

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6095577号  
(P6095577)

(45) 発行日 平成29年3月15日(2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日(2017.2.24)

(51) Int.Cl. F I  
**CO3C 8/06 (2006.01)** CO3C 8/06  
**CO3C 27/06 (2006.01)** CO3C 27/06 101A

請求項の数 23 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2013-555443 (P2013-555443)	(73) 特許権者	593005002
(86) (22) 出願日	平成24年2月10日 (2012.2.10)		ガーディアン・インダストリーズ・コーポレーション
(65) 公表番号	特表2014-509295 (P2014-509295A)		アメリカ合衆国、ミシガン48326-1714、オーバーン・ヒルズ、ハーモン・ロード 2300
(43) 公表日	平成26年4月17日 (2014.4.17)	(74) 代理人	100104215
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/024604		弁理士 大森 純一
(87) 国際公開番号	W02012/115796	(74) 代理人	100117330
(87) 国際公開日	平成24年8月30日 (2012.8.30)		弁理士 折居 章
審査請求日	平成27年1月23日 (2015.1.23)	(74) 代理人	100123733
(31) 優先権主張番号	12/929,875		弁理士 山田 大樹
(32) 優先日	平成23年2月22日 (2011.2.22)	(74) 代理人	100160989
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 関根 正好

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バナジウムを主成分とするフリット材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化バナジウム：50～60重量%と、  
 酸化バリウム：27～33重量%と、  
 酸化亜鉛：9～12重量%と、

SrCl<sub>2</sub>、CuCl、及びSnCl<sub>2</sub>からなるグループから選択される、少なくとも1つの第1添加物と、を含む組成物を有するフリット材料。

【請求項2】

前記第1添加物が、SrCl<sub>2</sub>を含み、1～8重量%を構成する、  
 請求項1に記載のフリット材料。

10

【請求項3】

第2添加物が、さらに1～8重量%のTeO<sub>2</sub>を含む、  
 請求項1又は2に記載のフリット材料。

【請求項4】

前記第1添加物が、SnCl<sub>2</sub>を含み、1～8重量%を構成する、  
 請求項1～3のいずれか一項に記載のフリット材料。

【請求項5】

前記フリット材料が、1～8重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む第2添加物をさらに含む、  
 請求項1～4のいずれか一項に記載のフリット材料。

20

## 【請求項 6】

前記フリット材料が、0.5 ~ 5 重量%の  $\text{SiO}_2$  を含む第 2 添加物をさらに含む、  
請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のフリット材料。

## 【請求項 7】

前記フリット材料が、400 未満又は 400 と等しいガラス転移温度を持つ、  
請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のフリット材料。

## 【請求項 8】

間をおいた実質的に平行な第 1 及び第 2 ガラス基板と、  
その間に気密シールを形成し、少なくとも部分的には前記第 1 基板と第 2 基板間に間隙  
を定める、前記第 1 基板と第 2 基板の周辺部に最も近接した端部シールとを含み、  
前記間隙を大気圧未満の気圧とし、  
前記端部シールが少なくとも当初は請求項 1 ~ 7 のいずれか一項による組成物を含むフ  
リット材料から形成されている  
真空断熱ガラス (VIG) ユニット。

10

## 【請求項 9】

酸化バナジウム：50 ~ 60 重量%と、  
酸化バリウム：27 ~ 33 重量%と、  
酸化亜鉛：9 ~ 12 重量%と、  
 $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{CuCl}$ 、及び  $\text{SnCl}_2$  からなるグループから選択される、少なくとも  
1 つの添加物と、  
を含む組成物を提供することと、  
前記組成物を溶融することと、  
中間ガラス物品を形成するために、溶融された前記組成物を冷却すること、及び / 又は  
溶融された前記組成物を冷却するに任せることと、  
フリット材料を作るために、前記中間ガラス物品を粉砕することと  
を含むフリット材料の製造方法。

20

## 【請求項 10】

前記の少なくとも 1 つの添加物が、 $\text{SrCl}_2$  を含み、2 ~ 6 重量%を構成する、  
請求項 9 に記載のフリット材料の製造方法。

## 【請求項 11】

前記の少なくとも 1 つの添加物が、 $\text{SnCl}_2$  を含み、1 ~ 8 重量%を構成する、  
請求項 9 又は 10 に記載のフリット材料の製造方法。

30

## 【請求項 12】

前記の少なくとも 1 つの添加物が、さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含み、1 ~ 8 重量%を構成する  
、  
請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載のフリット材料の製造方法。

## 【請求項 13】

前記の少なくとも 1 つの添加物が、さらに 0.5 ~ 5 重量%の  $\text{SiO}_2$  を含む、  
請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載のフリット材料の製造方法。

## 【請求項 14】

前記組成物が、さらに 1 ~ 8 重量%の  $\text{TeO}_2$  を含む、  
請求項 9 ~ 13 のいずれか一項に記載のフリット材料の製造方法。

40

## 【請求項 15】

前記フリット材料が、375 未満又は 375 と等しいガラス転移温度を持つ、  
請求項 9 ~ 14 のいずれか一項に記載のフリット材料の製造方法。

## 【請求項 16】

前記フリット材料が、350 未満又は 350 と等しいガラス転移温度を持つ、  
請求項 9 ~ 15 のいずれか一項に記載のフリット材料の製造方法。

## 【請求項 17】

前記組成物を少なくとも 1000 で溶融する、

50

請求項 9 ~ 16 のいずれか一項に記載のフリット材料の製造方法。

【請求項 18】

互いに間隔をおいた実質的に平行な第 1 及び第 2 ガラス基板を提供することと、  
前記第 1 基板と第 2 基板間に間隙を定め、フリット材料を使って前記第 1 基板と第 2 基板とを共に封止をすることと

を含み、

前記封止を、375 を超えない温度で前記フリット材料を溶融して実行し、

前記フリット材料は、

酸化バナジウム：50 ~ 60 重量%と、

酸化バリウム：27 ~ 33 重量%と、

酸化亜鉛：9 ~ 12 重量%と、

SrCl<sub>2</sub>、CuCl、又はSnCl<sub>2</sub> からなるグループから選択された少なくとも 1 つの添加物と、を含む基礎組成物から形成されている

真空断熱ガラス (VIG) ユニットの製造方法。

【請求項 19】

酸化バナジウム：50 ~ 60 重量%と、

酸化バリウム：27 ~ 33 重量%と、

酸化亜鉛：9 ~ 12 重量%と、

SnCl<sub>2</sub> からなる第 1 添加物と、

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び TeO<sub>2</sub> からなるグループから選択された、少なくとも 1 つの第 2 添加物と、を含む組成物

を有するフリット材料。

【請求項 20】

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び TeO<sub>2</sub> からなるグループから選択された、前記第 2 添加物とは異なる第 3 添加物をさらに含む、

請求項 19 に記載のフリット材料。

【請求項 21】

SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び TeO<sub>2</sub> からなるグループから選択された、前記第 2 添加物及び第 3 添加物とは異なる第 4 添加物をさらに含む、

請求項 20 に記載のフリット材料。

【請求項 22】

前記第 1 添加物及び前記第 2 添加物が、重量%で前記フリット材料の 0.5% から 5% の間を構成する、

請求項 19 ~ 21 のいずれか一項に記載のフリット材料。

【請求項 23】

前記フリット材料が、400 未満又は 400 と等しい ガラス転移温度 を持つ、

請求項 19 ~ 22 のいずれか一項に記載のフリット材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明のある例示的实施形態はガラス物品用 (例えば、真空断熱ガラス、すなわち VIG ユニットでの利用向け) の改良フリット材料、及び / 又は同材料の製造方法だけではなく、そのような改良フリット材料を含む物品及び / 又は同物品の製造方法にも関わる。より詳細には、発明のある例示的实施形態は、バナジウムを主成分とする低融点フリット材料、及び / 又は同材料の製造方法に関わる。発明のある例示的实施形態では、改良断熱シールを真空断熱ガラス (VIG) ユニットとの関連で利用し、及び / 又は改良シールで VIG ユニットの封止するための方法を提供する。

【背景技術】

【0002】

真空 I G ユニットの当技術分野では知られている。例えば、米国特許第 5,664,3

10

20

30

40

50

95号、第5,657,607号及び第5,902,652号を参照のこと。これら特許の開示内容は全て本明細書に援用し本明細書の一部とする。

【0003】

図1~2に従来型真空IGユニット(真空IGユニット、すなわちVIGユニット)を例示する。真空IGユニット1には、その間に真空化した又は低圧空間6を囲い込む間隔をおいた2枚のガラス基板2と基板3が含まれる。ガラスシート/基板2と基板3は、溶融はんだガラスの周辺部又は端部シール4と支柱又はスペーサー5により相互に連結されている。

【0004】

排気管8は、ガラスシート2の内表面からガラスシート2の外表面にある凹部底面11に通じる開口部又は穴10に、はんだガラス9により気密封止されている。基板2と基板3の間の空洞内部を真空化し、低圧区域又は空間6を作ることができるように、吸引装置を排気管8に接続する。排気後、真空空間を封止するため排気管8を溶接する。凹部11には封止済み排気管8は取り付けられたままとする。凹部13には任意で化学ゲッターを取り付けてもよい。

10

【0005】

溶融はんだガラス周辺部シール4を備えた従来型真空IGユニットは以下の方法で製造されている。まず(最終的にはんだガラス端部シール4を形成する)溶体状ガラスフリットを、基板2の周辺部に置く。スペーサー5とガラスフリット/溶体をその間に挟みこむように、基板2の上に別の基板3を置く。その後、シート2,シート3、スペーサー及びシール材を含む組立品全体をおおよそ500に加熱する。その温度でガラスフリットは溶け、ガラスシート2,3表面を濡らし、最終的に周辺部又は端部気密シール4を形成する。このおおよそ500の温度を約1時間から8時間の間保つ。周辺部/端部シール4及び排気管8周囲のシールが形成された後に、組立品を室温まで冷却する。米国特許第5,664,395号のコラム2には、従来型の真空IG加工温度は1時間でおおよそ500と記載されていることに留意されたし。395号特許の発明者レンツェン、ターナー及びコリンズ(Lenzen, Turner, and Collins)は、『端部封止工程は現在非常に遅い:典型的には、試料温度を時間当たり200で上昇させ、はんだガラス組成により430から530の範囲の一定の温度で1時間維持する。』と述べている。端部シール4の形成後、低圧域6を作るため排気管を通して真空引きを行う。

20

30

【0006】

従来型端部シールの組成は当技術分野では知られている。例えば、米国特許第3,837,866号、第4,256,495号、第4,743,302号、第5,051,381号、第5,188,990号、第5,336,644号、第5,534,469号、第7,425,518号、及び米国特許出願公開第2005/0233885号を参照のこと。これら特許の開示内容は全て本明細書に援用し本明細書の一部とする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

残念なことに、端部シール4の形成に利用される組立品全体に対する上述の高温と長時間に渡る加熱時間は望ましいものではない。これは特に、真空IGユニットで倍強度ガラスや強化ガラスを基板2,3として使用することが望ましい場合に当てはまる。図3~4に示すように、強化ガラスは加熱時間の関数として高温への曝露により強度を失う。さらには、そのような高温の加工温度は、ある事例ではガラス基板の片方又は両方に塗布することができる、ある低放射(Low-E)コーティングには逆効果をもたらす可能性がある。

40

【0008】

図3は完全な熱強化板ガラスが、様々な期間様々な温度に曝露されることによって、どのようにしてインチ当たり3,200MUの中央部引張応力という最初の硬度を失うかを例示するグラフである。図3のx軸は(1時間から1,000時間まで)時間を指数関数

50

的に表したもので、y軸は熱曝露後に残る最初の強度をパーセントで表したものである。図4は、x軸の範囲を0時間から1時間まで指数関数的に表したものである点を除き、図3と同様のグラフである。

#### 【0009】

図3に、華氏(°F)表示のそれぞれ異なる温度への曝露を示す7つの曲線を示す。400°F(図3グラフ上部を横切る)、500°F、600°F、700°F、800°F、900°F、及び950°F(図3のグラフ最下部)の様々な曲線/直線となっている。900°Fはおおよそ482に当たり、図1~2にある前述の従来型はんだガラス周辺部シールの形成に利用される範囲内となる。したがって、図3の900°Fの曲線に参照番号18という表示をして注目を促している。グラフに示すように、この温度(900°F又は482)への1時間の曝露後は最初の強度の20%しか残存しない。そのような強度の著しい喪失(すなわち80%の喪失)は望ましくないといえよう。

10

#### 【0010】

図3~4でわかるように、残存強度率は強化ガラスが曝露される温度によって変わる。例えば、900°Fでは最初の強度の20%しか残存しない。シートが曝露されている温度を800°F、約428まで下げると、残存強度は約70%となる。最終的に、600°F、約315まで温度を下げると残存強度はシートの最初の強度の約95%という結果になる。これは理解されようが、強化ガラスシートを高温に曝露することによる強度の喪失はどのようなものでも縮小させることが望ましかろう。

#### 【0011】

上で特に述べたように、VIGユニットの製作には、ユニット内部に作り出す真空の存在により受ける圧力に耐えられる気密シールを製作することも含まれる。また上でも考察したように、シール製作には従来500又はそれ以上の温度を伴う。これらの温度はシールに使用されるフリット材料が溶融し、VIGユニットに必要なシールを形成するに十分な高温を達成するために必要である。上述のように、そのような温度は強化ガラスを使用するVIGユニットでは、結果としてその強度の低下を招きうる。

20

#### 【0012】

ガラス基板封止への1つの従来型の解決策はエポキシの利用である。しかしながら、VIGユニットの場合、エポキシ組成物では真空でシールを維持するには不十分であろう。さらには、エポキシはVIGユニットに塗布されると、その効能を更に低下させうる環境要因の影響を受けやすいといえよう。

30

#### 【0013】

もう1つの従来型の解決策は、鉛を含有するフリット溶体を使用することである。周知のように、鉛は比較的低い融点を持つ。したがって、VIGユニットを封止するための温度は、他のフリット材料ほど高いものである必要はない。したがって、強化ガラス基板の強度喪失は、他フリットを主成分とする材料ほど大きくはさせないで済ませることができる。しかしながら、鉛を主成分とするフリットは上述した構造的問題を解決しうる一方で、フリットでの鉛使用は新しい問題を引き起こしうる。具体的には、鉛含有製品による一般の人々への健康問題である。さらには、ある国々(例えば、EU内)では、所定の製品に含有が許される鉛量に厳しい要求が課されることがある。実際、完全に鉛無使用の製品を要求する国々(又は顧客)もあろう。

40

#### 【0014】

したがって、ガラス物品向け改良シールの製作技術が継続して求められていることは理解されよう。また、当技術分野には、VIGユニットのような強化ガラスユニットと統合可能な改良シール及びその他同種のものに対する需要が存在することも理解されよう。焼鈍しガラスや強化ガラスでもガラスの特性に対する有害な影響無く封止を可能とする、低温封止可能なシールも設計されよう。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0015】

発明のある例示的实施形態では、ある組成のフリット材料を提供する。フリット材料に

50

は、約50重量%から60重量%の間の酸化バナジウム、約27重量%から33重量%の間の酸化バリウム、約9%から12%の間の酸化亜鉛が含まれてよい。発明のある例示の実施形態では、フリット材料には、以下から選択される少なくとも1つの添加物含まれてもよい： $Ta_2O_5$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $SrCl_2$ 、 $GeO_2$ 、 $CuO$ 、 $AgO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ 、 $Tl_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SnF_2$ 、 $SnO_2$ 、 $CuCl$ 、 $SnCl_2$ 、 $CeO_2$ 、 $AgCl$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ 、及び $Al_2O_3$ 。

【0016】

発明のある例示の実施形態では、真空断熱ガラス(VIG)ユニットを提供する。VIGユニットには、間隔をおいた実質的に平行な第1及び第2ガラス基板を含むことができる。第1及び第2基板の周辺部には、その間に気密シールを形成し、第1基板と第2基板の間に少なくとも部分的に空隙を定める端部シールを提供する。第1基板と第2基板の間に定められた空隙は大気圧以下の気圧となる。端部シールには、例えば本明細書に記載の基礎組成物から作られるもののような、フリット材料が含まれる。

10

【0017】

発明のある例示の実施形態では、フリット材料の製造方法を提供する。基礎組成物をホルダに供給する。基礎組成物には、約50重量%から60重量%の間の酸化バナジウム、約27重量%から33重量%の間の酸化バリウム、約9%から12%の間の酸化亜鉛と、以下から選択される少なくとも1つの添加物が含まれる： $Ta_2O_5$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $SrCl_2$ 、 $GeO_2$ 、 $CuO$ 、 $AgO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ 、 $Tl_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SnF_2$ 、 $SnO_2$ 、 $CuCl$ 、 $SnCl_2$ 、 $CeO_2$ 、 $AgCl$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ 、及び $Al_2O_3$ 。基礎組成物を溶融し、その後冷却し又は冷却するに任せ、ガラス物品の中間生成物を作る。フリット材料を作るためにガラス物品の中間生成物を粉砕する。

20

【0018】

発明のある例示の実施形態では、真空断熱ガラス(VIG)ユニットの製造方法を提供する。互いに間隔をおき実質的に平行な関係にある第1及び第2ガラス基板を提供する。フリット材料を使用し第1及び第2基板を、基板間の定められた空隙を保った状態で一緒に封止する。封止はフリット材料を、約375を超えない温度で溶かすことで実行する。フリット材料は、約50重量%から60重量%の間の酸化バナジウム、約27重量%から33重量%の間の酸化バリウム、約9%から12%の間の酸化亜鉛、及び少なくとも1つの酸化物又は塩化物を主成分とする添加剤を含む、基礎組成物から形成されている。

30

【0019】

発明のある例示の実施形態では、組成物を含むフリット材料を提供する。フリット材料には約50重量%から60重量%の間の酸化バナジウム、約27重量%から33重量%の間の酸化バリウム、約9%から12%の間の酸化亜鉛が含まれてもよい。フリット材料には、 $SiO_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $Al_2O_3$ 、及び $TeO_2$ の中から選択される少なくとも1つの第1及び第2添加物が含まれる。

【0020】

発明のある例示の実施形態には、少なくとも2つの添加物が含まれてもよい。例えば、 $SnCl_2$ 及び $SiO_2$ 。発明の例示の実施形態には、 $SiO_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $Al_2O_3$ 、及び $TeO_2$ の中から選択される3つ又は4つの添加物が含まれてもよい。

40

【0021】

本明細書に記載の本発明の特徴、態様、利点、及び例示の実施形態を適切に組み合わせることにより、又は適切に部分的に組み合わせることにより、さらなる実施形態を実現することも可能である。

【0022】

これらの及びその他の特徴及び利点は、図面と併せて代表的例示の実施形態の以下詳細説明を参照することによって、よりよくより完全に理解されよう。

【図面の簡単な説明】

50

## 【0023】

【図1】従来型真空IGユニットの断面図を示す。

【図2】図1の真空IGユニットの底基板、端部シール、スペーサーを図1に例示の断面で切った平面図を示す。

【図3】様々な温度への様々な時間の曝露後の、熱強化ガラスシートの最初の強度の喪失を例示する、時間(時)対残存強度率の相関のグラフを示す。

【図4】x軸に表示する時間をより小さい単位としていること以外は、図3と同様の時間対残存強度率の相関のグラフを示す。

【図5】発明のある例示的实施形態による真空断熱ガラスユニットの断面図を示す。

【図6】発明のある例示的实施形態によるフリット材料を使った真空断熱ガラスユニットの製造工程を説明するフローチャートを示す。

【図7A】発明のある例示的实施形態による組成物の特性をまとめたグラフを示す。

【図7B】発明のある例示的实施形態による組成物の特性をまとめたグラフを示す。

【図7C】発明のある例示的实施形態による組成物の特性をまとめたグラフを示す。

【図7D】発明のある例示的实施形態による組成物の特性をまとめたグラフを示す。

【図8A】発明のある例示的实施形態による組成物の特質をまとめたグラフを示す。

【図8B】発明のある例示的实施形態による組成物の特質をまとめたグラフを示す。

【図8C】発明のある例示的实施形態による組成物の特質をまとめたグラフを示す。

【図9】発明のある例示的实施形態による組成物に追加成分を加えた場合の結果を表すグラフを示す。

【図10A】発明のある例示的实施形態によるバナジウムを主成分とするフリットに加えられた添加物の影響をまとめたグラフを示す。

【図10B】発明のある例示的实施形態によるバナジウムを主成分とするフリットに加えられた添加物の影響をまとめたグラフを示す。

【図10C】発明のある例示的实施形態によるバナジウムを主成分とするフリットに加えられた添加物の影響をまとめたグラフを示す。

【図11A】発明のある例示的实施形態によるバナジウムを主成分とするフリットへの可視光線及び赤外線波長における吸光度をまとめたグラフを示す。

【図11B】発明のある例示的实施形態によるバナジウムを主成分とするフリットへの可視光線及び赤外線波長における吸光度をまとめたグラフを示す。

【図11C】発明のある例示的实施形態によるバナジウムを主成分とするフリットへの可視光線及び赤外線波長における吸光度をまとめたグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

## 【0024】

共通の特色、特徴、等を備えうる発明のいくつかの例示的实施形態に関連し、以下説明を提供する。発明の1つ又は複数の特徴は、どの実施形態のものであっても、他の実施形態の1つ又は複数の特徴と組み合わせることができるということは理解されよう。さらに、単独の特徴又は複数の特徴の組み合わせは追加実施形態となりうる。

## 【0025】

発明のある例示的实施形態は、例えば、バナジウムを主成分としたフリット材料の改良シール、又はバナジウムを主成分としたフリット材料を含む改良シールで、封止された2枚のガラス基板を含むガラスユニット(例えば、VIGユニット)に関するものであってもよい。発明のある例示的实施形態では、改良シールには次の材料を含むことができる：酸化バナジウム、酸化バリウム、及び酸化亜鉛。さらには、発明のある例示的实施形態には、1つ又は複数の次の化合物を含むことができる： $Ta_2O_5$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $SrCl_2$ 、 $GeO_2$ 、 $CuO$ 、 $AgO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $B_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$ 、 $TeO_2$ 、 $Tl_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SnF_2$ 、 $SnO_2$ 、 $CuCl$ 、 $SnCl_2$ 、 $CeO_2$ 、 $AgCl$ 、 $In_2O_3$ 、 $SnO$ 、 $SrO$ 、 $MgO$ 、及び $Al_2O_3$ 。

## 【0026】

図5は、発明のある例示的实施形態による真空断熱ガラスユニットの断面図である。V

10

20

30

40

50

I Gユニット500には、間隔をおいてその間に空間を定める第1ガラス基板502aと第2ガラス基板502bを含むことができる。ガラス基板502a, 502bは、バナジウムを主成分とするフリットの改良シール504、又はバナジウムを主成分とするフリットを含む改良シール504によって、連結することができる。支柱506は第1基板502aと第2ガラス基板502bを、互いに間隔をおき実質的に平行な状態に保つために役立つことができる。改良シール504とガラス基板502a, 502bの熱膨張率(CTE)は、互いに実質的に同じようなものになってもよいことは理解されよう。このことはガラスのひび割れ等の可能性を減らすという点で有利となる。図5はVIGユニットとの関連で記載しているが、バナジウムを主成分とするフリットの改良シール504、又はバナジウムを主成分とするフリットを含む改良シール504は、他物品及び/又は、例えば、断熱ガラス(IG)ユニット及び/又は他物品を含む配置との関連で使用することができるは理解されよう。

10

#### 【0027】

図6は、発明のある例示的实施形態による真空断熱ガラスユニット製造で使用されるフリット材料の準備工程を説明するフローチャートである。処置600では、基礎化合物を化合させ適切な容器(例えば、陶磁器の容器のような耐熱性のある容器)に入れる。処置602では、混合化合物を溶融させる。混合材料を溶融させる温度は少なくとも1000であることが好ましい。発明のある代表的実施形態では、混合化合物を1000で30分から60分の間溶融させる。発明のある代表的実施形態では、混合化合物を1100で60分間溶融させる。発明のある代表的実施形態では、混合化合物を1200で60分間溶融させる。発明のある代表的実施形態では、溶融温度は500で15分間、550で15分間、600で15分間、及び1000まで徐々に温度を上げながらの60分間という工程を含むサイクルである。

20

#### 【0028】

混合化合物を溶融させた後、材料は処置604で、例えば、ガラスシートを形成するために、冷却することができる。冷却後、処置606でガラスを破碎又は粉碎し細かい微粒子状にすることができる。発明のある例示的实施形態では、微粒子の大きさは約100メッシュを超えない大きさにすることが可能である。一旦ガラスを粉末状に粉碎した後、処置608で基板間に配置することができる。発明のある例示的实施形態では、粉末を結合剤と一緒にペーストとして調合し使用することができる。処置610では、その後ガラス基板と粉末を加熱することができる。発明のある例示的实施形態では、加熱温度は300から400の間でよいが、又は325から375の間であることがより好ましい。上記温度での加熱を強化ガラスに対し行う場合、350超での加熱をその強化ガラスに対し行う場合と比べ、強度喪失を縮小することができるということは理解されよう。したがって、発明のある例示的实施形態では500未満の溶融温度のフリットを使用することが好ましいが、425未満のものを使用することが、時には350未満のものを使用することがより好ましい。

30

#### 【0029】

発明のある例示的实施形態では、混合化合物には、次の材料が含まれてもよい：酸化バナジウム、酸化バリウム、酸化亜鉛。

40

#### 【0030】

図7A~7Dには、発明の例示的实施形態による組成物の特性をまとめたグラフを示す。

#### 【0031】

下表は図7Aに示すデータに対応するものであるが、溶融性が(0段階から5段階で)4未満の組成物は表より省略。

#### 【0032】

【表 1】

表 1 バッチ組成の正規化モル								
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	BaO/ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tg(C)	Tx1(C)	評価
43.66%	9.87%	46.47%	0.21			320	410	4
39.01%	13.25%	37.37%	.35	2.18%	8.20%	312	430	4
47.33%	12.96%	24.41%	0.53	9.95%	5.53%	305	380	4
50.24%	23.38%	21.39%	1.33			320	425	4
51.54%	26.26%	16.46%	1.60	5.75%		320	410	4.5

10

## 【 0 0 3 3 】

図 7 A に示す融体を、375 で 15 分間加熱し、顕微鏡のガラススライドに塗布した。図 7 B には、上記融体の結晶化温度（上表の最初の結晶化ピーク - T x 1）を含むグラフを示す。発明のある例示的实施形態によると、T x 1 の好ましい温度は、約 375 から 425 の間で、約 400 が好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

図 7 C には上記融体に対するガラス転移温度、T g を示す。代表的データを示すグラフからは、約 290 から 335 の間の T g 値が上記組成物には好ましいといえるであろうことがわかる。

## 【 0 0 3 5 】

図 7 D には、バリウム / 亜鉛比に対する溶融性を示すグラフに上記融体を含む。

20

## 【 0 0 3 6 】

図 8 A ~ 8 C には、発明のある例示的实施形態による組成物の特質をまとめたグラフを示す。図 8 A は、発明のある例示的組成物で使用される V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のパーセンテージをまとめたものである。図 8 B は発明のある例示的組成物で使用される BaO のパーセンテージをまとめたものである。図 8 C は発明のある例示的組成物で使用される ZnO のパーセンテージをまとめたものである。例示的グラフに示すように、発明のある実施形態によれば、バナジウムのパーセンテージは約 5.1% から 5.3% の間であることが好ましい。

## 【 0 0 3 7 】

以下表 2 A ~ 2 C は、発明のある例示的实施形態による代表的組成物を示す。さらに、表の 7 ~ 15 の例はグラフの 8 A ~ 8 C に対応する。下表に示す組成物については、炭酸バリウム換算係数 1.287027979 を用いて、最終的な酸化バリウム化合物に変換した。

30

## 【 0 0 3 8 】

【表 2】

表 2A										
例	重量パーセント			正規化重量	バッチ組成 25 グラムの重量			正規化重量パーセント		
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO
1	60	30	10	0.23	13.800	8.880	2.300	55.24	35.55	9.21
2	52.5	25	10	0.27	14.175	8.687	2.700	55.45	33.99	10.56
3	45	20	10	0.31	13.950	7.980	3.100	55.73	31.88	12.39
4	45	10	20	0.32	14.400	4.118	6.400	57.79	16.53	25.68
5	52.5	10	25	0.28	14.700	3.604	7.000	58.09	14.24	27.66
6	60	10	30	0.25	15.000	3.218	7.500	58.33	12.51	29.16
7	52.5	25	10	0.24	12.600	7.722	2.400	55.45	33.99	10.56
8	57.5	25	10	0.25	14.375	8.044	2.500	57.69	32.28	10.03
9	47.5	25	10	0.28	13.300	9.009	2.800	52.97	35.88	11.15
10	52.5	27.5	10	0.26	13.650	9.202	2.600	53.63	36.15	10.22
11	57.5	27.5	10	0.25	14.375	8.848	2.500	55.88	34.40	9.72
12	47.5	27.5	10	0.27	12.825	9.556	2.700	51.13	38.10	10.77
13	52.5	22.5	10	0.28	14.700	8.108	2.800	57.40	31.66	10.93
14	57.5	22.5	10	0.26	14.950	7.529	2.600	59.61	30.02	10.37
15	47.5	22.5	10	0.29	13.775	8.398	2.900	54.94	33.49	11.57

10

20

【 0 0 3 9 】

【表 3】

表 2B							
例	バッチのモル			正規化モル			ガラス種類
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	
1	0.3037	0.1801	0.1132	50.87%	30.17%	18.95%	アモルファス
2	0.3049	0.1722	0.1298	50.24%	28.38%	21.39%	ガラス質
3	0.3064	0.1616	0.1522	49.41%	26.05%	24.54%	アモルファス
4	0.3177	0.0838	0.3156	44.31%	11.68%	44.01%	アモルファス
5	0.3194	0.0722	0.3400	43.66%	9.87%	46.47%	アモルファス
6	0.3207	0.0634	0.3584	43.19%	8.54%	48.27%	アモルファス
7	0.3049	0.1722	0.1298	50.24%	28.38%	21.39%	ガラス質
8	0.3172	0.1636	0.1233	52.51%	27.08%	20.41%	ガラス質
9	0.2912	0.1818	0.1370	47.74%	29.80%	22.46%	ガラス質
10	0.2949	0.1832	0.1255	48.85%	30.35%	20.80%	ガラス質
11	0.3073	0.1743	0.1194	51.12%	29.00%	19.87%	ガラス質
12	0.2811	0.1931	0.1323	46.35%	31.83%	21.81%	ガラス質
13	0.3156	0.1604	0.1344	51.70%	26.28%	22.01%	ガラス質
14	0.3278	0.1521	0.1274	53.97%	25.05%	20.98%	ガラス質
15	0.3021	0.1697	0.1421	49.20%	27.65%	23.15%	ガラス質

30

40

【 0 0 4 0 】

表 2 C に示す評価は、粉末状組成物を顕微鏡ガラススライドに載せ、組成物を約 3 7 5 で 1 0 分から 3 0 分の間加熱した結果に基づくものである。

【 0 0 4 1 】

50

【表 4】

例	Tg (C°)	Tx2 (C°)	Tx2 (C°)	Tx1 - Tg	評価
1	280	330	540	50	0.0
2	320	425	525	105	4.0
3	280	430	550	150	0.0
4	280	320	365	40	0.0
5	320	410	560	90	4.0
6	285	425	560	140	0.0
7	315	390	530	75	4.5
8	295, 325	415	535	90	5.0
9	320	420	525	100	4.5
10	325	410	540	85	4.5
11	315	395	530	80	4.5
12	330	415	560	85	4.0
13	315	400	530	85	5.0
14	305	395	530	90	4.0
15	320	395	525	75	4.5

10

20

## 【 0 0 4 2 】

図 9 には、バナジウムを主成分とするフリットに（例えば、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$  のような）追加成分を加えた結果をグラフにしたものを示す。図 9 に示すデータと対応するものを下表 3 にも示す。

## 【 0 0 4 3 】

## 【表 5】

例	$\text{V}_2\text{O}_5$	BaO	ZnO	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	Tg(C)	Tx1(C)	DSC 反応
1	65.39%	14.87%	12.46%	0.00%	7.28%	320	430	中程度に弱い
2	60.96%	13.86%	11.61%	0.00%	13.57%	240	415	非常に弱い
3	69.71%	15.85%	13.28%	1.16%	0.00%	315	405	強いピーク
4	64.69%	14.71%	12.32%	1.08%	7.20%	325	440	非常に弱い
5	68.91%	15.67%	13.13%	2.29%	0.00%	320	410	中程度に弱い
6	64.00%	14.56%	12.19%	2.13%	7.12%	320	425	非常に弱い
7	59.74%	13.59%	11.38%	1.99%	13.30%	315	410	非常に弱い
8	60.34%	13.72%	11.49%	1.00%	13.43%	315	400	非常に弱い
9	70.53%	16.04%	13.43%	0.00%	0.00%	315	380	強いピーク

30

40

## 【 0 0 4 4 】

発明のある例示的实施形態では、示差走査熱量測定 (DSC) での強い反応は、高い再溶解性と一致したものと見えよう。発明のある例示的实施形態では、約 0 % から 3 % の間の濃度のビスマスの追加により最終的には再溶解流動性を増加することができる。

## 【 0 0 4 5 】

発明のある例示的实施形態では、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、BaO 及び ZnO を含むフリットには、さらに 1 つ又は複数の添加物を含むことができる。発明のある例示的实施形態では、添加物は約 0.5 重量 % から 15 重量 % の間とすることができる。発明のある例示的实施形態によれば、約 50 重量 % から 60 重量 % の間の  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、約 27 重量 % から 33 重量 % の間

50

の BaO、及び約 9 重量% から 12 重量% の間の ZnO を含む基礎組成物に、添加物を追加することができる。

【 0 0 4 6 】

以下の表 4 A ~ 4 D に、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、BaO 及び ZnO の基礎組成物に添加物を加えた結果を示す。表 4 D は組成物それぞれについて溶解性を約 0 から 5 の段階で示す。図 1 0 A ~ 1 0 C には、下表に示すデータに対応するグラフを示す。炭酸バリウム換算係数 1 . 2 8 7 0 9 を用いて、次の例で使用された酸化バリウムを準備した。

【 0 0 4 7 】

【表 6】

表 4A									
例	重量 (グラム)					正規化重量			
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	添加物種類	量	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	添加物
1	52.5	22.5	10	TeO <sub>2</sub>	2	14.175	7.819	2.700	0.540
2	52.5	22.5	10	TeO <sub>2</sub>	4	13.650	7.529	2.600	1.040
3	52.5	22.5	10	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	13.650	7.529	2.600	1.300
4	52.5	22.5	10	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	13.125	7.240	2.500	2.500
5	52.5	22.5	10	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	13.650	7.529	2.600	1.300
6	52.5	22.5	10	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	13.125	7.240	2.500	2.500
7	52.5	22.5	10	SrCl <sub>2</sub>	2	14.175	7.819	2.700	0.540
8	52.5	22.5	10	SrCl <sub>2</sub>	4	13.650	7.529	2.600	1.040
9	52.5	22.5	10	GeO <sub>2</sub>	1	14.175	7.819	2.700	0.270
10	52.5	22.5	10	GeO <sub>2</sub>	2	14.175	7.819	2.700	0.540
11	52.5	22.5	10	CuO	1	14.175	7.819	2.700	0.270
12	52.5	22.5	10	CuO	2	14.175	7.819	2.700	0.540
13	52.5	22.5	10	AgO	1.5	14.175	7.819	2.700	0.405
14	52.5	22.5	10	AgO	3	14.175	7.819	2.700	0.810
15	52.5	22.5	10	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3	14.175	7.819	2.700	0.810
16	52.5	22.5	10	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	13.650	7.529	2.600	1.560
17	52.5	22.5	10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.8	14.175	7.819	2.700	0.216
18	52.5	22.5	10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	14.175	7.819	2.700	0.432

【 0 0 4 8 】

10

20

30

【表 7】

表 4B								
例	正規化重量パーセント				バッチ組成モル			
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	添加物	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	添加物
1	56.17	30.99	10.70	2.14	0.309	0.157	0.131	0.013
2	55.00	30.34	10.48	4.19	0.302	0.154	0.129	0.026
3	54.43	30.02	10.37	5.18	0.299	0.152	0.127	0.012
4	51.75	28.54	9.86	9.86	0.285	0.145	0.121	0.022
5	54.43	30.02	10.37	5.18	0.299	0.152	0.127	0.011
6	51.75	28.54	9.86	9.86	0.285	0.145	0.121	0.022
7	56.17	30.99	10.70	2.14	0.309	0.157	0.131	0.013
8	55.00	30.34	10.48	4.19	0.302	0.154	0.129	0.026
9	56.78	31.32	10.82	1.08	0.312	0.159	0.133	0.010
10	56.17	30.99	10.70	2.14	0.309	0.157	0.131	0.020
11	56.78	31.32	10.82	1.08	0.312	0.159	0.133	0.014
12	56.17	30.99	10.70	2.14	0.309	0.157	0.131	0.027
13	56.48	31.15	10.76	1.61	0.311	0.158	0.132	0.013
14	55.58	30.66	10.59	3.18	0.306	0.155	0.130	0.026
15	55.58	30.66	10.59	3.18	0.306	0.155	0.130	0.012
16	53.87	29.71	10.26	6.16	0.296	0.151	0.126	0.023
17	56.91	31.39	10.84	0.87	0.313	0.159	0.133	0.012
18	56.42	31.12	10.75	1.72	0.310	0.158	0.132	0.025

10

20

【 0 0 4 9 】

【表 8】

表 4C								
例	正規化モル				Tg (C)	(Tx1(C))	Tx2(C)	Tx1-Tg
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	ZnO	添加物				
1	50.57%	25.71%	21.53%	2.20%	315	400	525	85
2	49.48%	25.16%	21.07%	4.30%	315	420	530	105
3	50.68%	25.76%	21.58%	1.99%	320	450		130
4	49.69%	25.26%	21.16%	3.90%	320	450	530	130
5	50.71%	25.78%	21.59%	1.92%	305	390	495	85
6	49.75%	25.29%	21.18%	3.77%	295	390	470	95
7	50.56%	25.70%	21.53%	2.21%	315	405	530	90
8	49.47%	25.15%	21.06%	4.32%	315	400	530	85
9	50.83%	25.84%	21.64%	1.68%	315	395	530	80
10	49.99%	25.41%	21.28%	3.31%	315	400	530	85
11	50.56%	25.71%	21.53%	2.20%	315	385	525	70
12	49.47%	25.15%	21.06%	4.31%	320	395	545	75
13	50.61%	25.73%	21.55%	2.12%	305	390	525	85
14	49.55%	25.19%	21.10%	4.16%	300	380		80
15	50.68%	25.76%	21.58%	1.98%	315	425	550	110
16	49.69%	25.26%	21.16%	3.89%	325	440	465	115
17	50.66%	25.75%	21.57%	2.02%	315	410	540	95
18	49.66%	25.25%	21.14%	3.95%	320	405	545	85

10

20

【 0 0 5 0 】

【表 9】

表 4D		
例	溶解性 @ 375C, 15 分	溶解性 at 350C, 15 分
1	5.0	4.0
2	4.5	4.0
3	4.5	2.0
4	5.0	2.0
5	4.5	4.5
6	5.0	5.0
7	5.5+	5.0
8	5.0	4.5
9	4.5	4.5
10	4.5	4.5
11	4.5	2.0
12	4.0	2.0
13	4.0	5.0
14	3.5	4.0
15	4.5	2.0
16	5.0	2.0
17	4.0	4.5
18	3.5	2.0

10

20

## 【 0 0 5 1 】

発明のある例示的实施形態では、基礎組成物に対する添加物のモル組成は、表 4 A ~ 4 D に示すものより高くなってもよい。表 5 には (モル%ベースで) 増量した添加物を示す。添加する対象として使用される基礎組成物は、例えば、表 4 A ~ 4 D の 1 行目に示す基礎組成物に基づいたものであってよい。表 5 に示す添加物はある選択された量で表示されているが、その使用により、上記基礎組成物に比較し、溶解性を改善することかできる。ガラス質という溶融タイプは、ガラスプレート上に化合物の『ボタン』が溶融し均一なガラス質構造を形成したことを意味している。焼結とは、(粉末状の)化合物が融合したものであるが、粉末の形状のままであることを意味する。

30

## 【 0 0 5 2 】

【表 10】

表 5				
例	添加物種類	量	熔融性種類 (350C 20 分間)	ガラス基板への粘着性
1	CuCl	4.00%	ガラス質	粘着性無し
2	SnCl <sub>2</sub>	3.99%	ガラス質	粘着性無し
3	SnCl <sub>2</sub>	5.99%	ガラス質, 流動性若干あり	粘着性若干あり
4	SiO <sub>2</sub>	6.02%	ガラス質多	粘着性無し
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.00%	ガラス質	粘着性無し
6	CeO <sub>2</sub>	4.00%	焼結	粘着性無し
7	TeO <sub>2</sub>	3.99%	ガラス質	粘着性若干あり
8	TeO <sub>2</sub>	6.01%	ガラス質	粘着性若干あり
9	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.99%	ガラス質, 流動性若干あり	粘着性無し
10	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.01%	ガラス質, 流動性若干あり	粘着性無し

10

20

## 【0053】

したがって、発明のある例示的实施形態では、(例えば、図4に示したものに対して)相対的に増量した添加物を基礎組成物に追加することができる。発明のある例示的实施形態では、添加物には、例えば、CuCl、SnCl<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTeO<sub>2</sub>が含まれてもよい。ある事例では、酸化タリウム(Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)はその毒性のためその使用は除外されることは理解されよう。

## 【0054】

発明のある例示的实施形態では、基礎組成物に2つ以上の添加物を含むことも可能である。表6に代表的基礎組成物に2つの添加物を追加した場合の結果を示す。表6には357と350での溶解性の例も含む。さらには、代表的組成物の13mmボタンもガラスプレート上で試験した。最終的な代表的化合物の構造強度も一番右の欄に示す。

30

## 【0055】

【表 1 1】

表 6								
例	添加物 1	添加物 2	量 1 (モ ル%)	量 2 (モ ル%)	溶解性(375C 15~20分)	溶解性(350C 15~20分)	13mm ボタン 350C 20分	強度
1	TeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.01	3.01	4.5	5.5	ガラス質	破碎
2	TeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.99	5.01	5	4	ガラス質	破碎
3	TeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.02	3.01	6	5.5	ガラス質	破碎
4	TeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.99	5.00	5	4.5	ガラス質	破碎
5	TeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.01	2.99	4.5	4.5	ガラス質	破碎
6	TeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	5.00	5	4.5	ガラス質	破碎
7	TeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3.01	3.00	5	5.5	ガラス質	破碎
8	TeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	2.99	5.02	5	4.5	ガラス質	破碎
9	TeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	4.00	2.99	5	4	ガラス質	破碎
10	TeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3.99	4.99	5	4.5	ガラス質少	破碎
11	TeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	5.00	2.99	4.5	4.5	ガラス質少	硬
12	TeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	5.00	4.99	4.5	4.5	ガラス質少	硬
13	SnCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.01	3.01	5	6	ガラス質多	硬
14	SnCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.00	5.01	5	5.5	ガラス質	硬
15	SnCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.01	3.01	4.5	6	ガラス質	硬
16	SnCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.00	4.99	5.5	6	ガラス質	硬
17	SnCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	2.99	5.5	5.5	ガラス質	破碎
18	SnCl <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.00	5.00	5.5	5.5	ガラス質多	硬
19	SnCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3.00	3.00	4.5	4.5	ガラス質	硬
20	SnCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3.00	4.99	5	6	ガラス質	硬
21	SnCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	4.00	2.99	6	6	ガラス質	破碎
22	SnCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	4.01	4.99	5.5	5.5	ガラス質	破碎
23	SnCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	5.00	2.99	5	5.5	ガラス質	硬
24	SnCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	5.00	4.99	5.5	5.5	ガラス質	破碎
25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	3.01	3.00	4.5	4	ガラス質少	硬
26	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	2.99	4.99	5	5.5	ガラス質少	硬
27	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	4.00	2.99	4.5	4.5	ガラス質少	硬
28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	4.00	4.99	5	4.5	ガラス質少	硬
29	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	5.01	2.99	5	4.5	ガラス質少	硬
30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	5.01	4.99	4	2	ガラス質少	硬

## 【 0 0 5 6 】

したがって、ある例には表 6 に示す例 3、16、及び 21 で見られるものと同様な 2 つの添加物（例えば、TeO<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及びSnCl<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>）を含むことができる。発明のある例示的实施形態では、2 つ以上の添加物の追加により、ある代表的基礎組成物に有益な結果をもたらすことができる。例えば、SiO<sub>2</sub>の別の添加物への追加により、フリット全体の強度の向上が可能となる。その代替として、又は追加として、他添加物と組み合わせたTeO<sub>2</sub>の使用により、基礎フリットと比べ、フリットのメルトフローとガラス濡れ性の向上が可能となる。

## 【 0 0 5 7 】

発明のある例示的实施形態では、SnCl<sub>2</sub>とSiO<sub>2</sub>及び/又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組み合わせにより、最終的なフリット材料の構造強度の向上が可能となる。

10

20

30

40

50

## 【0058】

発明のある例示的实施形態では、1つ又は複数の添加物を基礎組成物に追加することができるが、その量はバッチの重量で1%から10%の間か、又は正規化モルで約1%から6%の間となる。発明のある例示的实施形態では、添加物をもっと少量で、例えば、重量で約0.1%から1%の間の量で、追加してもよい。発明のある例示的实施形態では、基礎組成物用のバッチには、(グラムで)  $V_2O_5$  が 52.5、 $BaO$  が 22.5、 $ZnO$  が 10 含まれてもよい。発明のある例示的实施形態では、上記基礎組成物に追加する添加物には、1)  $TeO_2$  が 3.85 gm と  $Al_2O_3$  が 1.84 gm; 2)  $SnCl_2$  が 4.65 gm と  $Al_2O_3$  が 3.12 gm; 3)  $SnCl_2$  が 4.55 gm と  $SiO_2$  が 1.08 gm、含まれてもよい。同様に、添加物の正規化重量パーセンテージは、1)  $TeO_2$  が 1.00 と  $Al_2O_3$  が .48; 2)  $SnCl_2$  が 1.21 と  $Al_2O_3$  が .81; 3)  $SnCl_2$  が 1.18 と  $SiO_2$  が .28 となる。これらの例は、上表6の例3、16、及び21に対応しうる。

10

## 【0059】

図11A~11Cには、発明のある例示的实施形態によるバナジウムを主成分とするフリットにおける可視光線及び赤外線波長での吸光率を表すグラフを示す。グラフに示すように、バナジウムを主成分とする例示的フリットは、可視光線と赤外線スペクトルの相当範囲に渡って、少なくとも90%の吸光率を実現することができる。発明のある例示的实施形態では、吸光率は約95%も可能である。その全体を本明細書に援用し本明細書の一部とする、『改良フリット材料及び/又は同材料を含む真空断熱ガラスユニットの製法』という表題の同時係属中の出願番号13/ (at ty . d k t . 3 6 9 1 - 2 3 0 7) にて考察されているように、高い可視光線/赤外線吸光率を備えたフリット材料は有利なものとなりうる。

20

## 【0060】

図11Aには、 $TeO_2$  及び  $Al_2O_3$  を添加物として使用しているバナジウムを主成分とするフリット(例えば、表6の例3)の吸光特性を示す。図11Bには、 $SnCl_2$  及び  $Al_2O_3$  を添加物として使用しているバナジウムを主成分とするフリット(例えば、表6の例16)の吸光特性を示す。図11Cには、 $SnCl_2$  及び  $SiO_2$  を添加物として使用しているバナジウムを主成分とするフリット(例えば、表6の例21)の吸光特性を示す。

30

## 【0061】

発明のある例示的实施形態では、フリット材料に対する赤外線エネルギーの照射は、その赤外線エネルギーを時間に応じて変えるというような、加熱プロファイルに基づくものとしてすることができる。代表的加熱プロファイルは、その全体を本明細書に援用し本明細書の一部とする、同時係属中の出願番号13/ (at ty . d k t . 3 6 9 1 - 2 3 0 7) にて閲覧可能である。

## 【0062】

発明のある例示的实施形態では、基礎組成物を3つ又は4つの添加物によって増量することができる。例えば、基礎組成物に対するバッチには、(グラムで)  $V_2O_5$  を 52.5、 $BaO$  を 22.5、 $ZnO$  を 10 含むことができる。したがって、 $TeO_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $Al_2O_3$  及び  $SiO_2$  の中から3つ及び/又は4つの添加物を選択し、基礎組成物を増量してもよい。添加物の(グラム)範囲は、1つの添加物あたり0から7.5グラムの間で変えることができる。したがって、正規化モルパーセンテージでは、上記添加物は0%から6%の間で含むことができる。したがって、基礎組成物の正規化モルパーセンテージは、 $V_2O_5$  が約43%から50%の間、 $BaO$  が約22%から26%の間、 $ZnO$  が約18%から22%の間でよい。発明のある例示的实施形態では、(正規化モルベースで)  $TeO_2$  をおおよそ2%、 $SnCl_2$  をおおよそ2%、 $Al_2O_3$  をおおよそ2%、 $SiO_2$  をおおよそ4%の添加物を基礎組成物に追加することができる。

40

## 【0063】

本明細書に開示の技術、組成物、等は、VIGユニット形成のため、他の方法及び/又

50

はシステムと共に利用することができる。例えば、バナジウムを主成分とするフリットは、VIGユニットの端部シールを形成するために使用することができる。VIGユニットの作成のために利用されるシステム、装置、及び/又は方法は、その全体が本明細書に援用され本明細書の一部とされている、『真空断熱ガラスユニット向け可変赤外線素子の組み込み局所加熱技術、及び/又は同装置』という表題の、同時係属中の特許出願13 / ( a t t y . d k t . 3 6 9 1 - 2 1 0 8 ) に記載されよう。

【0064】

下地基板（例えば、ガラス基板）との親和性向上のためフリットの濡れ特性や結合特性について、フリット材料全体（例えば、化合物）に対し熱膨張率の調整を実行することができることは、当技術分野の技術者には理解されよう。

10

【0065】

本発明の別の実施形態では、1つ又は複数の金属酸化物、塩化物、及び/又はフッ化物の添加物を添加物として使用してもよいことは理解されよう。さらには、ある例示的導入においては、金属酸化物、塩化物、及び/又はフッ化物の添加物は、定比であっても不定比であってもよい。

【0066】

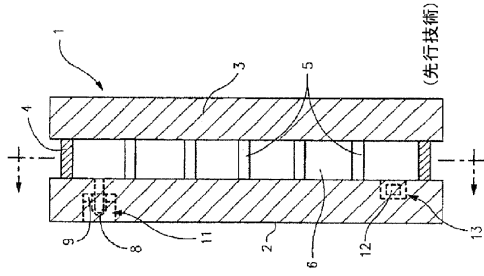
本明細書で使用されるように、『上に』、『支えられて』、及びその他同様の言葉は、特に明確に断りがない限りは、2つのものが互いに直接的に隣接していることを意味すると解釈すべきではない。別の言い方では、たとえ第1層と第2層の間に1つ又は複数の層が存在するとしても、第1層は第2層『上に』ある、又は第2層によって『支えられて』

20

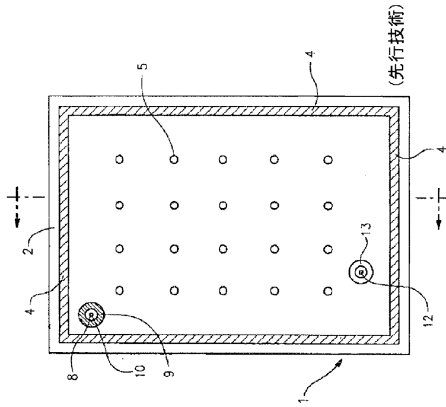
【0067】

本発明は最も実用的で好ましい実施形態と現在考えられるものとの関連で説明されているが、本発明は開示された実施形態のみに限定されるべきものではなく、むしろ逆に、添付特許請求の趣旨及び範囲の中に含まれる様々な変更や同等の配置をもその範囲とすることが意図されているということは理解されなければならない。

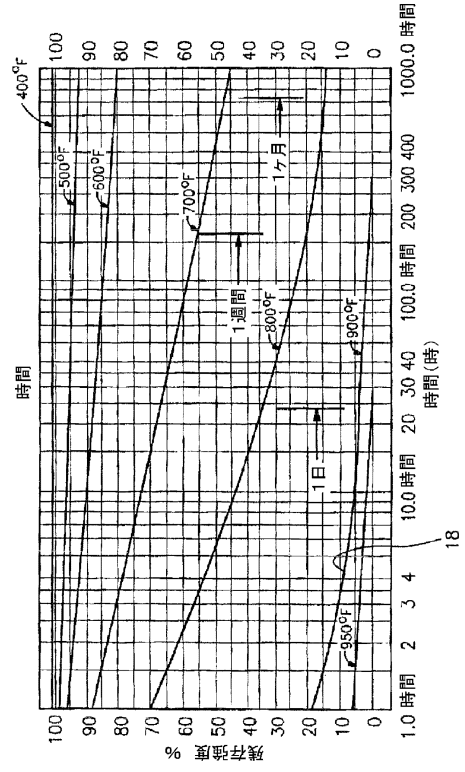
【 図 1 】



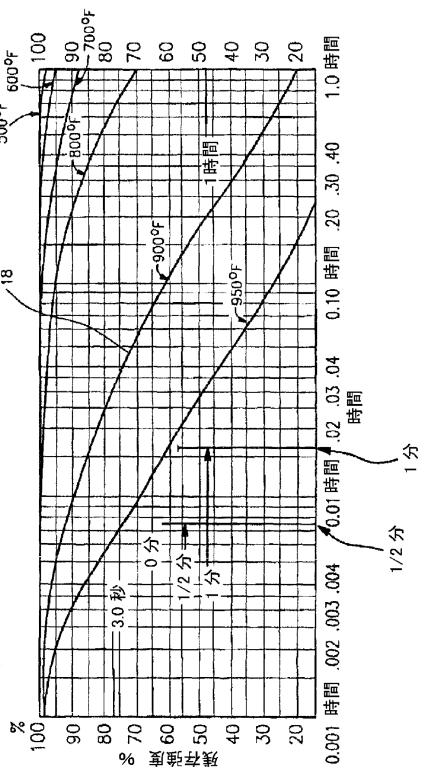
【 図 2 】



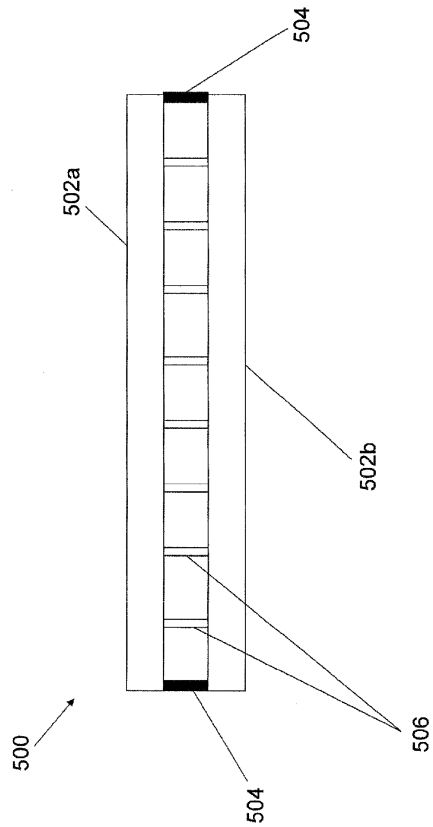
【 図 3 】



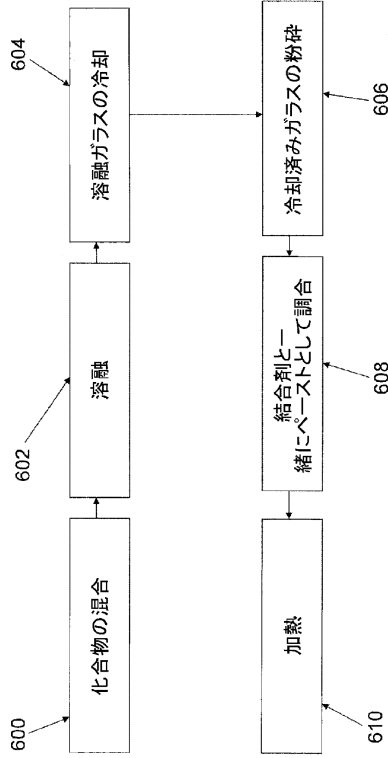
【 図 4 】



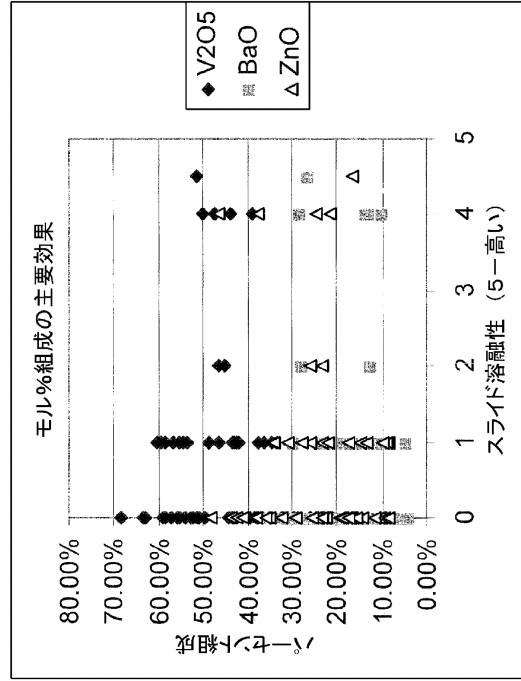
【 図 5 】



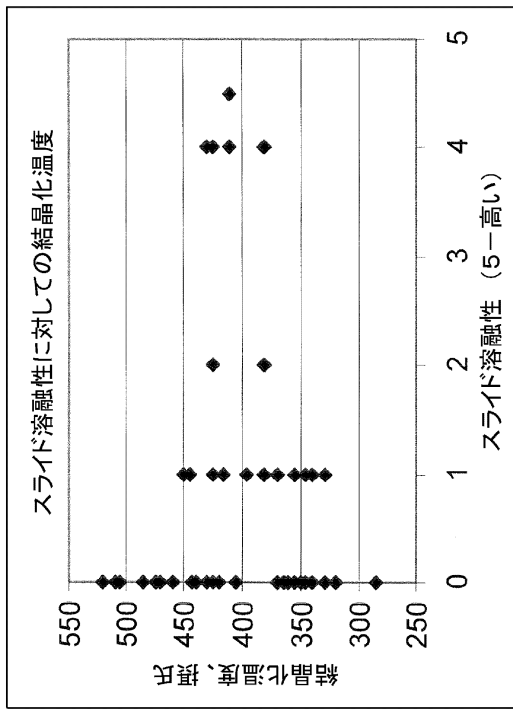
【図6】



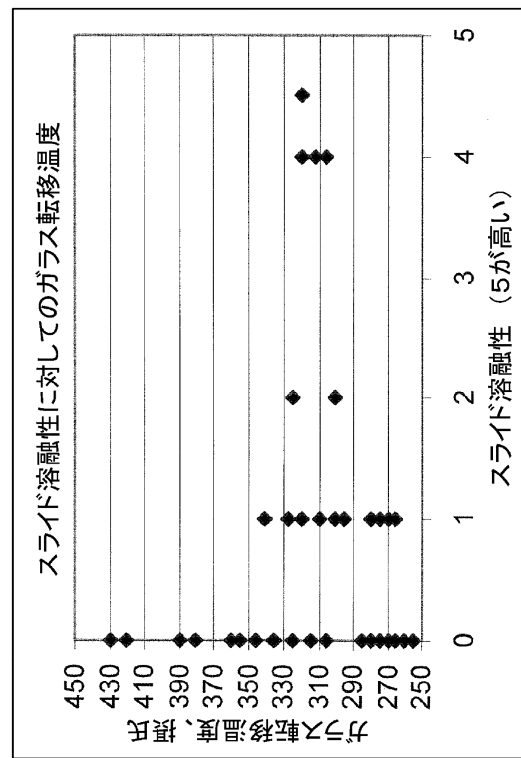
【図7A】



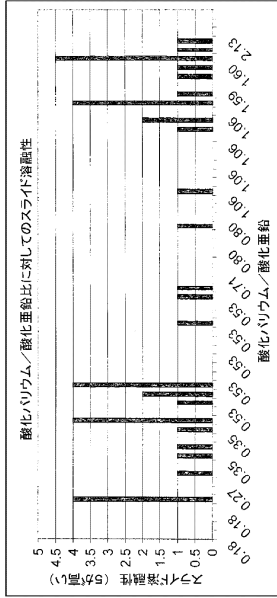
【図7B】



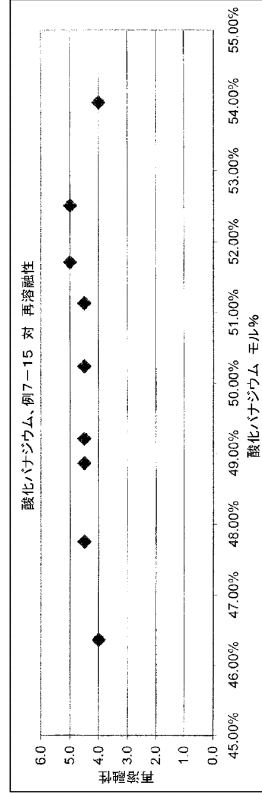
【図7C】



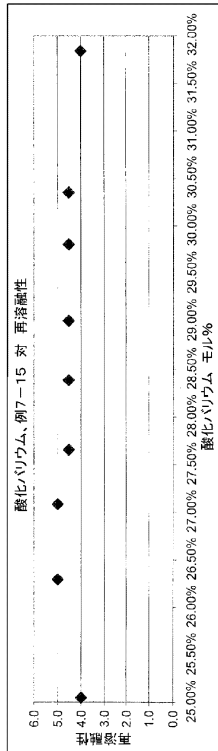
【図7D】



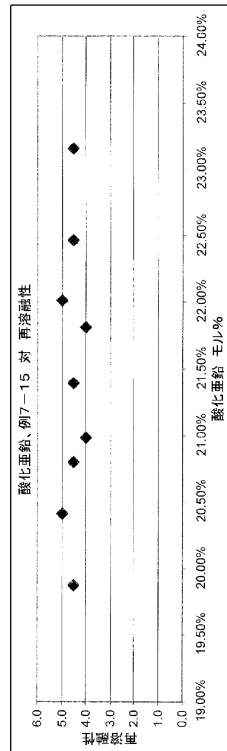
【図8A】



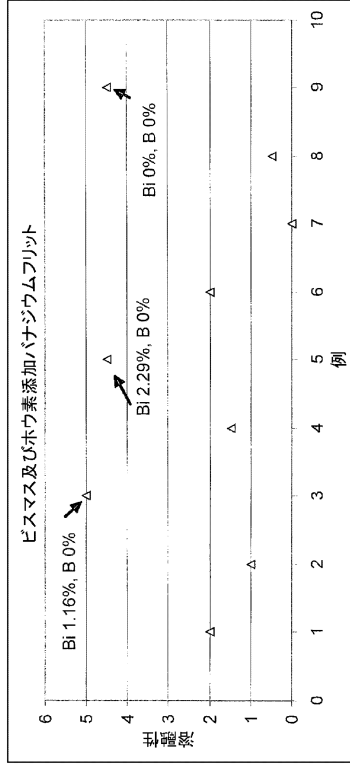
【図8B】



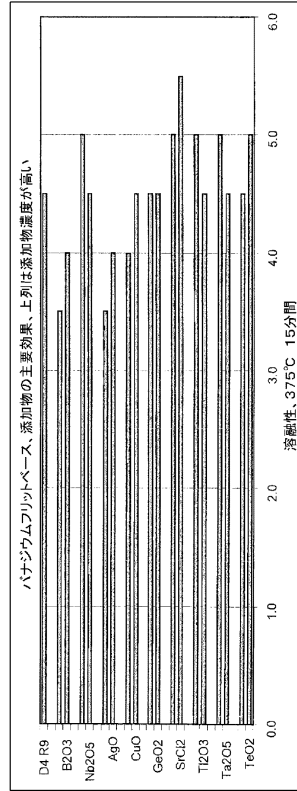
【図8C】



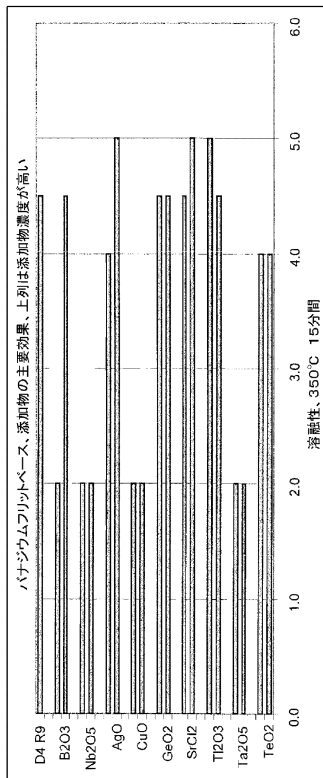
【図9】



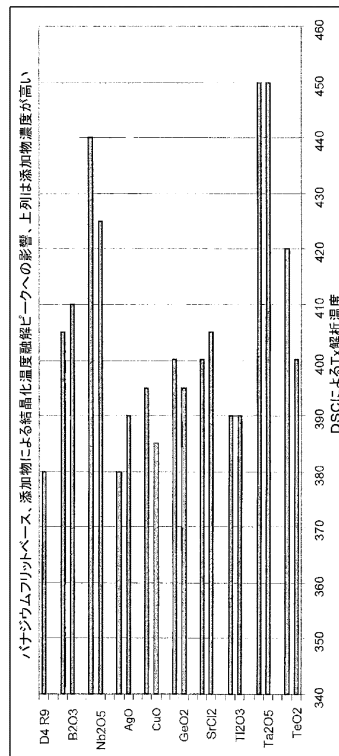
【図10A】



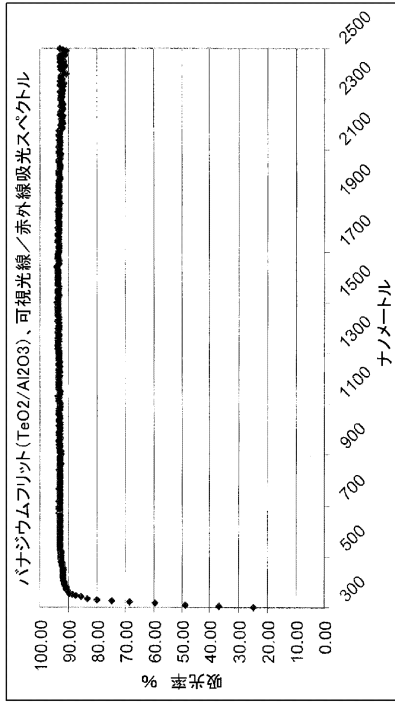
【図10B】



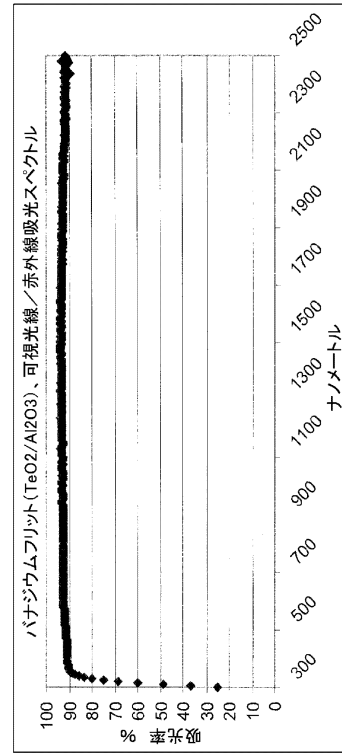
【図10C】



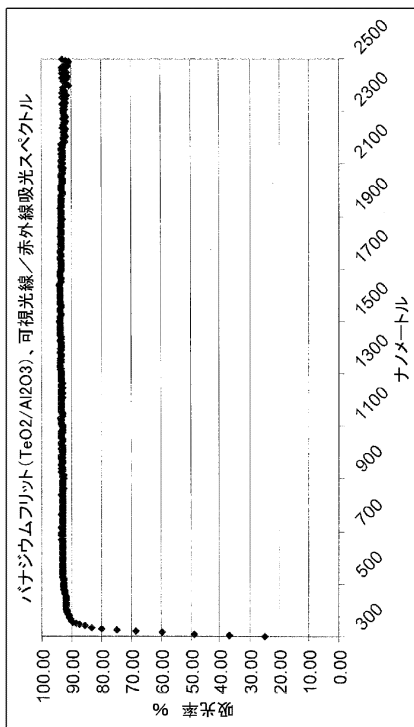
【図 1 1 A】



【図 1 1 B】



【図 1 1 C】



## フロントページの続き

(74)代理人 100168181

弁理士 中村 哲平

(74)代理人 100168745

弁理士 金子 彩子

(74)代理人 100170346

弁理士 吉田 望

(74)代理人 100176131

弁理士 金山 慎太郎

(72)発明者 デニス ティモシー エー .

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 8 1 7 ブルームデイル ブルームデイルロード 4 2 2 6

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 0 7 4 1 9 8 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 9 - 2 9 8 6 7 3 ( J P , A )

特開 2 0 0 9 - 2 2 1 0 4 9 ( J P , A )

特開 2 0 1 0 - 0 5 7 8 9 3 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 1 8 2 3 4 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 6 - 3 4 2 0 4 4 ( J P , A )

特開平 0 6 - 2 6 3 4 7 8 ( J P , A )

特公平 0 5 - 0 8 5 4 9 0 ( J P , B 2 )

特開平 0 2 - 2 6 7 1 3 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0

C 0 3 C 2 7 / 0 6

I N T E R G L A D