

(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
2015年7月23日(23.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/108013 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 8/14 (2006.01) C03C 17/04 (2006.01)
C03C 8/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/050584
- (22) 国際出願日: 2015年1月13日(13.01.2015)
- (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 2014-003885 2014年1月14日(14.01.2014) 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2丁目7番1号 Shiga (JP).
- (72) 発明者: 石原 健太郎 (ISHIHARA Kentaro); 〒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). 近藤 久美子 (KONDO Kumiko); 〒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: 城村 邦彦, 外(SHIROMURA Kunihiro et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目15番26号 江原特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITE POWDER AND PASTE OF COMPOSITE POWDER

(54) 発明の名称: 複合粉末及び複合粉末ペースト

(57) Abstract: A composite powder which comprises 55-95 mass% glass powder, 5-45 mass% inorganic pigment powder, and 0-20 mass% refractory filler powder, the glass powder having a glass composition which comprises, in terms of mol%, 45-62% SiO₂, 0-10% B₂O₃, 0-9% Al₂O₃, 12-32% ZnO, 12-28% Li₂O+Na₂O+K₂O, 0-10% BaO, and 0-15% TiO₂+ZrO₂.

(57) 要約: ガラス粉末 55～95質量%、無機顔料粉末 5～45質量%、耐火性フィラー粉末 0～20質量%を含有する複合粉末であって、ガラス粉末が、ガラス組成として、モル%で、SiO₂ 45～62%、B₂O₃ 0～10%、Al₂O₃ 0～9%、ZnO 12～32%、Li₂O+Na₂O+K₂O 12～28%、BaO 0～10%、TiO₂+ZrO₂ 0～15%を含有する。



WO 2015/108013 A1

明 細 書

発明の名称：複合粉末及び複合粉末ペースト

技術分野

[0001] 本発明は、複合粉末及び複合粉末ペーストに関し、具体的には、自動車用窓ガラス、電車用窓ガラス、住宅用窓ガラス（以下、自動車用窓ガラス等）の内側周縁部に着色層を形成するための複合粉末及び複合粉末ペーストに関する。

背景技術

[0002] 自動車用窓ガラスの内側周縁部には、着色層が形成されている。着色層は、自動車ボディと窓ガラス（ソーダライムガラス板）を接合する有機接着剤の紫外線劣化の防止、有機接着剤のはみ出し部分の隠蔽のために形成される。更に、近年では、意匠性を高めるために、微小なドットパターンをグラデーション状に形成した着色層も広く用いられている。

[0003] 着色層は、複合粉末をペースト化し、得られた複合粉末ペーストをソーダライムガラス板に塗布、乾燥、焼成して、ソーダライムガラス板の表面上に焼結させることにより形成される。複合粉末は、少なくともガラス粉末と無機顔料粉末を含み、必要に応じて、耐火性フィラー粉末を含む。なお、無機顔料粉末は、通常、黒色である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 1 1 - 1 5 7 8 7 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、環境面において、酸性雨が問題になっている。各種ガラス製品に形成された着色層が酸性雨と接触すると、着色層中のガラスが白色等に変色する虞があり、また着色層が剥がれる虞もある。また、自動車用窓ガラスの洗浄時に、着色層が洗剤と接触しても、着色層中のガラスが白色等に変色する

虞があり、また着色層が剥がれる虞もある。よって、ガラス粉末には、耐酸性が要求される。

[0006] この要求を満たすガラス粉末として、従来、鉛系ガラス粉末又はビスマス系ガラス粉末が使用されていた（例えば、特許文献1参照）。

[0007] しかし、鉛は、環境的負荷が大きい。また、ビスマスは、資源量が十分とは言えず、高価である。

[0008] そこで、上記問題に鑑み、本発明は、鉛とビスマスを導入しなくても、焼成可能温度が低く、且つ耐酸性が高い複合粉末を提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、種々の検討を行った結果、ガラス粉末のガラス組成を厳密に規制することにより、上記技術的課題を解決し得ることを見出し、本発明として、提案するものである。すなわち、本発明の複合粉末は、ガラス粉末 55～95質量%、無機顔料粉末 5～45質量%、耐火性フィラー粉末 0～20質量%を含有する複合粉末であって、ガラス粉末が、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 45～62%、 B_2O_3 0～10%、 Al_2O_3 0～9%、 ZnO 12～32%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 12～28%、 BaO 0～10%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 0～15%を含有することを特徴とする。ここで、「 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 」は、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合量である。「 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 」は、 TiO_2 と ZrO_2 の合量である。

[0010] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中の SiO_2 の含有量を45モル%以上、 B_2O_3 の含有量を10モル%以下に規制している。これにより、耐酸性を顕著に高めることができる。その一方で、 SiO_2 の含有量を増加させて、 B_2O_3 の含有量を低下させると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇する事態が予測される。しかし、本発明者は、詳細な調査により、意外なことに、アルカリ金属酸化物の含有量を12～28モル%に規制すれば、鉛やビスマスを導入しなくても、耐酸性を維持した上で、軟化点の上昇を抑制し

得ることを見出した。

[0011] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中の $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ の含有量が 0.1 ～ 10% であることが好ましい。

[0012] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中のモル比 $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ が 5 ～ 15 であることが好ましい。

[0013] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中のモル比 $\text{ZnO} / \text{B}_2\text{O}_3$ が 1 ～ 6 であることを特徴とすることが好ましい。

[0014] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中の BaO の含有量が 0.1 ～ 5% であることが好ましい。

[0015] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中の $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ の含有量が 65% 以上であることが好ましい。ここで、「 $\text{SiO}_2 + \text{ZnO}$ 」は、 SiO_2 と ZnO の含量である。

[0016] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中の Li_2O の含有量が 5 ～ 20% であることが好ましい。

[0017] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末中に、実質的に PbO 、 Bi_2O_3 を含まないことが好ましい。ここで、「実質的に～を含まない」とは、明示の成分が不純物レベルで混入する場合を許容する趣旨であり、具体的には、明示の成分の含有量が 0.1 モル%未満の場合を指す。

[0018] 本発明の複合粉末は、無機顔料粉末が Cr 系複合酸化物であることが好ましい。ここで、「～系複合酸化物」とは、明示の成分を必須成分として含む複合酸化物を指す。

[0019] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末 55 ～ 85 質量%、無機顔料粉末 15 ～ 45 質量%、耐火性フィラー粉末 0 ～ 10 質量%を含有することが好ましい。

[0020] 本発明の複合粉末ペーストは、複合粉末とビークルを含む複合粉末ペーストであって、複合粉末が上記の複合粉末であることを特徴とする。

[0021] 本発明の着色層付きガラス板は、着色層が複合粉末の焼結により形成されており、且つ複合粉末が上記の複合粉末であることを特徴とする。

[0022] 本発明の着色層付きガラス板は、ガラス板がソーダライムガラス板であることが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、鉛とビスマスを導入しなくても、焼成可能温度が低く、且つ耐酸性が高い複合粉末を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の複合粉末は、少なくともガラス粉末と無機顔料粉末を含み、必要に応じて、耐火性フィラー粉末等を含む。ガラス粉末は、無機顔料粉末を分散させて、ソーダライムガラス板に固着させるための成分である。無機顔料粉末は、黒色等に着色させて、紫外線や可視光の遮蔽性を高めるための成分である。耐火性フィラー粉末は、任意成分であり、機械的強度を高める成分であり、また熱膨張係数を調整するための成分である。なお、上記以外にも、型離れ性を高めるために、無機耐熱ウスカ等を添加してもよく、発色性を高めるために、Cu粉末等の金属粉末を添加してもよい。

[0025] 本発明の複合粉末において、ガラス粉末は、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 45～62%、 B_2O_3 0～10%、 Al_2O_3 0～9%、 ZnO 12～32%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 12～28%、 BaO 0～10%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 0～15%を含有する。上記のように各成分の含有範囲を限定した理由を下記に示す。なお、各成分の含有範囲の説明において、%表示はモル%を指す。

[0026] SiO_2 は、ガラス骨格を形成する成分であり、耐酸性を高める成分である。 SiO_2 の含有量は45～62%であり、好ましくは46～59%、47～57%、48～55%であり、特に好ましくは49～53%である。 SiO_2 の含有量が少な過ぎると、熱的安定性（耐失透性）が低下し易くなると共に、耐酸性が低下し易くなる。一方、 SiO_2 の含有量が多過ぎると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。

[0027] B_2O_3 は、ガラス骨格を形成する成分であり、また熱膨張係数を上昇させずに、軟化点を低下させる成分である。 B_2O_3 の含有量は0～10%であり

、好ましくは1～8%、2～7%、3～6.5%であり、特に好ましくは4～6%である。 B_2O_3 の含有量が多過ぎると、耐酸性が低下し易くなる。なお、 B_2O_3 の含有量が少な過ぎると、熱的安定性が低下し易くなる。

[0028] モル比 SiO_2/B_2O_3 は、好ましくは5～15、6～14、7～13、8～12であり、特に好ましくは9～11である。モル比 SiO_2/B_2O_3 が小さ過ぎると、耐酸性が低下し易くなる。一方、モル比 SiO_2/B_2O_3 が大き過ぎると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。

[0029] Al_2O_3 は、耐酸性を高める成分である。 Al_2O_3 の含有量は0～9%であり、好ましくは0～5%、0～3%、0～2%であり、特に好ましくは0～1%未満である。 Al_2O_3 の含有量が多過ぎると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。

[0030] ZnO は、熱膨張係数を上昇させずに、軟化点を低下させる成分である。 ZnO の含有量は12～32%であり、好ましくは14～30%、16～28%、18～26%であり、特に好ましくは20～25%である。 ZnO の含有量が少な過ぎると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。また熱膨張係数が不当に上昇して、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。一方、 ZnO の含有量が多過ぎると、耐酸性が低下し易くなる。

[0031] SiO_2+ZnO は、好ましくは65%以上、67%以上、69%以上、70%以上であり、特に好ましくは71%以上である。 SiO_2+ZnO の含有量が少な過ぎると、熱膨張係数が不当に上昇して、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。

[0032] モル比 ZnO/B_2O_3 は、好ましくは1～6、2～5.5、3～5、3.3～4.8であり、特に好ましくは3.5～4.5である。このようにすれば、熱膨張係数を上昇させずに、軟化点と耐酸性を最適化し易くなる。

[0033] $Li_2O+Na_2O+K_2O$ は、軟化点を低下させる成分である。 $Li_2O+Na_2O+K_2O$ の含有量は12～28%であり、好ましくは14～26%、16～24%、17～23%未満であり、特に好ましくは18～22%であ

る。 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が少な過ぎると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。一方、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の含有量が多過ぎると、耐水性、耐酸性が低下し易くなる。また熱膨張係数が不当に上昇して、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。

[0034] Li_2O は、熱膨張係数を上昇させずに、軟化点を低下させる成分である。 Li_2O の含有量は、好ましくは0～25%、5～20%、7～18%、8～16%であり、特に好ましくは9～15%である。 Li_2O の含有量が多過ぎると、耐水性、耐酸性が低下し易くなる。また焼成時に意図しない結晶が析出して、着色層が異常膨張を示す虞がある。なお、 Li_2O の含有量が少な過ぎると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。

[0035] Na_2O は、軟化点を低下させる成分である。 Na_2O の含有量は、好ましくは0～15%、0.1～12%、1～10%、2～9%であり、特に好ましくは3～8%未満である。 Na_2O の含有量が多過ぎると、耐水性及び耐酸性が低下し易くなる。また熱膨張係数が不当に上昇して、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。なお、 Na_2O の含有量が少な過ぎると、軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。

[0036] K_2O は、軟化点を低下させる成分であるが、 Li_2O 、 Na_2O に比べると、その低下幅は小さい。 K_2O の含有量は、好ましくは0～8%、0～6%、0～5%、0.1～4.5%であり、特に好ましくは1～3%である。 K_2O の含有量が多過ぎると、耐水性及び耐酸性が低下し易くなる。また熱膨張係数が不当に上昇して、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。

[0037] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の内、二種をガラス組成中に各々0.1%以上導入することが好ましく、三種を各々0.1%以上導入することがより好ましい。このようにすれば、アルカリ混合効果を享受することができ、一種を単独で導入する場合よりも、耐酸性を維持しつつ、熱膨張係数と軟化点を低下させることができる。

[0038] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O の内、熱膨張係数と軟化点を最適化するために、

Li_2O を優先的に導入することが好ましく、モル比 $\text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ は、好ましくは0.4以上、0.5以上であり、特に好ましくは0.5超である。

[0039] BaO は、熱的安定性を高める成分である。 BaO の含有量は0～10%であり、好ましくは0～7%、0～5%、0～3%未満であり、特に好ましくは0.1～1%未満である。 BaO の含有量が多過ぎると、熱膨張係数が不当に上昇して、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。

[0040] $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ は、耐酸性を高める成分である。 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ の含有量は0～15%であり、好ましくは0.1～10%、1～8%、1.5～7%であり、特に好ましくは2～6%である。 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ の含有量が多過ぎると、熱的安定性が低下し易くなり、また軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。なお、 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ の含有量が少な過ぎると、耐酸性を高めることが困難になる。

[0041] TiO_2 は、耐酸性を高める成分である。 TiO_2 の含有量は、好ましくは0～13%、0～10%、0.1～7%、1～6%であり、特に好ましくは1.5～5%である。 TiO_2 の含有量が多過ぎると、熱的安定性が低下し易くなり、また軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。なお、 TiO_2 の含有量が少な過ぎると、耐酸性が低下し易くなる。

[0042] ZrO_2 は、耐酸性を高める成分である。 ZrO_2 の含有量は、好ましくは0～8%、0～5%、0～3%、0～2%であり、特に好ましくは0.1～1%未満である。 ZrO_2 の含有量が多過ぎると、熱的安定性が低下し易くなり、また軟化点が上昇して、複合粉末の焼成温度が上昇し易くなる。

[0043] 上記成分以外にも、必要に応じて、他の成分を例えば15%まで導入できる。他の成分の導入量は、好ましくは10%以下であり、特に好ましくは5%以下である。上記成分以外に導入できる成分としては、次のようなものが挙げられる。

[0044] SrO は、熱的安定性を高める成分である。 SrO の含有量は、好ましくは0～10%、0～7%、0～5%、0～3%未満であり、特に好ましくは

0～1%未満である。SrOの含有量が多過ぎると、熱膨張係数が不当に上昇して、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。

[0045] CuOは、黒色に着色させるための成分である。CuOの含有量は、好ましくは0～8%、0～5%、0～3%、0.5～2%であり、特に好ましくは0～1%未満である。CuOの含有量が多過ぎると、熱的安定性が低下し易くなる。

[0046] 上記成分以外にも、MgO、CaO、Cr₂O₃、MnO、SnO₂、CeO₂、P₂O₅、La₂O₃、Nd₂O₃、Co₂O₃、F、Cl等を導入することができる。

[0047] なお、ガラス粉末中に、実質的にPbO、Bi₂O₃を含有しないことが好ましい。

[0048] 本発明の複合粉末は、ガラス粉末 55～95質量%、無機顔料粉末 5～45質量%、耐火性フィラー粉末 0～20質量%を含有する。

[0049] ガラス粉末の含有量は55～95質量%であり、好ましくは55～90質量%、55～85質量%、60～80質量%であり、特に好ましくは65～75質量%である。ガラス粉末の含有量が少な過ぎると、ソーダライムガラス板と着色層の固着性が低下し易くなる。一方、ガラス粉末の含有量が多過ぎると、無機顔料粉末が相対的に少なくなり、紫外線の遮蔽性が低下して、有機接着剤が劣化し易くなり、また可視光の遮蔽性が低下して、意匠性が低下し易くなる。

[0050] ガラス粉末の熱膨張係数は、好ましくは $70 \sim 110 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、 $75 \sim 105 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $80 \sim 100 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。熱膨張係数が低過ぎると、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなり、熱膨張係数が高過ぎても、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。なお、着色層とソーダライムガラス板の熱膨張係数が不整合であると、着色層及び／又はソーダライムガラス板にクラックが発生し易くなり、また着色層の脱落等も発生し易くなる。ここで、「ガラス粉末の熱膨張係数」は、押棒式TMA装置により30～300℃の温度範囲で

測定した値を指し、測定試料として、ガラス粉末を緻密に焼結させた後、所定形状に加工したものをを用いてもよく、熔融ガラスをバルク状に成形、アニールした後、所定形状に加工したものをを用いてもよい。

[0051] 押棒式TMA装置で測定した時のガラス粉末のガラス転移点は、好ましくは415～510℃、435～490℃であり、特に好ましくは455～480℃である。ガラス転移点が低過ぎると、他の特性、特に耐酸性、熱的安定性の低下を招き易くなる。一方、ガラス転移点が高過ぎると、焼成温度が上昇し、焼成時にソーダライムガラス板が熱変形する虞がある。なお、ガラス転移点が低い程、焼成温度を低下させることが可能になる。ここで、「押棒式TMA装置で測定した時のガラス粉末のガラス転移点」は、測定を空気中で行い、昇温速度を10℃/分とし、測定試料として、ガラス粉末を緻密に焼結させた後、所定形状に加工したものをを用いてもよく、熔融ガラスをバルク状に成形、アニールした後、所定形状に加工したものをを用いてもよい。

[0052] マクロ型DTA装置で測定した時のガラス粉末のガラス転移点は、好ましくは400～500℃、420～480℃であり、特に好ましくは440～470℃である。ガラス転移点が低過ぎると、他の特性、特に耐酸性、熱的安定性の低下を招き易くなる。一方、ガラス転移点が高過ぎると、焼成温度が上昇し、焼成時にソーダライムガラス板が熱変形する虞がある。なお、ガラス転移点が低い程、焼成温度を低下させることが可能になり、無機顔料粉末の発色性を高めることができる。ここで、「マクロ型DTA装置で測定した時のガラス粉末のガラス転移点」は、測定を空気中で行い、昇温速度を10℃/分とする。

[0053] 押棒式TMA装置で測定した時のガラス粉末の屈伏点は、好ましくは450～550℃、470～530℃であり、特に好ましくは490～520℃である。屈伏点が低過ぎると、他の特性、特に耐酸性、熱的安定性の低下を招き易くなる。一方、屈伏点が高過ぎると、焼成温度が上昇し、焼成時にソーダライムガラス板が熱変形する虞がある。なお、屈伏点が低い程、焼成温度を低下させることが可能になる。ここで、「押棒式TMA装置で測定した

時のガラス粉末の屈伏点」は、測定を空気中で行い、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、測定試料として、ガラス粉末を緻密に焼結させた後、所定形状に加工したものを用いてもよく、熔融ガラスをバルク状に成形、アニールした後、所定形状に加工したものを用いてもよい。

[0054] マクロ型DTA装置で測定した時のガラス粉末の軟化点は、好ましくは $500\sim 620^{\circ}\text{C}$ 、 $510\sim 590^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $530\sim 570^{\circ}\text{C}$ である。軟化点が低過ぎると、他の特性、特に耐酸性、熱的安定性の低下を招き易くなる。一方、軟化点が高過ぎると、焼成温度が上昇し、焼成時にソーダライムガラス板が熱変形する虞がある。なお、軟化点が低い程、焼成温度を低下させることが可能になる。ここで、「マクロ型DTA装置で測定した時のガラス粉末の軟化点」は、マクロ型DTA装置により測定した第四変曲点の温度を指し、測定を空気中で行い、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とする。

[0055] マクロ型DTA装置で測定した時のガラス粉末の結晶化温度は、好ましくは 550°C 以上、 580°C 以上、 $590\sim 700^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ である。結晶化温度が低過ぎると、熔融時、成形時にガラスが失透し易くなり、ガラス粉末を安定生産し難くなる。なお、焼成時にガラス粉末に低膨張結晶を析出させると、着色層の熱膨張係数を低下させることが可能になる。ここで、「マクロ型DTA装置で測定した時のガラス粉末の結晶化温度」は、マクロ型DTA装置により測定した結晶化ピーク温度を指し、測定を空気中で行い、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とする。

[0056] ガラス粉末の平均粒子径 D_{50} は、好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、 $1\sim 7\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $2\sim 5\mu\text{m}$ である。ガラス粉末の最大粒子径 D_{max} は、好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは $3\sim 10\mu\text{m}$ である。ガラス粉末の粒度が大き過ぎると、スクリーン印刷性が低下し易くなり、また着色層の色調が不均一になり易い。ここで、「平均粒子径 D_{50} 」とは、レーザー回折装置で測定した値を指し、レーザー回折法により測定した際の体積基準の累積粒度分布曲線において、その積算量が粒子の小さい方から累積して50%である粒子径を表す。「最大粒子径 D_{max} 」とは、レーザー回折装置で

測定した値を指し、レーザー回折法により測定した際の体積基準の累積粒度分布曲線において、その積算量が粒子の小さい方から累積して99%である粒子径を表す。

[0057] 無機顔料粉末の含有量は、5～45質量%であり、好ましくは10～45質量%、15～45質量%、20～40質量%であり、特に好ましくは25～35質量%である。無機顔料粉末の含有量が少な過ぎると、紫外線の遮蔽性が低下して、有機接着剤が劣化し易くなり、また可視光の遮蔽性が低下して、意匠性が低下し易くなる。一方、無機顔料粉末の含有量が多過ぎると、ガラス粉末が相対的に少なくなり、ソーダライムガラス板と着色層の固着性が低下し易くなる。

[0058] 無機顔料粉末は、複合酸化物が好ましい。複合酸化物は、構造的に安定であるため、耐熱性、耐酸性、耐水性が高い。このような複合酸化物として、Al-Co系複合酸化物、Al-Co-Cr系複合酸化物、Al-Cr-Fe-Zn系複合酸化物、Al-Co-Li-Ti系複合酸化物、Al-Cu-Fe-Mn系複合酸化物、Al-Fe-Mn系複合酸化物、Al-Si系複合酸化物、Ba-Ni-Ti系複合酸化物、Ca-Cr-Si-Sn系複合酸化物、Co-Cr系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Mn系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Ni系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Ni-Si-Zr系複合酸化物、Co-Cr-Fe系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Mn系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Ni-Zn系複合酸化物、Co-Fe系複合酸化物、Co-Fe-Mn-Ni系複合酸化物、Co-Li-P系複合酸化物、Co-Ni-Si-Zr系複合酸化物、Co-Ni-Nb-Ti系複合酸化物、Co-Ni-Sb-Ti系複合酸化物、Co-Ni-Ti-Zn系複合酸化物、Co-Si系複合酸化物、Co-Si-Zn系複合酸化物、Co-Ti系複合酸化物、Cr-Cu系複合酸化物、Cr-Cu-Mn系複合酸化物、Cr-Fe系複合酸化物、Cr-Fe-Mn系複合酸化物、Cr-Fe-Zn系複合酸化物、Cr-Nb-Ti系複合酸化物、Cr-Sb-Ti系複合酸化物、Fe-Cr系複合酸化物、Fe-Mn系複合酸化物

、Fe-Ti系複合酸化物、Fe-Ti-W系複合酸化物、Fe-Ti-Zn系複合酸化物、Fe-Zn系複合酸化物、Ni-Nb-Ti系複合酸化物、Ni-Sb-Ti系複合酸化物、Ni-Ti-W系複合酸化物、Sb-Sn系複合酸化物から選ばれる一種または二種以上であることが好ましい。これらの無機顔料としては、 $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4 \cdot (\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ (Manganese ferrite black spinel)、 $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_4$ 、 $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Mn})_2\text{O}_4$ 、 CuCr_2O_4 、 $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{ZrSiO}_4$ 、 $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4 \cdot \text{ZrSiO}_4$ 、 $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Ni})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Cr})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Nb})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Sb}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{W})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Ni}, \text{Nb})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{W})\text{O}_2$ 、 $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ni})\text{O}_2$ 、 $(\text{Zn}, \text{Fe})(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4 : \text{TiO}_2$ 、 $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn})\text{TiO}_4$ 、 CoCr_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4 : \text{TiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ 、 CoSi_2O_4 、 Co_2TiO_4 、 CoLiPO_4 、 $\text{Co}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ 、 Fe_2TiO_4 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ 、 2NiO 、 3BaO 、 17TiO_2 、 CaO 、 SnO_2 、 $\text{SiO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$ 等を挙げることができる。

[0059] 無機顔料粉末は、黒色であることが好ましく、黒色無機顔料粉末として、Al-Cu-Fe-Mn系複合酸化物、Al-Fe-Mn系複合酸化物、Co-Cr-Fe系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Mn系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Ni系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Mn系複合酸化物、Co-Cr-Fe-Ni-Zn系複合酸化物、Co-Fe-Mn-Ni系複

合酸化物、Cr-Cu系複合酸化物、Cr-Cu-Mn系複合酸化物、Cr-Fe-Mn系複合酸化物、Fe-Mn系複合酸化物、 Ti_nO_{2n-1} (nは整数)、 Cr_2O_3 、Cが好ましく、例えば、(Co, Fe, Mn) (Fe, Cr, Mn) $_2O_4$ 、(Ni, Co, Fe) (Fe, Cr) $_2O_4$ 、(Ni, Co, Fe) (Fe, Cr) $_2O_4 \cdot$ (Zn, Fe) (Fe, Cr) $_2O_4$ 、(Co, Fe, Mn) (Fe, Cr, Mn) $_2O_4$ 、(Fe, Mn) (Fe, Mn) $_2O_4$ 、(Fe, Mn) (Fe, Cr, Mn) $_2O_4$ 、 $Cu(Cr, Mn)_2O_4$ 、 $CuCr_2O_4$ 、(Co, Fe) (Fe, Cr) $_2O_4$ 、カーボンブラック等を例示することができる。

[0060] 無機顔料粉末として、可視光の遮蔽性、紫外線の遮蔽性、黒色の発色性の観点から、Cr-Cu-Mn系複合酸化物、Cr-Fe-Mn系複合酸化物、Cr-Co系複合酸化物、Cr-Fe-Ni系複合酸化物等のCr系複合酸化物が好ましく、特にCr-Cu-Mn系複合酸化物、Cr-Fe-Mn系複合酸化物が好ましい。

[0061] 無機顔料粉末の平均粒子径 D_{50} は、好ましくは $9\mu m$ 以下であり、特に好ましくは $1\sim 4\mu m$ である。無機顔料粉末の最大粒子径 D_{max} は、好ましくは $5\mu m$ 以下であり、特に好ましくは $2\sim 6\mu m$ である。無機顔料粉末の粒度が大き過ぎると、スクリーン印刷性が低下し易くなり、また着色層の色調が白くなり易い。

[0062] 耐火性フィラー粉末の含有量は $0\sim 20$ 質量%であり、好ましくは $0\sim 15$ 質量%、 $0\sim 10$ 質量%、 $0\sim 5$ 質量%、 $0\sim 1$ 質量%であり、特に好ましくは $0\sim 0.1$ 質量%未満である。耐火性フィラー粉末の含有量が多過ぎると、ソーダライムガラス板と着色層の固着性が低下し易くなる。

[0063] 耐火性フィラー粉末として、コーディエライト、ウイレマイト、アルミナ、リン酸ジルコニウム、ジルコン、ジルコニア、酸化スズ、ムライト、シリカ、 β -ユークリプタイト、 β -スポジューメン、 β -石英固溶体、リン酸タングステン酸ジルコニウム等が使用可能である。

[0064] 複合粉末の熱膨張係数は、好ましくは $70\sim 110\times 10^{-7}/^{\circ}C$ 、 $75\sim$

$95 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であり、特に好ましくは $80 \sim 92 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。熱膨張係数が低過ぎると、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなり、熱膨張係数が高過ぎても、ソーダライムガラス板の熱膨張係数に整合させ難くなる。

[0065] 本発明の複合粉末ペーストは、複合粉末とビークルを含む複合粉末ペーストであって、複合粉末が上記の複合粉末であることを特徴とする。本発明の複合粉末ペーストは、本発明の複合粉末の技術的特徴を含むが、その内容は記載済みであるため、便宜上、その説明を省略する。

[0066] ビークルは、主に溶媒と樹脂で構成される。溶媒は、樹脂を溶解させつつ、複合粉末を均一に分散させる目的で添加される。樹脂は、ペーストの粘性を調整する目的で添加される。また、必要に応じて、界面活性剤、増粘剤等を添加することもできる。

[0067] 樹脂として、アクリル酸エステル（アクリル樹脂）、エチルセルロース、ポリエチレングリコール誘導体、ニトロセルロース、ポリメチルスチレン、ポリエチレンカーボネート、メタクリル酸エステル等が使用可能である。特に、アクリル酸エステル、エチルセルロースは、熱分解性が良好であるため、好ましい。

[0068] 溶媒として、パインオイル、N、N'-ジメチルホルムアミド（DMF）、 α -ターピネオール、高級アルコール、 γ -ブチラクトン（ γ -BL）、テトラリン、ブチルカルビトールアセテート、酢酸エチル、酢酸イソアミル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ベンジルアルコール、トルエン、3-メトキシ-3-メチルブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレンカーボネート、N-メチル-2-ピロリドン等が使用可能である。特に、 α -ターピネオールは、高粘性であり、樹脂等の溶解性も良

好であるため、好ましい。

[0069] 複合粉末ペーストは、例えば、複合粉末とビークルを混合後、3本ロールミルで均一に混練することにより作製される。

[0070] 複合材料ペーストは、スクリーン印刷機等の塗布機を用いてソーダライムガラス板に塗布された後、乾燥工程、焼成工程に供される。これにより、着色層をソーダライムガラス板の表面上に形成することができる。自動車用窓ガラス用途の場合、複合材料ペーストが塗布される部位は、フロントガラス、サイドガラス、リアガラスの周縁部である。自動車用窓ガラス用途の場合、複合粉末ペーストを塗布した後、その一部を覆うように銀ペースト層が形成される場合がある。乾燥工程は、溶媒を揮発させる工程である。乾燥工程の条件は、70～150℃で10～60分間が一般的である。焼成工程は、樹脂を分解揮発させると共に、複合粉末を焼結させて、ソーダライムガラス板の表面上に着色層を固着させる工程である。焼成工程の条件は、580～640℃で5～30分間が一般的である。焼成工程で焼成温度が低い程、生産効率が向上する。

[0071] 本発明の着色層付きガラス板は、着色層を有する着色層付きガラス板であって、着色層が複合粉末の焼結体であり、且つ複合粉末が上記の複合粉末であることを特徴とする。本発明の着色層付きガラス板は、本発明の複合粉末の技術的特徴を含むが、その内容は記載済みであるため、便宜上、その説明を省略する。

[0072] 着色層には、ソーダライムガラス板との固着性、発色性を損なわない限り、結晶が析出していてもよい。

[0073] 本発明の着色層付きガラス板は、平板形状のみならず、曲げ加工等が施されていてもよい。自動車用窓ガラス用途の場合、着色層付きガラス板は、プレス装置又は真空吸着成形装置等の成形装置により曲げ加工が施される。曲げ加工の際に、成形型には、通常、ガラス繊維の布で被覆されたステンレス鋼が使用される。

実施例

- [0077] まず表中に記載のガラス組成になるように、原料を調合し、均一に混合し、ガラスバッチを得た後、ガラスバッチを白金坩堝に入れて、 1300°C で2時間熔融した。その後、熔融ガラスをフィルム状又はバルク状に成形した。続いて、得られたガラスフィルムをボールミルにて粉碎した後、空気分級して、平均粒子径 D_{50} が $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 D_{max} が $6.0\text{ }\mu\text{m}$ のガラス粉末を得た。各試料について、密度、ガラス転移点、屈伏点、軟化点、結晶化温度を測定した。
- [0078] 密度は、アルキメデス法で測定した値であり、測定試料として、アニール済みのバルク状のガラスを用いた。
- [0079] 熱膨張係数は、押棒式TMA装置により $30\sim300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定した値であり、測定試料として、アニール済みのバルク状のガラスを所定形状に加工したものをを用いた。
- [0080] ガラス転移点は、押棒式TMA装置及びマクロ型DTA装置で測定した。測定は、空気中で行い、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。
- [0081] 屈伏点（自重変形温度）は、押棒式TMA装置で測定した値であり、測定試料として、アニール済みのバルク状のガラスを所定形状に加工したものをを用いた。
- [0082] 軟化点は、各ガラス粉末をマクロ型DTA装置により測定した第四変曲点の温度である。測定は、空気中で行い、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。
- [0083] 結晶化温度は、各ガラス粉末をマクロ型DTA装置により測定したピーク温度である。測定は、空気中で行い、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とした。
- [0084] 次に、ガラス粉末と無機顔料粉末を表中に記載の割合（合計 $100\text{質量}\%$ ）で混合し、複合粉末を得た。各複合粉末について、熱膨張係数を測定した。なお、表中の「Cr-Cu-Mn」は、Cr-Cu-Mn系複合酸化物（平均粒径 D_{50} が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒径 D_{max} が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ ）であり、「Cr-Fe-Mn」は、Cr-Fe-Mn系複合酸化物（平均粒子径 D_{50} が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 D_{max} が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ ）である。
- [0085] 複合粉末の熱膨張係数は、各複合粉末を 580°C 20分間保持焼成で、緻

密に焼結させた後、所定形状に加工したものを測定試料とし、押棒式TMA装置により30～300℃の温度範囲で測定した値である。

[0086] 更に、得られた複合粉末とビークルを混合後、3本ロールミルで均一に混練し、複合粉末ペーストを得た。なお、ビークルとして、エチルセルロースを α -テルピネオールに溶解させたものを用い、質量比複合粉末／ビークルを2～3に調整した。

[0087] 続いて、複合粉末ペーストを10cm角のソーダライムガラス板（日本板硝子株式会社製：板厚2.8mm）の片面全体にスクリーン印刷した後、120℃で20分間乾燥した上で、580℃の電気炉に投入して、10分間焼成し、室温まで自然冷却することにより、厚み10 μ mの着色層付きガラス板を得た。

[0088] 以下のようにして、耐酸性を評価した。着色層付きガラス基板を80℃、0.1規定の硫酸（0.05mol/l）に8時間浸漬した後、着色層の脱落がなく、ソーダライムガラス板側から観察した時に変色が認められず、且つ浸漬前後でL*値の変化が+2以内であった場合を「○」、着色層の脱落があるか、或いは着色層の脱落がなく、ソーダライムガラス板側から観察した時に変色が認められないものの、浸漬前後でL*値の変化が+2超であった場合を「×」として、評価した。なお、L*値は、ミノルタカメラ株式会社製CR-200で測定したものである。

[0089] 表1から明らかなように、試料No. 1～9は、耐酸性が良好であった。一方、試料No. 10は、耐酸性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス粉末 55～95質量%、無機顔料粉末 5～45質量%、耐火性フィラー粉末 0～20質量%を含有する複合粉末であって、
ガラス粉末が、ガラス組成として、モル%で、 SiO_2 45～62%、 B_2O_3 0～10%、 Al_2O_3 0～9%、 ZnO 12～32%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 12～28%、 BaO 0～10%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 0～15%を含有することを特徴とする複合粉末。
- [請求項2] ガラス粉末中の $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ の含有量が0.1～10%であることを特徴とする請求項1に記載の複合粉末。
- [請求項3] ガラス粉末中のモル比 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ が5～15であることを特徴とする請求項1又は2に記載の複合粉末。
- [請求項4] ガラス粉末中のモル比 $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ が1～6であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の複合粉末。
- [請求項5] ガラス粉末中の BaO の含有量が0.1～5%であることを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の複合粉末。
- [請求項6] ガラス粉末中の SiO_2+ZnO の含有量が65%以上であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の複合粉末。
- [請求項7] ガラス粉末中の Li_2O の含有量が5～20%であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の複合粉末。
- [請求項8] ガラス粉末中に、実質的に PbO 、 Bi_2O_3 を含まないことを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の複合粉末。
- [請求項9] 無機顔料粉末がCr系複合酸化物であることを特徴とする請求項1～8の何れか1項に記載の複合粉末。
- [請求項10] ガラス粉末 55～85質量%、無機顔料粉末 15～45質量%、耐火性フィラー粉末 0～10質量%を含有することを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の複合粉末。
- [請求項11] 複合粉末とビークルを含む複合粉末ペーストであって、複合粉末が

請求項 1 ～ 1 0 の何れか 1 項に記載の複合粉末であることを特徴とする複合粉末ペースト。

[請求項 12] 着色層を有する着色層付きガラス板であって、
着色層が複合粉末の焼結体であり、且つ複合粉末が請求項 1 ～ 1 0 の何れか 1 項に記載の複合粉末であることを特徴とする着色層付きガラス板。

[請求項 13] ガラス板がソーダライムガラス板であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の着色層付きガラス板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C8/14(2006.01)i, C03C8/16(2006.01)i, C03C17/04(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)

C03C1/00-14/00, C03C17/00-17/44

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 Y	JP 2002-179435 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 June 2002 (26.06.2002), claims; paragraphs [0004], [0010], [0013], [0029], [0030]; table 1 (Family: none)	1-4, 6-13 5
Y	JP 9-67139 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 11 March 1997 (11.03.1997), claims; paragraphs [0007], [0018], [0023]; tables 1, 2 (Family: none)	5
A	JP 9-255359 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 September 1997 (30.09.1997), claims; paragraphs [0001] to [0009] (Family: none)	1-13

☒ 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
29 January 2015 (29.01.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/050584

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 2009-78955 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims; paragraphs [0018], [0019] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C8/14(2006.01)i, C03C8/16(2006.01)i, C03C17/04(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（I P C））

Int.Cl. C03C1/00-14/00, C03C17/00-17/44

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

I N T E R G L A D

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
X Y	JP 2002-179435 A（旭硝子株式会社）2002.06.26, 特許請求の範囲、 【0004】、【0010】、【0013】、【0029】、【0030】、 【表1】（ファミリーなし）	1-4, 6-13 5
Y	JP 9-67139 A（日本板硝子株式会社）1997.03.11, 特許請求の範囲、 【0007】、【0018】、【0023】、表1、表2（ファミリーなし）	5

☒ 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

2 9 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

武重 竜男

4 T

9 7 2 8

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 請求項の番号
A	JP 9-255359 A (旭硝子株式会社) 1997. 09. 30, 特許請求の範囲、【0001】－【0009】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-78955 A (奥野製薬工業株式会社) 2009. 04. 16, 特許請求の範囲、【0018】、【0019】 (ファミリーなし)	1-13