎると加水分解抵抗性が悪化する。

[0055] CaO は、ガラスの高温粘度を低下させる効果がある。 CaO の含有量は0～10%、0.1～9%、特に0.2～8.5%であることが好ましい。 CaO の含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が悪化する。

[0056] SrO は、化学的耐久性向上の効果がある。 SrO の含有量は0～4%、0～2%、特に0～1%であることが好ましい。 SrO の含有量が多すぎる

と加水分解抵抗性が悪化する。

[0057] BaOは、ガラスの高温粘度を低下させる効果がある。BaOの含有量は0～10%、0～6%、0.1～3%、特に0.5～2%であることが好ましい。BaOの含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が悪化する。

[0058] Li₂O、Na₂O及びK₂Oは、アルカリ金属酸化物であり、ガラスの粘度を低下させる効果がある。ただし、これらの成分の合計量が多くなると、ガラスからのアルカリ溶出量が増大し、さらに熱膨張係数が増大して耐熱衝撃性が低下する。アルカリ金属酸化物の含有量が少な過ぎると1200℃以下の作業点を実現しにくくなる。よって、医薬容器用ホウケイ酸ガラス用途では、Li₂O+Na₂O+K₂O (Li₂O、Na₂O及びK₂Oの含量)は、4～15%、3～12%、4～10%、5～9%、6～8%、特に7～8%であることが好ましい。また、ディスプレイ用無アルカリガラス用途では、Li₂O+Na₂O+K₂O (Li₂O、Na₂O及びK₂Oの含量)は、0～1%未満であることが好ましい。

[0059] Na₂Oは、ガラスの粘度を低下させ、線熱膨張係数を上昇させる効果がある。Na₂Oは、無アルカリガラスには積極的に添加しないことが好ましいが、医薬容器用ホウケイ酸ガラスにおいては添加が許容される。Na₂Oを添加する場合、その含有量は3～10%、4～9%、特に5～8%であることが好ましい。Na₂Oの含有量が少な過ぎるとガラスの粘度が上昇し、泡切れが悪くなる。一方、Na₂Oの含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が悪化する。

[0060] K₂Oは、Na₂Oと同様にガラスの粘度を低下させ、線熱膨張係数を上昇させる効果がある。K₂Oは、無アルカリガラスには積極的に添加しないことが好ましいが、医薬容器用ホウケイ酸ガラスにおいては添加が許容される。K₂Oを添加する場合、その含有量は0～6%、0～4%、0～3%、特に0.5～2.5%であることが好ましい。K₂Oの含有量が多過ぎると加水分解抵抗性が悪化する。なおK₂OとNa₂Oの両成分を併用すれば、混合アルカリ効果により、加水分解抵抗性が向上するため、好ましい。

[0061] Li_2O は、 Na_2O や K_2O と同様にガラスの粘度を低下させ、また線熱膨張係数を増加させる効果がある。しかし、 Li_2O を添加するとガラス熔融時に耐火物を侵食し易くなる。また生産コストの増加に繋がる。そのため Li_2O の含有量は0～1%、0～0.5%、特に0～0.1%であることが好ましい。特段の事情がなければ Li_2O 以外の他のアルカリ酸化物を使用することが好ましい。

[0062] さらに上記ガラス組成となるよう調合されたガラス原料に対して、上述のSP値が満たされる範囲で硫酸塩を添加することが好ましい。

[0063] 次いで、このガラスバッチを上述したガラス製造装置1に投入して熔融し、熔融ガラスを得る。上述のガラス製造装置1によれば、SP値に基づき硫黄濃度 C_s 、前記水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、および前記酸素分圧 p_{O_2} が好適に調整される。すなわち、 $\text{SP} \leq 3.10$ となるよう調整しつつ、 SO_2 泡の少ないガラスを製造可能である。

[0064] なお、本発明のガラスの製造方法は、上述ガラス製造装置1においてコントローラ60が行う調整工程の処理を作業者がマニュアル操作により実施する態様としても実施可能である。すなわち、作業者が、硫黄濃度 C_s を原料情報に基づき計算し、酸素分圧センサ40および水蒸気分圧センサ50を用いて雰囲気情報（ p_{O_2} 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ）を測定し、SP値を算出することができる。また、作業者は、算出したSP値に基づき原料調合装置12、酸素供給装置41、および水蒸気供給装置51の少なくともいずれかを制御することができる。また、コントローラ60の調整処理の一部のみを作業者が担う態様とすることもできる。

[0065] 本発明のガラスの製造方法は、さらに熔融ガラスGを成形してガラス物品を得る成形工程をさらに備えることが好ましい。熔融ガラスGは、任意の成形方法を用いて任意の形状に成形することができる。例えば、医薬容器用ガラスは、ダンナー法、ベロー法、ダウンドロー法等を用いて管状に成形することができる。また、ディスプレイ用ガラスは、オーバーフローダウンドロー法、スロットダウンドロー法、フロート法、ロールアウト法等を用いて板

状に成形することができる。

[0066] 得られたガラス物品中の泡数は25000個／ton以下、20000個／ton以下、特に18000個／ton以下であることが好ましい。

実施例

[0067] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。本実施例では、図2に示す実験装置Jを用いて本発明のガラスの製造方法を模擬的に実施した結果を示す。表1～6は本発明の実施例（No. 1～20、22～26、29～40）、及び比較例（No. 21、27、28）を示している。

[0068] 図2に示す実験装置Jは、石英容器Q、電気炉E、および金属管Tを備える。石英容器Qは、石英により構成され、内部に熔融ガラスGを保持可能な、可視光透過性および耐熱性を有する容器状部材である。電気炉Eは、石英容器Qを内部に収容および加熱する装置である。電気炉Eは、内部をカメラで観察可能な観察窓を備える。金属管Tは、外径6mm、厚み0.8mmの金属壁により構成された白金製のU型管状部材である。金属管Tは、その屈曲部が石英容器Q内の熔融ガラスGに浸漬される。金属管Tの内部には、一方開口のガス導入口（Tin）から他方開口の排出口（Tout）へ、各表に記載の成分、分圧の混合ガスを導入可能に構成されている。すなわち、金属管Tは、熔融ガラスGと接触する白金部材であり、上述ガラス製造装置1におけるガラス収容容器10を模したものである。また、金属管Tの内部は外囲空間21を模したものである。

[0069] まず以下に示す組成となるように、ガラス原料を調合および混合してガラス組成a、bのベースガラスバッチを得た。ガラス組成aは、ガラス組成として質量％でSiO₂ 73％、Al₂O₃ 7％、B₂O₃ 10％、CaO 1％、BaO 1％、Na₂O 6％、K₂O 2％を含むホウケイ酸ガラスである。ガラス組成bは、ガラス組成として質量％でSiO₂ 59.2％、Al₂O₃ 19.3％、B₂O₃ 6.5％、MgO 2.5％、CaO 6.3％、SrO 0.5％、BaO 5.7％を含む無アルカリガラスである。さらに、上記のベースガラスバッチに対し、各表に示す硫黄濃度C_sとな

るよう硫酸塩原料を必要に応じて外添加調整し、各実施例のガラスバッチを調整した。

[0070] 得られたガラスバッチを石英容器Qへ投入した後、石英容器Qを電気炉E内に載置し、所定粘度 η となるまで10分間加熱し溶融ガラスGを得た。具体的には、ガラス組成aの実施例では粘度 η が720 dPa・sになるよう加熱した。ガラス組成bの実施例では粘度 η が890 dPa・sになるよう加熱した。

[0071] なお、ガラス組成aのガラスの720 dPa・sにおけるSO₃の飽和溶解度は、0.009質量%である。ガラス組成bのガラスの890 dPa・sにおけるSO₃の飽和溶解度は0.005質量%である。

[0072] 次いで、金属管Tのガス導入口(Tin)から各表に示すpH₂O、pO₂、pN₂になるようにガスを0.5 L/minで供給し、排出口(Tout)から排出する処理を45分継続した。その後、金属管Tと溶融ガラスGが接触する界面の観察画像を電気炉Eの観察窓から石英容器Q越しにCCDカメラ(図示せず)で撮影した。

[0073] このようにして得られた各例の観察画像から、溶融ガラスGと金属管Tとの界面に発泡あるいは泡径の拡大が観察されなかった場合を「A」、泡径の収縮が遅く或いは泡径の拡大が軽微であり、溶融ガラスGと金属管Tとの界面での浮上が観察されない場合を「B」、溶融ガラスGと金属管Tとの界面で泡が浮上或いは離脱が観察された場合を「C」とし、発泡状態を判定した。

[0074] さらに、発泡の認められた実施例および比較例については、溶融ガラスGを冷却して泡を含むガラスサンプルを取得し、当該サンプルから泡内の気体の主成分をレーザーラマン分光光度計を用いて分析した。

[0075]

[表1]

No.	1	2	3	4	5	6	7
ガラス組成	a	a	a	a	a	a	a
pH ₂ O [atm]	0	0.06	0.11	0.17	0.29	0.38	0.44
pO ₂ [atm]	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003
pN ₂ [atm]	0.9994	0.9394	0.8895	0.8295	0.7096	0.6196	0.5597
Cs [wt%]	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
SP	0.0000	0.0745	0.1442	0.2390	0.4765	0.7151	0.9167
発泡状態	C	A	A	A	A	A	A
泡の主成分	O ₂	-	-	-	-	-	-

[0076] [表2]

No.	8	9	10	11	12	13	14
ガラス組成	a	a	a	a	a	a	a
pH ₂ O [atm]	0	0.06	0.11	0.17	0.29	0.38	0.44
pO ₂ [atm]	0.2100	0.1974	0.1869	0.1743	0.1491	0.1302	0.1176
pN ₂ [atm]	0.7900	0.7426	0.7031	0.6557	0.5609	0.4898	0.4424
Cs [wt%]	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040
SP	0.0000	0.0012	0.0024	0.0039	0.0078	0.0117	0.0150
発泡状態	C	C	B	B	A	A	A
泡の主成分	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂	-	-	-

[0077] [表3]

No.	15	16	17	18	19	20	21
ガラス組成	a	a	a	a	a	a	a
pH ₂ O [atm]	0	0.06	0.11	0.17	0.29	0.38	0.44
pO ₂ [atm]	0.0010	0.0009	0.0009	0.0008	0.0007	0.0006	0.0006
pN ₂ [atm]	0.9990	0.9391	0.8891	0.8292	0.7093	0.6194	0.5594
Cs [wt%]	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040
SP	0.0000	0.2553	0.4944	0.8193	1.6338	2.4516	3.1429
発泡状態	C	A	A	A	B	B	C
泡の主成分	O ₂	-	-	-	SO ₂	SO ₂	SO ₂

[0078]

[表4]

No.	22	23	24	25	26	27	28
ガラス組成	a	a	a	a	a	a	a
pH ₂ O [atm]	0	0.06	0.11	0.17	0.29	0.38	0.44
pO ₂ [atm]	0.0006	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003
pN ₂ [atm]	0.9994	0.9394	0.8895	0.8295	0.7096	0.6196	0.5597
Cs [wt%]	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040
SP	0.0000	0.4255	0.8240	1.3655	2.7230	4.0860	5.2381
発泡状態	C	A	A	B	B	C	C
泡の主成分	O ₂	-	-	SO ₂	SO ₂	SO ₂	SO ₂

[0079] [表5]

No.	29	30	31	32	33	34
ガラス組成	b	b	b	b	b	b
pH ₂ O [atm]	0.06	0.11	0.17	0.29	0.38	0.44
pO ₂ [atm]	0.0009	0.0009	0.0008	0.0007	0.0006	0.0006
pN ₂ [atm]	0.9391	0.8891	0.8292	0.7093	0.6194	0.5594
Cs [wt%]	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017
SP	0.1085	0.2101	0.3482	0.6944	1.0419	1.3357
発泡状態	A	A	A	A	A	B
泡の主成分	-	-	-	-	-	SO ₂

[0080] [表6]

No.	35	36	37	38	39	40
ガラス組成	b	b	b	b	b	b
pH ₂ O [atm]	0.06	0.11	0.17	0.29	0.38	0.44
pO ₂ [atm]	0.0006	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0003
pN ₂ [atm]	0.9394	0.8895	0.8295	0.7096	0.6196	0.5597
Cs [wt%]	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
SP	0.0426	0.0824	0.1365	0.2723	0.4086	0.5238
発泡状態	A	A	A	A	A	A
泡の主成分	-	-	-	-	-	-

[0081] 表1～6から明らかなように、例No. 21、27、28は、SP値が過大であったため、SO₂泡の発泡が認められた。一方、他例はSP値が抑制された結果、SO₂泡の発泡が少ないか、或いは発泡が認められなかった。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明のガラスの製造方法は、バイアルやアンプル等の管瓶や注射器のシリンジといった医薬容器の材料として有用である。

符号の説明

- [0083]
- 1 ガラス製造装置
 - 1 0 ガラス収容容器
 - 1 1 原料供給管
 - 1 2 原料調合装置
 - 1 3 ガラス送出管
 - 2 0 包囲容器
 - 2 1 外囲空間
 - 3 0 調整装置
 - 4 0 酸素分圧センサ（酸素分圧測定手段）
 - 4 1 酸素供給装置（酸素供給手段）
 - 5 0 水蒸気分圧センサ（水蒸気分圧測定手段）
 - 5 1 水蒸気供給装置（水蒸気供給手段）
 - 6 0 コントローラ
 - J 実験装置
 - Q 石英容器
 - E 電気炉
 - T 金属管
 - G 熔融ガラス

請求の範囲

【請求項1】 溶融ガラスを、白金または白金合金からなる金属壁と接触した状態で、保持または流動させる工程を備えるガラスの製造方法であって、
前記溶融ガラスは、 SO_3 飽和溶解度が0.05（wt%）以下であり、

前記溶融ガラスの硫黄濃度 C_s （wt%）、前記金属壁の外囲空間の水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ （atm）、および前記金属壁の外囲空間の酸素分圧 p_{O_2} （atm）とした場合に式（1）により算出される数値 SP が、 $SP \leq 3.10$ となるよう、前記硫黄濃度 C_s 、前記水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、および前記酸素分圧 p_{O_2} の少なくともいずれかを調整する調整工程をさらに備えることを特徴とするガラスの製造方法。

$$SP = C_s \times p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{O}_2} \quad (1)$$

【請求項2】 前記調整工程において、 $0.0013 \leq SP$ となるよう前記硫黄濃度 C_s 、前記水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、前記酸素分圧 p_{O_2} の少なくともいずれかを調整する、請求項1に記載のガラスの製造方法。

【請求項3】 前記調整工程において、 $0.0040 \leq SP \leq 1.30$ となるよう前記硫黄濃度 C_s 、前記水蒸気分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、前記酸素分圧 p_{O_2} の少なくともいずれかを調整する、請求項1または2に記載のガラスの製造方法。

【請求項4】 前記金属壁の外囲空間に、
当該外囲空間の前記酸素分圧 p_{O_2} を測定する酸素分圧測定手段と、

当該外囲空間へ酸素を供給する酸素供給手段と、を設け、
測定された前記酸素分圧 p_{O_2} に基づき前記酸素の供給量を調整することにより、前記酸素分圧 p_{O_2} を0.0008～0.17（atm）の範囲内に調整する、請求項1または2に記載のガラスの製造方法。

【請求項5】 前記金属壁の外囲空間に、

当該外囲空間内の前記水蒸気分圧 p_{H_2O} を測定する水蒸気分圧測定手段と、

当該外囲空間へ水蒸気を供給する水蒸気供給手段と、を設け、測定された前記水蒸気分圧 p_{H_2O} に基づき前記水蒸気の供給量を調整することにより、前記水蒸気分圧 p_{H_2O} を $0.07 \sim 0.37$ (atm) の範囲内に調整する、請求項 1 または 2 に記載のガラスの製造方法。

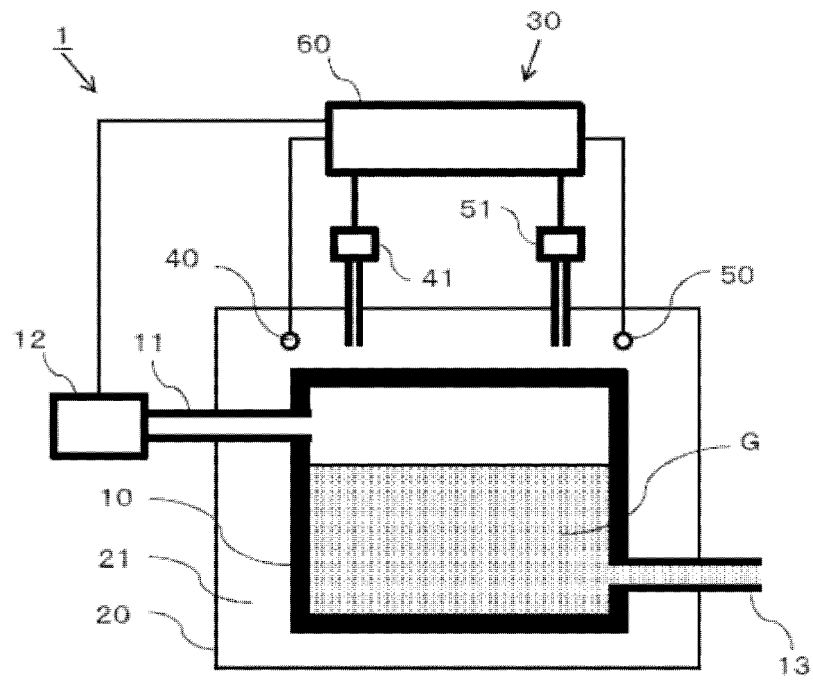
[請求項6] 前記溶融ガラスを得るためのガラス原料を調合する工程をさらに含み、前記ガラス原料における SO_3 含有量を調整することにより、前記硫黄濃度 C_S を、 $0.005 \text{ wt} \%$ 以下に調整する、請求項 1 または 2 に記載のガラスの製造方法。

[請求項7] 前記金属壁に接触する前記溶融ガラスの粘度が $10^{4.0} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載のガラスの製造方法。

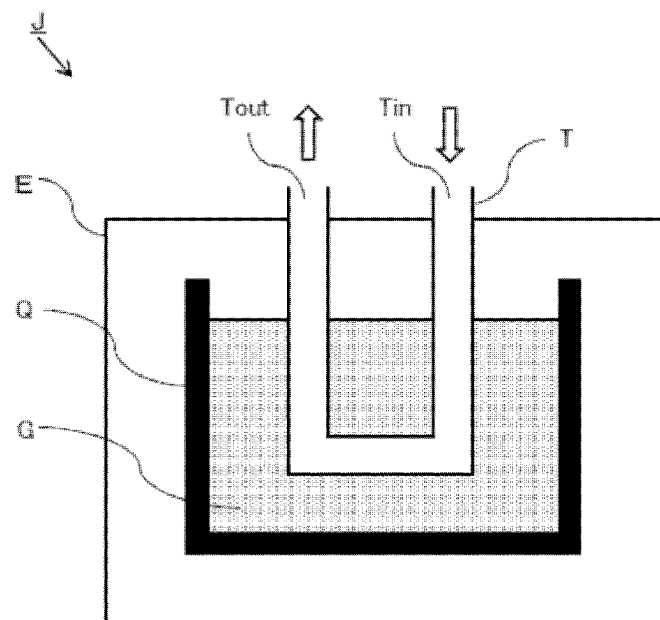
[請求項8] 前記溶融ガラスを成形して得られるガラスが、ガラス組成として質量%で、 SiO_2 $65 \sim 80 \%$ 、 B_2O_3 $9.5 \sim 15 \%$ を含有する、請求項 1 または 2 に記載のガラスの製造方法。

[請求項9] 前記溶融ガラスを成形して得られるガラスが、ガラス組成として、質量%で、 SiO_2 $50 \sim 70 \%$ 、 Al_2O_3 $12 \sim 25 \%$ 、 B_2O_3 $0 \sim 12 \%$ 、 $Li_2O + Na_2O + K_2O$ (Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の含量) $0 \sim 1 \%$ 未満、 MgO $0 \sim 8 \%$ 、 CaO $0 \sim 15 \%$ 、 SrO $0 \sim 12 \%$ 、 BaO $0 \sim 15 \%$ を含有する、請求項 1 または 2 に記載のガラスの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/037633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C03B 5/225</i> (2006.01)i; <i>C03B 5/24</i> (2006.01)i; <i>C03B 5/43</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/083</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/085</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/087</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/091</i> (2006.01)i FI: C03B5/225; C03B5/24; C03B5/43; C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/091 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) C03B23/00-35/26; C03B40/00-40/04; C03C1/00-14/00 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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.
A	WO 2023/089917 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO.) 25 May 2023 (2023-05-25) entire text	1-9
A	JP 2001-503008 A (CORNING INCORPORATED) 06 March 2001 (2001-03-06) entire text	1-9
A	JP 2015-187081 A (AVANSTRATE INC.) 29 October 2015 (2015-10-29) entire text	1-9
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 13 December 2024		Date of mailing of the international search report 24 December 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2024/037633

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2023/089917	A1	25 May 2023	(Family: none)	
JP	2001-503008	A	06 March 2001	US 5785726	A
				whole document	
				WO 1998/018731	A2
				EP 951453	A2
				CA 2269843	A
				KR 10-2000-0053039	A
JP	2015-187081	A	29 October 2015	WO 2013/054532	A1
				CN 103168009	A
				KR 10-2013-0086213	A
				TW 201323356	A
				KR 10-2014-0107645	A
				TW 201505979	A
				CN 105130164	A
				KR 10-2016-0005372	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C03B 5/225(2006.01)i; C03B 5/24(2006.01)i; C03B 5/43(2006.01)i; C03C 3/083(2006.01)i;
C03C 3/085(2006.01)i; C03C 3/087(2006.01)i; C03C 3/091(2006.01)i
FI: C03B5/225; C03B5/24; C03B5/43; C03C3/083; C03C3/085; C03C3/087; C03C3/091

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））
C03B23/00-35/26; C03B40/00-40/04; C03C1/00-14/00

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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 請求項の番号
A	WO 2023/089917 A1（日本電気硝子株式会社） 25.05.2023（2023-05-25） 全文	1-9
A	JP 2001-503008 A（コーニング インコーポレイテッド） 06.03.2001（2001-03-06） 全文	1-9
A	JP 2015-187081 A（AvanStrate株式会社） 29.10.2015（2015-10-29） 全文	1-9

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“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
13. 12. 2024

国際調査報告の発送日
24. 12. 2024

名称及びあて先
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

権限のある職員（特許庁審査官）

若土 雅之 4T 3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2024/037633

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2023/089917	A1	25.05.2023	(ファミリーなし)	
JP	2001-503008	A	06.03.2001	US 5785726 A	
				the whole document	
				WO 1998/018731 A2	
				EP 951453 A2	
				CA 2269843 A	
				KR 10-2000-0053039 A	
JP	2015-187081	A	29.10.2015	WO 2013/054532 A1	
				CN 103168009 A	
				KR 10-2013-0086213 A	
				TW 201323356 A	
				KR 10-2014-0107645 A	
				TW 201505979 A	
				CN 105130164 A	
				KR 10-2016-0005372 A	