

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 11 月 29 日 (29.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/135752 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 21/00 (2006.01)

C03C 3/095 (2006.01)

LTD.) [JP/JP]; 〒1038373 東京都中央区日本橋馬喰町
2-1-3 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/317244

(22) 国際出願日:

2006 年 8 月 31 日 (31.08.2006)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2006-140658

2006 年 5 月 19 日 (19.05.2006)

JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋
佐々木ガラス株式会社 (TOYO-SASAKI GLASS CO.,

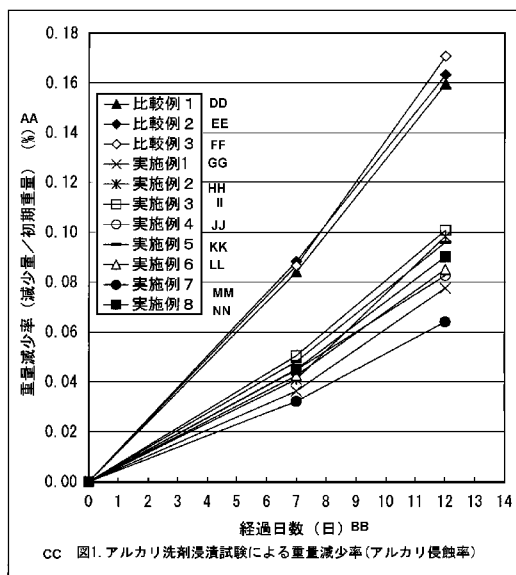
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴田憲章 (SHI-
BATA, Noriaki) [JP/JP]; 〒2760046 千葉県八千代市大
和田新田 5 5 9 東洋佐々木ガラス株式会社千葉工場
内 Chiba (JP). 豊田洋一 (TOYODA, Hirokazu) [JP/JP];
〒2760046 千葉県八千代市大和田新田 5 5 9 東洋
佐々木ガラス株式会社千葉工場内 Chiba (JP).(74) 代理人: 神戸真, 外 (KAMBE, Makoto et al.); 〒
1600003 東京都新宿区本塩町 7 番地 田中ビル第二
別館 2 階 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: CRYSTAL GLASS ARTICLE

(54) 発明の名称: クリスタルガラス物品



AA WT. REDUCTION RATIO (REDUCTION AMT./INITIAL WT.) (%)

BB ELAPSED PERIOD (days)

CC Fig. 1 WT. REDUCTION RATIO (ALKALI EROSION RATIO) IN ALKALI DETERGENT
IMMERSION TEST

DD COMP. EX. 1

EE COMP. EX. 2

FF COMP. EX. 3

GG EXAMPLE 1

HH EXAMPLE 2

II EXAMPLE 3

JJ EXAMPLE 4

KK EXAMPLE 5

LL EXAMPLE 6

MM EXAMPLE 7

NN EXAMPLE 8

(57) Abstract: [PROBLEMS] To develop a crystal glass article that contains neither lead nor barium, being not inferior in quality to lead crystal, and that excels in alkali resistance, ensuring easy chemical reinforcement. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A crystal glass article that being not inferior in quality to lead crystal, excels in alkali resistance and ensures easy chemical reinforcement can be obtained by the following glass composition: SiO₂ 62 wt.% or higher but 65 wt.% or below, Al₂O₃ 2 wt.% or higher but 3.2 wt.% or below, Na₂O 10 wt.% or higher but 12 wt.% or below, K₂O 8 wt.% or higher but less than 10.0 wt.%, CaO 3 wt.% or higher but 4.2 wt.% or below, SrO 2 wt.% or higher but 3.2 wt.% or below, ZnO 6 wt.% or higher but 7.2 wt.% or below, TiO₂ 2.2 wt.% or higher but 3 wt.% or below, Sb₂O₃ 0 wt.% or higher but 0.4 wt.% or below, and SnO₂+Y₂O₃+La₂O₃+ZrO₂ 0 wt.% or higher but 1.2 wt.% or below.

(57) 要約: 【課題】鉛とバリウムを含まず、品質的に鉛クリスタルに劣らず、耐アルカリ性に優れ、化学強化が容易なクリスタルガラス物品を開発する。

【解決手段】ガラス組成を以下の通りとすることで、品質的に鉛クリスタルに劣らず、耐アルカリ性に優れ、化学強化が容易なクリスタルガラス物品を得られる。
SiO₂ 62 wt %以上、65 wt %以下
Al₂O₃ 2 wt %以上、3.2 wt %以下
Na₂O 10 wt %以上、12 wt %以下
K₂O 8 wt %以上、10.0 wt %未満
CaO 3 wt %以上、4.2 wt %以下
SrO 2 wt %以上、3.2 wt %以下
ZnO 6 wt %以上、7.2 wt %以下
TiO₂ 2.2 wt %以上、3 wt %以下
Sb₂O₃ 0 wt %以上、0.4 wt %以下

SnO₂+Y₂O₃+La₂O₃+ZrO₂ 0 wt %以上、1.2 wt %以下



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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).

規則4.17に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

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。

明 細 書

クリスタルガラス物品

技術分野

- [0001] 本発明は、高級食器、花瓶、灰皿、装飾照明、置物その他の装飾品などのクリスタルガラス物品に関する。

背景技術

- [0002] クリスタルガラスは、高い透明度と輝き、適度な重量感、美しい音響、成形と加工のし易さなどの特徴から高級食器や工芸品として使われてきた。

クリスタルガラスとして品質表示するためには、酸化物組成中にZnO、BaO、PbO、 K_2O が単独または合計で10wt%以上含有され、屈折率 $n_d \geq 1.520$ 、密度 $\geq 2.45 \text{ g/cm}^3$ であることが条件とされる(EC指令)。

- [0003] 伝統的なクリスタルガラスは、ケイ酸(SiO_2)塩ガラスをベースに鉛(PbO)を8～30wt%含むことによってこれらの特徴を具現化しているが、鉛を含むクリスタルガラスには下記の問題点がある。

- [0004] 鉛を含むクリスタルガラスにおける第一の問題点は鉛の毒性である。

ガラス食器としての一般的な使用によって、鉛の溶出が有害レベルに達することはないが、生産工程において鉛を含むクリスタルガラスの研磨を行えば排水を無害化処理するための設備投資と管理コストが必要である。

産業界においては環境負荷を下げるために各種材料の無鉛化の動きが活発化しており、クリスタルガラスについても同様な状況にある。

- [0005] 鉛を含むクリスタルガラスにおける第二の問題点は耐アルカリ性が弱く、アルカリ洗剤を用いた食器洗浄機による洗浄によって白濁することある。

耐アルカリ性のある代替クリスタルガラス組成が望まれている。

- [0006] 鉛を含むクリスタルガラスにおける第三の問題点は実用強度が弱いことである。

高級クリスタル食器には薄肉製品(口部肉厚1.2mm未満)が多いが、薄肉部を急冷して物理強化の効果を直接的に得ることは内部引張り応力の露出を招くため困難であり、薄肉品の物理強化の公知例(下記特許文献1:特開平2-208239)では一旦

厚肉品を物理強化した後酸磨きして薄肉とする高コストの工程を必要とするので利用されていない。

また鉛を含むクリスタルガラスはビッカース硬度が低い(500hv程度)ため、耐傷性が弱く使用によるブツケ傷が審美性を損う欠点がある。

そこで、鉛を含むクリスタルガラス組成において、薄肉品の実用強度を改善するため、 K_2O と Na_2O が混在するガラス表層のナトリウムイオンをカリウムイオンに経済的に好ましい短時間(カリウム水溶液による表面塗布後トンネル炉で熱処理を行う一般的な化学強化工程(以下「水溶液法」という。))においては90分未満)で交換して化学強化の効果を得ることが検討されるが、ガラス中に鉛イオンが存在するとアルカリイオンの交換を妨害することが知られる。

鉛を含むクリスタルガラスをイオン交換して化学強化の効果を得た公知例としては下記特許文献2(特開平7-89748)があるが、鉛イオンの妨害作用に起因して得られる表面圧縮応力値が低い($150\text{kg}/\text{cm}^2$)ため実用効果は耐熱温度差の向上に限定されていた。

[0007] 水溶液法による化学強化法では、壇や食器用ソーダ石灰ガラスにおいても応力値 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 超・厚さ $20\mu\text{m}$ 超の圧縮応力層を得ることは困難であり、厚さは 12μ 以下であった。鉛を含むクリスタルガラスは、ソーダ石灰ガラスよりも更に化学強化が困難であることが知られている。

使用に伴う傷の深さは $20\mu\text{m}$ 程度のものが多いため、傷が圧縮応力層を超えて発生・分布することにより、水溶液法によって製造された化学強化品は使用に伴う強度劣化が大きいことが避けられない欠点があった。化学強化によってガラス表面に深くて大きな圧縮応力層を得るにはガラスをカリウム溶融塩に浸漬して長時間熱処理する方法(以下「溶融塩法」という。)が知られるが、コスト面での制約が大きいので時計のカバーガラスや光学ガラスなどに限定的に実用されてきた。

[0008] 公知の無鉛クリスタルガラス組成例において、ケイ酸塩ガラスをベースに主にバリウム(BaO)で鉛(PbO)を代替したものがある。

下記特許文献3(特許第2906104号)には BaO を10~15wt%、下記特許文献4(特許第2588468号)には BaO を8~12wt%含有するガラス組成の記載がある。

しかしながら、バリウムは水に溶けると有毒である。

ガラス食器としての一般的な使用によって、バリウムの溶出が有害レベルに達することはないが、バリウムがガラス組成に含まれない方が環境に配慮した生産が容易になる。

なお、バリウムを鉛代替主成分とするクリスタルガラス組成では化学強化例は知られていない。

- [0009] 公知の無鉛クリスタルガラス組成例において、ケイ酸塩ガラスをベースに主に亜鉛 (ZnO) で鉛 (PbO) を代替したものがある。

下記特許文献5 (特表平10-510793号) にはZnOを16~30wt%、下記特許文献6 (特表2002-522346号) にはZnOを15~30wt%含有するガラス組成の記載がある。

しかしながら、ZnOを10wt%超含有させても耐化学性への寄与は小さく、価格的負担が大きい。

なお、亜鉛を鉛代替主成分とするクリスタルガラス組成では化学強化例は知られていない。

- [0010] 公知の無鉛クリスタルガラス組成例において、ケイ酸塩ガラスをベースに主にカリウム (K_2O) で鉛 (PbO) を代替したものがある。

下記特許文献7 (特許第3236403号) には、 K_2O を10~15wt%含有するガラス組成の記載がある。

カリウムを鉛代替主成分とするクリスタルガラス組成では化学強化例は知られていないが、本発明者は、水溶液法による化学強化によって十分な化学強化の効果を得るには、 K_2O 単独の含有量が10wt%未満、 Na_2O 単独の含有量が10wt%以上である必要があることを見出したので、この公知ガラス組成は水溶液法による化学強化には適さないという問題がある。

- [0011] 公知の無鉛クリスタルガラス組成例において、ケイ酸塩ガラスをベースにカリウム (K_2O) + 亜鉛 (ZnO) で鉛 (PbO) を代替したものがある。

下記特許文献7 (特許第3236403号) には、 $K_2O + ZnO$ を10wt%超含有するガラス組成の記載がある。

しかしながら、クリスタルに必要な密度と屈折率を達成するために非常に高価なニオブ(Nb_2O_3)を必要とするが、水溶液法による化学強化によって十分な化学強化の効果を得るには、ニオブは妨害イオンであることを本発明者らは見出した。

下記特許文献8(米国特許第4036623号)には、 K_2O を5～10wt%、 ZnO を2～8wt%含有する光学ガラス組成の記載がある。

しかしながら、 CaO を多量(7～15wt%)に含有する組成に起因して、食器や装飾品に必要な高温での成形性に欠け、また、化学強化の効果を得るためのイオン交換には熔融塩法によって2時間から4時間を必要とするとの記載がある。

下記特許文献9(特開2001-80933号)には、 K_2O を0.08～11wt%、 ZnO を0.01～11wt%含有するガラス組成の記載がある。

しかしながら、ガラス中の水分増大が条件とされ、 H_2O を0.025～0.07wt%含有せしめるための特殊な原料と熔融方法を採用するための新たな工程管理が必要になる。

また、市販のヨーロッパ製クリスタルガラスには K_2O を8～9wt%、 ZnO を2～3wt%含有するものがある。

しかしながら、 Na_2O 含有量が10wt%未満であり、かつ、イオン交換を妨害する CaO 含有量が5wt%超のため、本発明者はこの公知ガラス組成は水溶液法による化学強化によって十分な化学強化の効果を得るには適さないことを見出した。

[0012] 公知の無鉛クリスタルガラス組成例において、ホウケイ酸($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$)塩ガラスをベース主にカリウム(K_2O)で鉛(PbO)を代替したものがある。

下記特許文献10(特表平8-506313号)には B_2O_3 を10～30wt%含有、 K_2O を10～25wt%含有するガラス組成の記載がある。

しかしながら、ホウケイ酸塩ガラスは耐火物の侵食、成形の難しさ、価格面においてケイ酸塩ガラスより不利である。

なお、カリウムを鉛代替成分とするホウケイ酸($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$)塩ガラスベースのクリスタルガラス組成では化学強化例は知られていない。

特許文献1: 特開平2-208239号公報

特許文献2: 特開平7-89748号公報

特許文献3:特許第2906104号公報

特許文献4:特許第2588468号公報

特許文献5:特表平10-510793号公報

特許文献6:特表2002-522346号公報

特許文献7:特許第3236403号公報

特許文献8:米国特許第4036623号公報

特許文献9:特開2001-80933号公報

特許文献10:特表平8-506313号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 第一の課題は鉛とバリウムを含まないことによる環境負荷の小さな無鉛クリスタルガラス組成の提供であって、鉛を含むクリスタルガラスと同等に高級食器や工芸品として成形・加工し易く、高い透明度と輝き、適度な重量感、美しい音響の特徴を有し、かつ、ガラスの酸化物組成、屈折率、密度において定められた法的クリスタルガラスとしての条件を安価な原料構成から可能にすることである。

第二の課題は鉛を含むクリスタルガラスよりも耐アルカリ性に優れる無鉛クリスタルガラス組成の提供であって、食器として製品化された場合に食器洗浄機によるアルカリ洗浄を可能にすることである。

第三の課題は表層のナトリウムイオンをカリウムイオンに交換することによる化学強化が容易な無鉛クリスタルガラス組成の提供であって、鉛を含むクリスタルガラス組成や従来の無鉛クリスタルガラス組成では実現できなかった耐傷性に優れ、破損強度が高く、かつ使用による劣化の少ない化学強化薄肉製品を可能にすることである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、上記の課題を実質的にPbO及びBaOを含まない下記の酸化物組成からなるクリスタルガラス組成で解決するものである。

すなわち本発明は、実質的に酸化鉛PbO及び酸化バリウムBaOを含まない下記のガラス組成(酸化物基準の重量%)から構成され、屈折率 $n_d \geq 1.53$ 、密度 $\geq 2.6 \text{ g/cm}^3$ であるガラスを成形してなることを特徴とするクリスタルガラス物品である。

SiO_2	62wt%以上、65wt%以下
Al_2O_3	2wt%以上、3.2wt%以下
Na_2O	10wt%以上、12wt%以下
K_2O	8wt%以上、10.0wt%未満
CaO	3wt%以上、4.2wt%以下
SrO	2wt%以上、3.2wt%以下
ZnO	6wt%以上、7.2wt%以下
TiO_2	2.2wt%以上、3wt%以下
Sb_2O_3	0wt%以上、0.4wt%以下
$\text{SnO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	0wt%以上、1.2wt%以下

- [0015] また本発明は、前記のクリスタルガラス物品において、ガラスの表層のナトリウムイオンをカリウムイオンに交換させる熱処理を行い、応力値 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 超、厚さ $20\mu\text{m}$ 超の化学強化圧縮応力層を付与したことを特徴とするクリスタルガラス物品である。
- [0016] 本発明において、実質的に PbO 及び BaO を含まないとは、不純物(原料・カレットなど)から意図せずに混入してしまう PbO 及び BaO は許容することを意味する。不純物として混入する量は多くても PbO が0.1wt%、 BaO が0.1wt%程度である。しかし、原料・カレットなどを充分選別し、 PbO 及び BaO がなるべく混入しないように配慮することが望ましい。
- [0017] 本発明においてはガラス組成酸化物として、 PbO および BaO に代わり、 ZnO 、 SrO および TiO_2 を使用する。
 TiO_2 でガラスの屈折率と分散を大きくし、 ZnO と SrO でガラスの密度を大きくする。これらの3成分は目標ガラスの屈折率、密度と音響効果を得るのに特に好ましい影響があるが、その他の課題解決を含め、ガラス組成酸化物の構成割合が重要であり、各酸化物の寄与について下記する。
- [0018] SiO_2 は62wt%未満ではガラスの化学的耐久性が劣り、65wt%超では熔融温度を上げる必要が生じ、またガラスの密度が低下する。本発明において SiO_2 の適量は62wt%以上、65wt%以下であることを見出した。
- [0019] Al_2O_3 は2wt%未満ではガラスの化学的耐久性および化学強化のためのイオン交換

性が劣り、3. 2wt%超では溶融温度を上げる必要が生じる。本発明において Al_2O_3 の適量は2wt%以上、3. 2wt%以下であることを見出した。

[0020] Na_2O は溶融温度を下げ、かつクリスタル食器や装飾品の成形性を確保するために10wt%以上必要である。

しかし、 Na_2O 含有量に比例して人工成形で使用するルツボ侵食が激しくなり、またガラスの耐風化性が悪くなる。

本発明においては、 K_2O 共存下、ルツボ侵食を抑え、ガラスの耐風化性を確保しつつ、化学強化のためのイオン交換性が短時間で可能な Na_2O の適量は10wt%以上、12wt%以下であることを見出した。

[0021] 本発明においては、 K_2O はクリスタルガラスとして品質表示するために、 ZnO とともに必須になる酸化物成分である。

K_2O は溶融温度を下げ、かつ、ガラスに光沢を与える。

しかし、10wt%以上ではガラスに石が含まれることがあり、また、化学強化の効果が上がらない。

本発明では K_2O の適量は8wt%以上、10wt%未満であることを見出した。

[0022] CaO は高温でガラスの粘度を下げ、溶融し易くする効果があるが、作業温度域での固化速度を大きくするため過剰では成形が困難になる。

本発明では CaO の適量は3wt%以上、4. 2wt%以下であることを見出した。

[0023] SrO は高温でガラスの粘度を下げ、溶融し易くする効果があり、アルカリ土類酸化物の中では屈折率を大きくする。しかし熱膨張係数も大きくなるので過剰ではガラスの耐熱性に難がある。

本発明では SrO の適量は2wt%以上、3. 2wt%以下であることを見出した。

[0024] 本発明においては、 ZnO はクリスタルガラスとして品質表示するために、 K_2O とともに必須になる酸化物成分である。

ZnO はガラス中の2価金属イオン酸化物としては比較的、熱膨張係数を上げずに化学的耐久性を向上させ、密度を大きくする。またガラスの作業温度域での固化速度を大きくしない等の特性があり、本発明では重要な機能を有する。

しかし過剰の場合はガラスの液相温度を上昇させるから溶融しにくくなり、また、ガラ

スの硬度を増すので研削などの加工性に難がある。

本発明ではZnOの適量は6wt%以上、7.2wt%以下であることを見出した。

- [0025] TiO_2 は屈折率を大きくするが、過剰ではガラスを黄変させる。また、作業温度域での固化速度を大きくするため過剰では成形が困難になる。

本発明では TiO_2 の適量は2.2wt%以上、3wt%以下であることを見出した。

- [0026] Sb_2O_3 はガラスの溶融において清澄作用があることが公知であり、必要に応じて0wt%以上、0.4wt%以下使用することができる。なお、クリスタルガラスに着色が望まれる場合には、遷移金属酸化物、希土類金属酸化物、金属コロイドなど従来のガラス着色剤を通常の量でガラス中に含ませることができる。

- [0027] SnO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 ZrO_2 はガラスの密度と屈折率を高める。

これらの酸化物を単独または合計で1.2wt%以下含有させても溶融性が維持できる。

本発明においては、 $\text{SnO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ の適量は0wt%以上、1.2wt%以下である。

- [0028] 本発明においては、酸化物組成中に $\text{ZnO} + \text{K}_2\text{O}$ が合計で14wt%以上含有され、屈折率 $n_d \geq 1.53$ 、密度 $\geq 2.6\text{g}/\text{cm}^3$ の特徴を有するので、法的クリスタルガラスとしての条件を満足する。

クリスタルガラスの輝き、適度な重量感、美しい音響もこれらの物性値から実現される。

高い透明感は鉄分などの不純物含有量が少ない原料を選択することで実現可能である。

- [0029] 人工成形に一般的な坩堝熔融を行う場合は、ガラスの酸化物組成で決まる高温粘性 $\text{LOG } \eta = 2$ が1430°C以下にすることにより、泡を脱け易くできる。

また、酸化物組成で決まる粘性の温度依存性から定義されるクーリングタイムが110～115秒の範囲にすることにより、人工成形にも機械成形にも適する作業温度域を得ることができる。

これらの条件を満足するガラス組成は一般に耐アルカリ性や耐風化性に劣る傾向になるが、本発明においては、ガラス構成酸化物と構成比の選択によって、溶融性・成

形性・耐アルカリ性に優れる組成を見出した結果、食器洗浄機によるアルカリ洗浄ができるクリスタル食器を実現できる。

- [0030] ガラス表層のナトリウムイオンをカリウムイオンに交換させる熱処理を行ない、化学強化圧縮応力層の応力値 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 超、厚さ $20\mu\text{m}$ 超を付与して耐傷性を高め、かつ高い物理強度の劣化を少なくできる。

本発明において、ガラスの酸化物組成の選択により、カリウム水溶液による表面塗布後トンネル炉で軟化温度未満で熱処理を行う一般的な化学強化工程を採用しても、応力値と厚さを満足する化学強化圧縮応力層を得られることを見出した。

このような化学強化処理は、物品の表面全体に行うこともできるし、表面の一部（例えばガラス食器の外周面のみ）に行うこともできる。

- [0031] 本発明において、ガラス中に着色剤などの添加物成分を配合させることができる。また、物品の成形は人工成形、機械成形を問わない。

発明の効果

- [0032] 本発明のクリスタルガラス物品は、ガラス組成中に実質的に PbO および BaO を含まないので、安全かつ環境負荷が少なく、従来のクリスタルに劣らない高い透明度と輝き、適度な重量感、美しい音響、成形と加工のし易さを有している。また、水溶液法によって容易に化学強化を行うことができ、しかも応力値 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 超、厚さ $20\mu\text{m}$ 超の化学強化圧縮応力層を付与できるので、耐傷性が高く、高い物理強度の劣化が少ない。さらに、耐アルカリ性に優れるので、洗剤洗浄を繰り返しても高い透明度と輝きが維持される。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]実施例及び比較例のアルカリ洗剤浸漬試験による重量減少率の説明図である。

[図2]実施例及び比較例のビッカース硬度の説明図である。

[図3]実施例及び比較例の脆性評価の説明図である。

[図4]ガラスの密度と残響時間の関係の説明図である。

[図5]マイクロビッカース硬度計を用いたクラック初発荷重の説明図である。

符号の説明

- [0034] 1 ガラス試料
 2 圧子
 3 圧痕
 4 クラック

実施例

- [0035] 表1は、ガラスの酸化物基準の重量％で表した本発明の実施例組成と比較例組成を示す。

原料を白金るつぼに入れ、電気炉を用いて1400～1450℃で2～3時間溶融した後、溶融ガラスをステンレス製の金型に流し出し、徐冷温度に保持した電気炉に入れて室温まで冷却して、各測定用のガラスサンプルを得た。

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
SiO ₂	63.80	64.20	62.00	63.20	62.20	62.90	63.20	65.00	57.00	65.70	68.60	62.00	70.10	75.60	69.60	63.20
Na ₂ O	10.80	10.00	10.00	10.80	12.00	10.30	10.80	10.90	5.80	9.40	14.10	10.00	8.50	7.30	8.40	10.80
K ₂ O	8.70	8.00	10.00	8.70	8.00	9.00	8.70	8.00	7.20	8.10	5.20	8.30	9.50	10.40	8.20	8.70
Al ₂ O ₃	2.00	2.50	3.20	2.00	3.00	2.40	2.00	2.00	0.80	1.10	1.50	2.00	1.97	0.10	1.40	2.00
CaO	3.00	4.20	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.30	6.20	4.30	3.00	5.23	5.50	5.40	5.00
ZnO	6.00	6.00	6.50	6.00	6.40	6.00	7.20	6.50				6.00	2.50		2.30	7.20
SrO	2.00	2.00	2.40	2.00	2.00	3.20	2.00	2.00	25.30	8.10	3.80					
PbO																
BaO																
MgO															4.00	
TiO ₂	2.60	2.20	2.50	2.60	3.00	2.30	2.60	2.20				2.20	1.80			2.60
SnO ₂						0.60										
ZrO ₂	0.60												0.54			
Y ₂ O ₃				1.20												
La ₂ O ₃		0.60														
Nb ₂ O ₅																
Sb ₂ O ₃	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	0.20	0.20	0.40	0.40	0.40	0.50	0.40
屈折率(nD)	1.535	1.534	1.535	1.536	1.533	1.535	1.537	1.530	1.562	1.530	1.517	1.545	1.521	1.502	1.518	1.537
密度(g/cm ³)	2.622	2.605	2.623	2.611	2.617	2.621	2.626	2.605	2.999	2.650	2.540	2.604	2.521	2.439	2.519	2.615
log η=2温度(°C)	1406	1431	1416	1401	1407	1411	1406	1428	1385	1424	1398	1426	1483	1526	1508	1397
log η=3温度(°C)	1143	1166	1149	1143	1141	1148	1139	1158	1106	1134	1112	1158	1220	1260	1226	1137
軟化点(°C)	693	721	710	704	701	709	694	709	643	673	664	711	730	728	672	711
膨張係数(/°C)	108	103	110	109	110	108	108	106	98	111	110	107	99	96	94	108
クーリングタイム(秒)	114	110	111	113	114	112	112	114	127	119	119	113	114	120	107	111
アルカリ溶出量(mg)	0.66	0.46	0.70	0.65	0.79	0.65	0.64	0.67	0.29	0.98	1.60	0.45				0.58
アルカリ浸蝕率(%)	0.08	0.10	0.10	0.08	0.09	0.09	0.06	0.09	0.16	0.16	0.17	0.09				0.10
ビッカース硬度(Hv)	558	541	555	564	567	568	571	566	494	512	515	562				560
応力値(kg/cm ²)			1389				1805	1181	278	416		625	1111	694	1181	903
応力深さ(μm)			20.5				20.5	20.5	2.1	6.2		12	16.4	8.2	12.3	12.3

酸化物組成 (wt %)

物理特性値

化学強化

[0036] 実施例及び比較例について、高温粘性測定 ($\text{LOG } \eta = 2 (^{\circ}\text{C})$ 及び $\text{LOG } \eta = 3 (^{\circ}\text{C})$) を行い、熔融性の評価を行った。一般的な坩堝熔融を行う場合は、 $\text{LOG } \eta = 2 (^{\circ}\text{C})$ が 1430°C 以下が好ましく、これを超えると泡が脱けにくい。表1に示すように、各実施例のガラスは比較例1及び2 (一般的な坩堝熔融の鉛クリスタルガラス) と殆ど遜色ない熔融性を有していることが確認された。市販されている無鉛クリスタルガラス (比較例5、6及び7) は $\text{LOG } \eta = 2 (^{\circ}\text{C})$ が高く坩堝熔融には適さない。

[0037] 実施例及び比較例について、耐アルカリ性の評価を行うため、 $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 5\text{mm}$ 形状のガラスサンプルをアルカリ洗剤液 (アデカウオッシュメイトEP) 0.2% 液 ($\text{PH} = 10.5$) 100ML 中に $65^{\circ}\text{C} \times 24$ 時間浸漬し、サンプルを取り出して水洗乾燥後重量減を測定することを1サイクル (1日) とし、12サイクル (12日) 繰り返した。この結果を図1及び表2に示す。また、12サイクル後のアルカリ浸食率 (重量減少率) を表1に示す。実施例は比較例1及び比較例2 (鉛を含むクリスタルガラス) よりも耐アルカリ性に優れており (アルカリ浸食率が $1/2 \sim 2/3$ 程度)、また比較例1及び比較例2の試験後試料には白濁が見られたが実施例には見られなかった。このことからアルカリ洗剤を用いた食器洗浄機の使用によるガラスの白化のおそれがないことが確認された。

[表2]

アルカリ洗剤浸漬試験による重量減少率 (アルカリ浸蝕率)

経過 日数	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
7日	0.08%	0.09%	0.09%	0.04%	0.04%	0.05%	0.05%	0.05%	0.04%	0.03%	0.05%
12日	0.16%	0.16%	0.17%	0.08%	0.10%	0.10%	0.08%	0.09%	0.09%	0.06%	0.09%

[0038] 実施例及び比較例について、硬度の評価を行うため、ガラスサンプルを切断研磨して 40mm 角、厚さ 5mm の試料を作製し、マイクロビッカース硬度計にてビッカース硬度を求めた。

図2に示す様に通常の鉛を含むクリスタルガラス (比較例1、2) のビッカース硬度は $490 \sim 510\text{Hv}$ であるのに対して、実施例7では 570Hv であって、一般的なソーダ石灰ガラスと同等であり、更に化学強化によって5%程度高くなる。

このことから、実施例ガラスは鉛を含むクリスタルガラスよりも傷がつきにくいことが明らかである。

[0039] 実施例及び比較例について、脆性の評価を行うため、ガラスサンプルを切断研磨して40mm角で厚さ5mmの試料を作製し、マイクロビッカーズ硬度計を用いたクラック初発荷重の測定を行った。

クラック初発荷重とは、図5(A)に示すように、研磨したガラス試料(1)表面にマイクロビッカーズ硬度試験機の圧子(2)を各サンプルに対して、負荷時間15秒、10g~2000gの任意の押し込み荷重で10回ずつ打ち込み、除荷後30秒後に発生したクラックの本数の平均値を求め、例えば図5(B)に示すように、圧痕(3)の4つの角のいずれか2つの角からクラック(4)が発生したとき(クラック発生率50%のとき)の荷重Wをいう。測定はAkashi製マイクロビッカーズ硬度計を用いて、大気中20℃で行った。図3及び表3に示す様にクラック初発荷重は50g重程度と通常の鉛を含むクリスタルガラス(比較例1、比較例2)や一般的なソーダ石灰ガラスとさほど変わらないが、化学強化を施すことによって400g重と8倍近く高くすることが可能となる。

ガラスの実用においては、表面の微小なクラックが破壊起点になることが知られるため、クラックが発生しにくいことは脆性が小さいことを意味する。

なお、図3及び表3で「クラック発生率」とは、クラックの本数0本を0%、1本を25%、2本を50%、3本を75%、4本を100%として表したものである。

[表3]

押し込み荷重とクラック発生率

押し込み荷重	比較例1	比較例2	ソーダ石灰ガラス	実施例7	化学強化
10g	0%	0%	0%	0%	0%
25g	42.5%	0%	0%	0%	0%
50g	75%	42.5%	27.5%	42.5%	0%
100g	100%	62.5%	85%	100%	0%
200g	100%	100%	100%	100%	0%
300g	100%	100%	100%	100%	30%
500g	100%	100%	100%	100%	75%
1000g	100%	100%	100%	100%	100%

[0040] 実施例及び比較例について、音色の評価を行うため、ガラスサンプルの光学研磨(100×5×3mm)を行い試料とした。測定方法はJIS K 7244-3に準じて行い、試料に曲げ振動を加え、試料の共振周波数を測定し、損失係数およびヤング率を算出する。試料の共振周波数から音の高さを、損失係数から残響時間を評価し音色の評価を行った。

特に打撃音の後に響く音が長く続く事、すなわち残響時間が長いことがクリスタルの美しい音響と認識される為、各種ガラスの残響時間を測定し調べた。

その結果、図4に示すように、ガラス密度と残響時間の関係には相関関係があることが確認された。

ここで残響時間はソーダ石灰ガラスを1として残響時間の長さを相対評価したものであるが、本発明において、美しい音響を得るにはソーダ石灰ガラスの2倍以上の残響時間が望ましく、少なくとも $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の密度を必要とすることを見出した。

[0041] 実施例および比較例について、水溶液法による化学強化の効果の評価を行うため、サンプル表面をカリウム塩水溶液によって濡らした後、 $400^{\circ}\text{C}\sim 460^{\circ}\text{C}$ にて90分のイオン交換を行った。

表1に示すように、実施例では化学強化圧縮応力層の応力値 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 超、厚さ(応力深さ)20 μm 超を付与できており、比較例では両条件をともに満足するものはなかった。

請求の範囲

- [1] 実質的に酸化鉛 PbO 及び酸化バリウム BaO を含まない下記のガラス組成(酸化物基準の重量%)から構成され、屈折率 $n_d \geq 1.53$ 、密度 $\geq 2.6 \text{ g/cm}^3$ であるガラスを成形してなることを特徴とするクリスタルガラス物品。

SiO_2 62wt%以上、65wt%以下

Al_2O_3 2wt%以上、3.2wt%以下

Na_2O 10wt%以上、12wt%以下

K_2O 8wt%以上、10.0wt%未満

CaO 3wt%以上、4.2wt%以下

SrO 2wt%以上、3.2wt%以下

ZnO 6wt%以上、7.2wt%以下

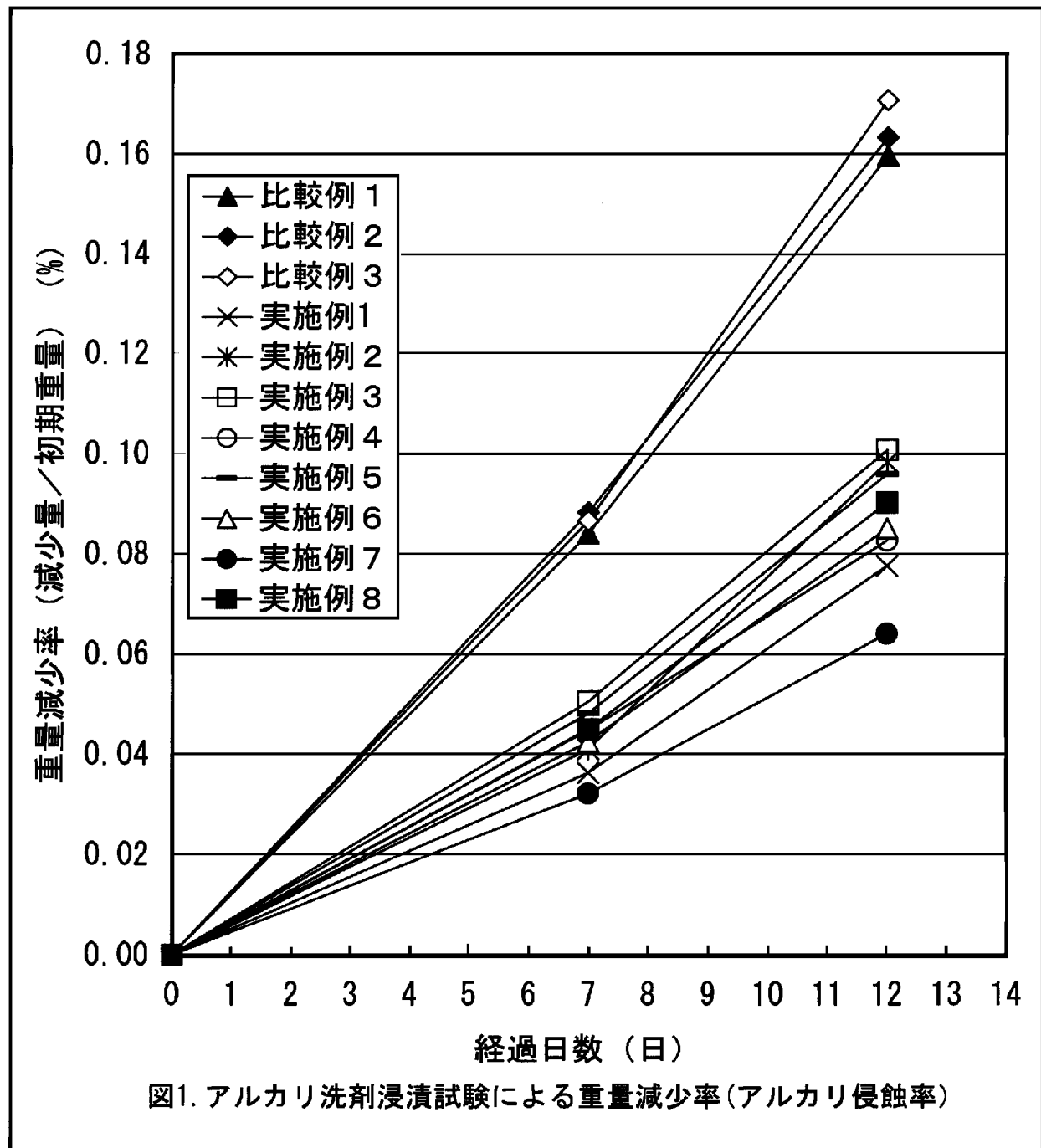
TiO_2 2.2wt%以上、3wt%以下

Sb_2O_3 0wt%以上、0.4wt%以下

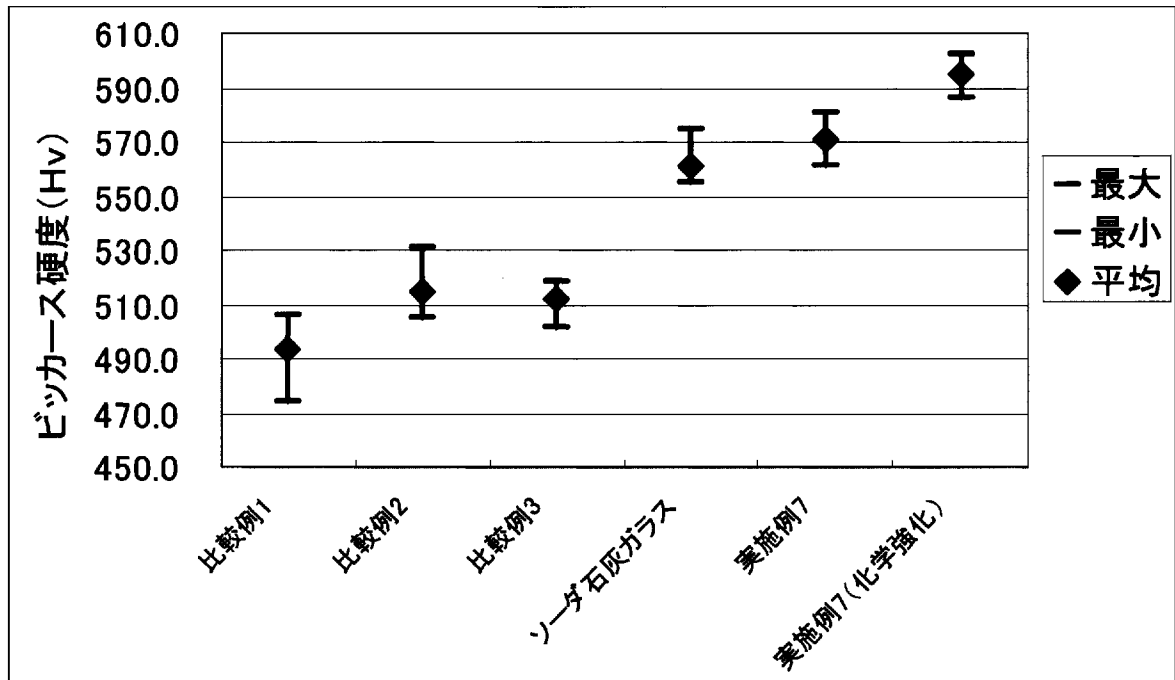
$\text{SnO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 0wt%以上、1.2wt%以下

- [2] 請求項1記載のクリスタルガラス物品において、ガラスの表層のナトリウムイオンをカリウムイオンに交換させる熱処理を行ない、応力値 1000 kg/cm^2 超、厚さ $20 \mu\text{m}$ 超の化学強化圧縮応力層を付与したことを特徴とするクリスタルガラス物品。

[図1]

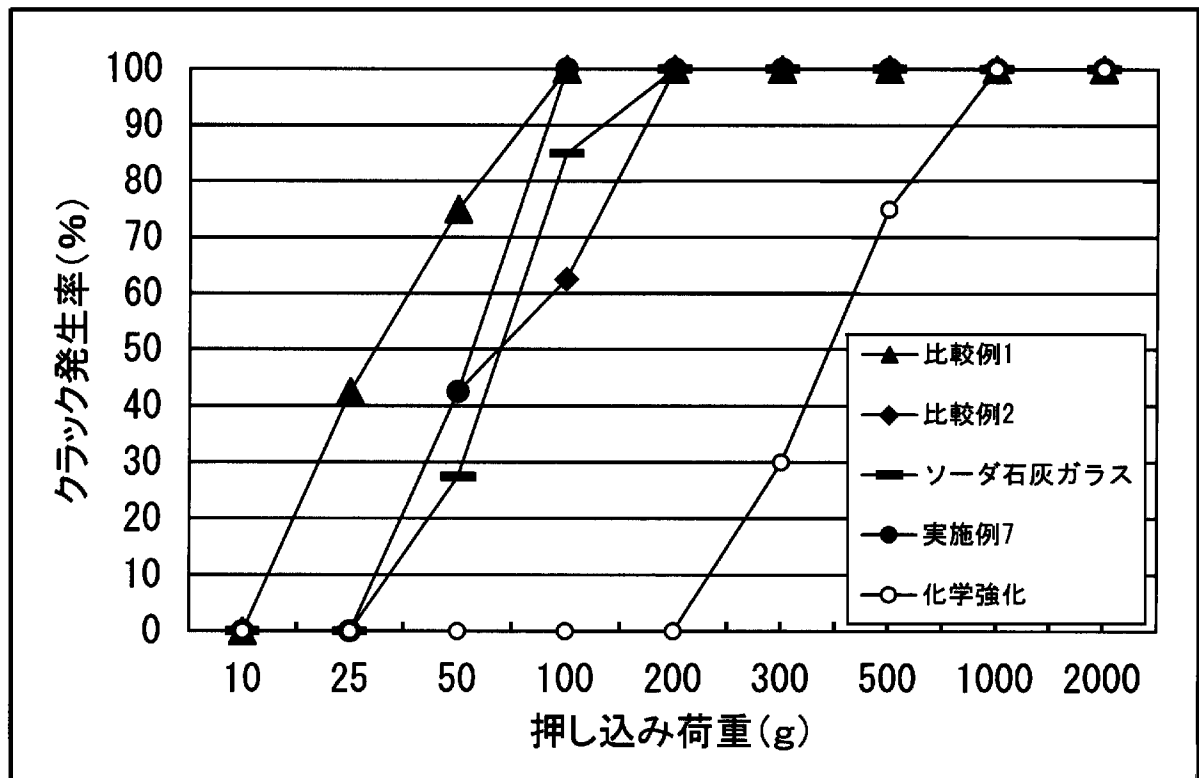


[図2]



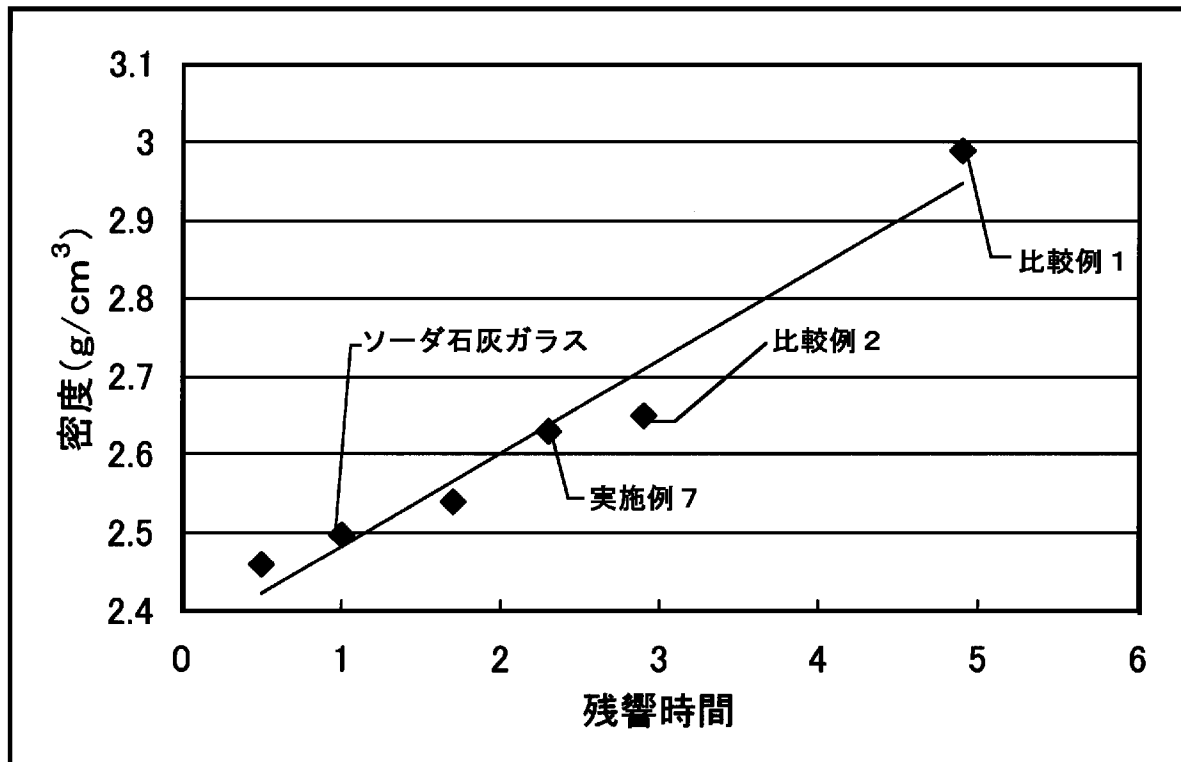
[図3]

押し込み荷重とクラック発生率



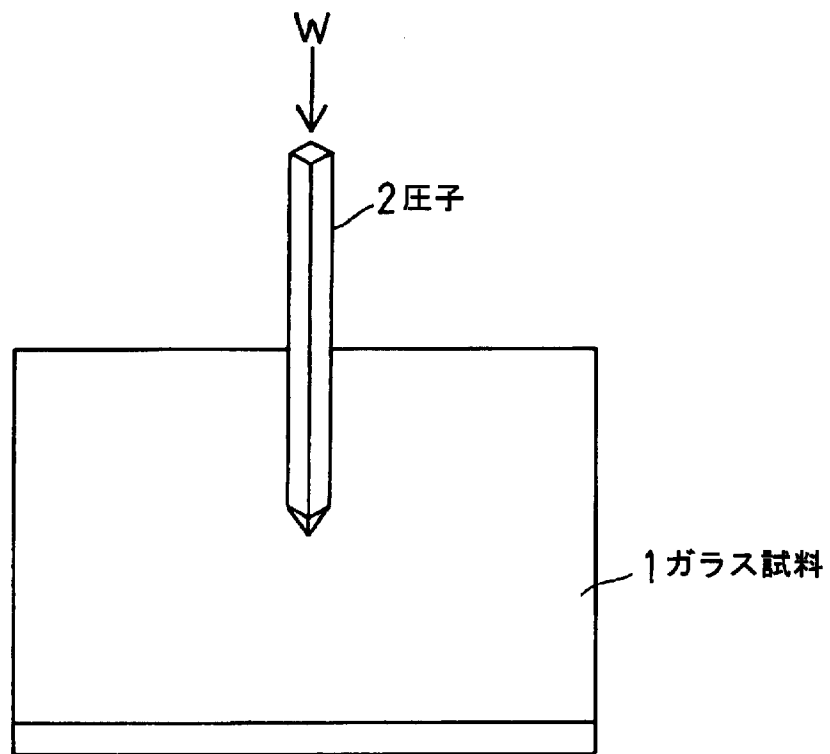
[図4]

ガラス密度と残響時間の関係

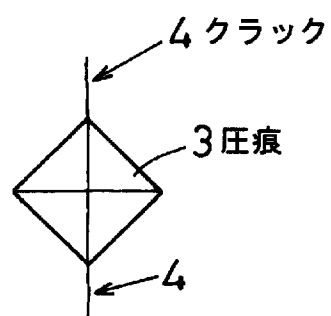


[図5]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/087(2006.01) i, C03C3/095(2006.01) i, C03C21/00(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)

C03C3/087, C03C3/095, C03C21/00

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.
A	JP 6-183774 A (Toyo Glass Co., Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Full text & US 5376597 A & EP 594422 A1 & DE 69311668 A & CN 1086196 A & KR 9610093 B	1, 2
A	JP 6-9241 A (CARL-ZEISS-STIFTUNG), 18 January, 1994 (18.01.94), Full text & US 5434111 A & EP 564802 A2 & DE 4303474 A & AT 143925 A & ES 2092707 A	1, 2

☒ 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
23 October, 2006 (23.10.06)

Date of mailing of the international search report
31 October, 2006 (31.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317244

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 9-328330 A (Toyo Glass Co., Ltd.), 22 December, 1997 (22.12.97), Full text & US 5987678 & EP 893417 A1 & TW 402579 B	1,2
A	JP 2001-80933 A (F.X. Nachtmann Bleikristallwerke GmbH), 27 March, 2001 (27.03.01), Full text & US 639810 B & EP 1074522 A2 & DE 19936699 A	1,2
A	JP 2002-522346 A (Corning Inc.), 23 July, 2002 (23.07.02), Full text & US 6184166 B & EP 1137606 A1 & CN 1312778 A	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C3/087(2006.01)i, C03C3/095(2006.01)i, C03C21/00(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. C03C3/087, C03C3/095, C03C21/00

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	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 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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
A	JP 6-183774 A (東洋ガラス株式会社) 1994.07.05, 全文参照 & US 5376597 A & EP 594422 A1 & DE 69311668 A & CN 1086196 A & KR 9610093 B	1, 2
A	JP 6-9241 A (カールーツァイスースティフツング) 1994.01.18, 全文参照 & US 5434111 A & EP 564802 A2 & DE 4303474 A & AT 143925 A & ES 2092707 A	1, 2

☒ 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 3 . 1 0 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

3 1 . 1 0 . 2 0 0 6

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

増山 淳子

4 T

9 8 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-328330 A (東洋ガラス株式会社) 1997. 12. 22, 全文参照 US 5987678 & EP 893417 A1 & TW 402579 B	1 , 2
A	JP 2001-80933 A (エフ. エックス ナハットマン ブライクリスタルベルケ ゲーエムベーハー) 2001. 03. 27, 全文参照 & US 639810 B & EP 1074522 A2 & DE 19936699 A	1 , 2
A	JP 2002-522346 A (コーニング インコーポレイテッド) 2002. 07. 23, 全文参照 US 6184166 B & EP 1137606 A1 & CN 1312778 A	1 , 2