

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-537441

(P2009-537441A)

(43) 公表日 平成21年10月29日(2009.10.29)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 3 C 10/00	(2006.01)	C O 3 C	10/00	4 G O 6 2
G O 2 B 1/00	(2006.01)	G O 2 B	1/00	
G O 4 B 39/00	(2006.01)	G O 4 B	39/00	K

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2009-511160 (P2009-511160)	(71) 出願人	505005049
(86) (22) 出願日	平成19年5月9日 (2007.5.9)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成20年11月14日 (2008.11.14)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/068531		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(87) 国際公開番号	W02007/136992		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開日	平成19年11月29日 (2007.11.29)		フィス ボックス 33427, スリーエ
(31) 優先権主張番号	60/747, 471		ム センター
(32) 優先日	平成18年5月17日 (2006.5.17)	(74) 代理人	100099759
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	11/521, 842	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成18年9月15日 (2006.9.15)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスセラミック及びその作製方法

(57) 【要約】

高硬度及び高インライン透過率を兼ね備えるガラスセラミック、及びその作製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Al_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第 1 金属酸化物、及び Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第 2 金属酸化物を含むガラスセラミックであって、前記第 1 金属酸化物と第 2 金属酸化物とは互いに異なり、前記ガラスセラミックは理論最大値の少なくとも 50 パーセントのインライン透過率、及び少なくとも 11 GPa の硬度を有する、ガラスセラミック。

10

【請求項 2】

前記ガラスセラミックは、それぞれの寸法が互いに垂直である x、y 及び z 寸法を有し、前記 x 及び y 寸法のそれぞれが少なくとも 5 ミリメートルである、請求項 1 に記載のガラスセラミック。

【請求項 3】

前記 z 寸法は少なくとも 0.5 ミリメートルである、請求項 2 に記載のガラスセラミック。

【請求項 4】

前記ガラスセラミックは、前記ガラスセラミックの全重量に対して、合計で 20 重量パーセント以下の B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及びこれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載のガラスセラミック。

20

【請求項 5】

少なくとも 13 GPa の硬度を有する、請求項 1 に記載のガラスセラミック。

【請求項 6】

前記第 1 金属酸化物は、 Al_2O_3 、 REO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のガラスセラミック。

【請求項 7】

請求項 1 に記載のガラスセラミックを含む物品。

【請求項 8】

ガラス、第 2 ガラスセラミック、結晶性セラミック、金属、及びプラスチックからなる群から選択される第 2 材料を更に含み、前記第 2 材料は前記ガラスセラミックの物理特性とは異なる硬度、色、密度、及び強度からなる群から選択される少なくとも 1 つの物理特性を有する、請求項 7 に記載の物品。

30

【請求項 9】

保護カバー、携帯電話ディスプレイカバー、携帯用電子機器ディスプレイカバー、時計カバー、照明素子、レンズ、IR ウィンドウ、チューブ、ロッド、ウィンドウ、プリズム、及び導波路からなる群から選択される、請求項 7 に記載の物品。

【請求項 10】

時計カバーを備える時計であって、前記時計カバーは、 Al_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第 1 金属酸化物、及び Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第 2 金属酸化物を含むセラミックを含み、前記第 1 金属酸化物と第 2 金属酸化物とは互いに異なり、前記ガラスセラミックは理論最大値の少なくとも 50 パーセントのインライン透過率、及び少なくとも 11 GPa の硬度を有する、時計。

40

【請求項 11】

50

Al_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第1金属酸化物、及び Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第2金属酸化物を含むガラスセラミックであって、前記第1金属酸化物と第2金属酸化物とは互いに異なり、前記ガラスセラミックは理論最大値の少なくとも50パーセントのインライン透過率、及び少なくとも150 GPaのヤング弾性率を有する、ガラスセラミック。

10

【請求項12】

前記ガラスセラミックは、それぞれの寸法が互いに垂直であるx、y及びz寸法を有し、前記x及びy寸法のそれぞれが少なくとも5ミリメートルである、請求項11に記載のガラスセラミック。

【請求項13】

前記z寸法は少なくとも0.5ミリメートルである、請求項11に記載のガラスセラミック。

【請求項14】

前記ガラスセラミックは、前記ガラスセラミックの全重量に対して、合計で20重量パーセント以下の B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及びこれらの組み合わせを含む、請求項11に記載のガラスセラミック。

20

【請求項15】

前記第1金属酸化物は、 Al_2O_3 、 REO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される、請求項11に記載のガラスセラミック。

【請求項16】

保護カバー、携帯電話ディスプレイカバー、携帯用電子機器ディスプレイカバー、時計カバー、照明素子、レンズ、IRウィンドウ、チューブ、ロッド、ウィンドウ、プリズム、及び導波路からなる群から選択される、請求項11に記載のガラスセラミックを含む物品。

【請求項17】

第1金属酸化物及び第2金属酸化物を含む複数のガラス体を提供する工程であって、前記第1金属酸化物と第2金属酸化物は互いに異なり、前記ガラス体は T_g 及び T_x を有し、前記 T_g と T_x との差は少なくとも5であり、前記ガラス体は、前記ガラス体の全重量に対して、20重量パーセント以下の SiO_2 、20重量パーセント以下の B_2O_3 、及び40重量パーセント以下の P_2O_5 を含有し；

30

T_g を超えるまで前記ガラス体を加熱し、複数のガラス体の少なくとも一部分を合体してバルクガラス体を提供する工程と、；

前記ガラスセラミックのインライン透過率及び硬度を実質的に最適化するために、標的熱処理プロトコルを選択する工程と、；

前記標的熱処理プロトコルを使用して、ガラスセラミックを形成するために、前記バルクガラス体を熱処理する工程と、を含む、ガラスセラミック物品の作製方法。

40

【請求項18】

最小インライン透過率を選択する工程を更に含み、前記標的熱処理プロトコルは、前記最小インライン透過率を下回ることなく、前記ガラス体を熱処理して硬度を最適化するように選択される、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記第1金属酸化物及び第2金属酸化物は、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される、請求項17に記載の方法。

50

【請求項 20】

前記ガラスセラミックは、前記ガラスセラミックの全重量に対して、合計で 20 重量パーセント以下の B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及びこれらの組み合わせを含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

第 1 金属酸化物及び第 2 金属酸化物を含む複数のガラス体を提供する工程であって、前記第 1 金属酸化物と第 2 金属酸化物は互いに異なり、前記ガラス体は T_g 及び T_x を有し、前記 T_g と T_x との差は少なくとも 5 であり、前記ガラス体は、前記ガラス体の全重量に対して、20 重量パーセント以下の SiO_2 、20 重量パーセント以下の B_2O_3 、及び 40 重量パーセント以下の P_2O_5 を含有し；

T_g を超えて前記ガラス体を加熱し、複数のガラス体の少なくとも一部分を合体してバルクガラス体を提供する工程と、；

透過率損失点におけるインライン透過率の 30 パーセント以内であるインライン透過率を得るように選択される標的熱処理プロトコルを使用して、前記バルクガラス体を熱処理する工程と、を含む、ガラスセラミック物品の作製方法。

【請求項 22】

前記標的熱処理プロトコルは、透過率損失点における温度の 50 以内の温度で前記ガラス体を熱処理することで、インライン透過率を最適化するように選択される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

前記第 1 金属酸化物及び第 2 金属酸化物は、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 24】

前記ガラスセラミックは、前記ガラスセラミックの全重量に対して、合計で 20 重量パーセント以下の B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及びこれらの組み合わせを含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 25】

Al_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第 1 金属酸化物、及び Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される第 2 金属酸化物を含むガラス体を提供する工程であって、前記第 1 金属酸化物と第 2 金属酸化物とは互いに異なり、前記ガラス体は、前記ガラス体の全重量に対して、20 重量%未満の SiO_2 、20 重量%未満の B_2O_3 、及び 40 重量%未満の P_2O_5 を含有し；

前記ガラスセラミックのインライン透過率及び硬度を実質的に最適化するように選択される熱処理プロトコルを使用して、前記ガラス体を熱処理してガラスセラミックを形成する工程と、を含む、ガラスセラミック物品の作製方法。

【請求項 26】

前記ガラスセラミックは、前記ガラスセラミックの全重量に対して、合計で 20 重量パーセント以下の B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及びこれらの組み合わせを含む、請求項 25 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2006 年 5 月 17 日に提出された米国特許仮出願番号第 60 / 747, 4

10

20

30

40

50

7 1 号の利益を主張し、その開示内容全体が参照として本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の分野)

本開示は、一般的にガラスセラミックに関する。より詳しくは、本発明はガラスセラミック、及び高硬度と高インライン透過率とを兼ね備えるガラスセラミックの作製方法に関する。

【背景技術】

【0003】

多くのガラス及びガラスセラミックが知られている。酸化物ガラス系の大部分は、ガラスの形成を助けるために SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、及び Te_2 等のガラス形成剤を使用する。国際公開番号 $\text{WO} 2003/011776$ 号及びローゼンフ란ツ (Rose nflanz) 他による「アルミナ及び希土類酸化物系のバルクガラス及び超硬ナノセラミックス (Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides)」(ネイチャー (Nature) 430 巻、761~64 頁、2004 年) は、 T_g 及び T_x を示すガラス体 (例えば、複数のガラスピース) を固化することで形成できる新規のバルクガラス組成物を報告している。場合によっては、これらの組成物は、高硬度を有するガラスセラミックを形成するために、熱処理されている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、これらのガラスセラミックのインライン透過率値は、理論最大値の 50 パーセントを下回っていた。したがって、これらのガラスセラミックのインライン透過率は、例えば、透明な保護カバー (例えば、時計カバー、電子機器ケーシング、光源プロテクター等) を含む特定の用途においてそれらの実用性を損ない得る。高硬度と高インライン透過率とを兼ね備えるガラスセラミックに対する必要性が依然として存在している。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は、一般的にガラスセラミックに関する。より詳しくは、本発明はガラスセラミック、及び高硬度と高インライン透過率とを兼ね備えるガラスセラミックの作製方法に関する。

30

【0006】

本開示の 1 つの実施形態は、作製されたガラスセラミック組成物の硬度及びインライン透過率を最適化するために、熱処理プロトコルにおける終点を判定する方法である。驚くべきことに、本開示のガラスセラミック前駆体は、ガラスセラミックの硬度及びインライン透過率の最適化を促進する転移点 (つまり、本明細書で定義される透過率損失点) まで熱処理されることが可能であることが分かった。透過率損失点は一連のデータを作成することで判定され、そのデータを評価して、熱処理プロトコルにおける任意の更なる進行 (例えば、温度及び / 又は滞留時間の増加) がインライン透過率の不可逆的且つ著しい減少をもたらす点を判定することが可能である。

【0007】

本開示の方法を使用すると、ガラスセラミック物品は高硬度 (つまり、少なくとも 11 GPa) 又は高ヤング弾性率 (つまり、少なくとも 150 GPa) と高インライン透過率 (つまり、少なくとも理論最大値の 50%) とを兼ね備えて作製され得る。本開示のガラスセラミック物品は、例えばサファイアの代用品等様々な用途において使用され得る。本開示のガラスセラミックは、一般的に、サファイアよりも経済的であり、より多くの製造上及び設計上の柔軟性を提供する。

40

【0008】

作製されたガラスセラミックは、ディスプレイカバー、携帯電話のディスプレイカバー、PDA のディスプレイカバー、携帯用電子機器のディスプレイカバー等として使用され得る。或いは、生じたガラスセラミックは、時計、計時器、携帯電話、PDA、携帯用電

50

子機器及び音楽機器等のケースを含むケースとして使用され得る。

【0009】

1つの用途において、ガラスセラミック物品は、計時器の保護カバーとして使用される。この計時器は、時計又は置時計であり得る。この保護カバーは、実際に計時器を保護するために供されるか、又は計時器のケーシングであり得る。

【0010】

本願において、

「非晶質材料」とは、融液相及び／又は気相から誘導された材料であって、X線回折で判定される長距離結晶構造に欠け、及び／又はDTA（示差熱分析）で判定される非晶質材料の結晶化に対応する発熱性のピークを有するものを指し；

「セラミック」としては、ガラス、結晶性セラミック、及びこれらの組み合わせが挙げられ；

「複合金属酸化物」とは、2つ以上の異なる金属元素と酸素を含む金属酸化物（例えば、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 、 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 MgAl_2O_4 、及び $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ）を指し；

「示差熱分析」又は「DTA」とは、サンプルと熱不活性基準物（ Al_2O_3 等）との温度差を温度の上昇に従って測定することを包含する工程を指す。不活性基準物の温度関数としての温度差のグラフは、サンプルで起こる発熱反応及び吸熱反応における情報を提供する。この工程を実行するための代表的な計器は、ドイツ国セルブ（Selb）のネッチインスツルメント（Netzsch Instruments）から商標表記「ネッチ（NETZSCH）STA 409

DTA/TGA」として入手可能である。好適な量（例えば、400mg）のサンプルを好適な不活性ホルダー（例えば、100mLの Al_2O_3 サンプルホルダー）中に載置し、好適な速度（例えば10 / 分）で静圧空気において開始温度（例えば、室温又は約25）から最終温度（1200等）まで加熱することが可能であり；

「ガラス」とは、ガラス転移温度を呈する非晶質材料を指し；

「ガラスセラミック」とは、ガラスを熱処理することによって形成された結晶を含んだセラミックを指し；

「ガラスセラミック前駆体」とは、ガラスセラミックを形成するために熱処理に供されるガラス体を指し；

「熱処理プロトコル」とは、熱処理工程の全ての加工パラメーター（例えば、温度、時間、圧力等）を指し；

「 T_g 」とは、DTA（示差熱分析）によって判定されるガラス転移温度を指し；

「 T_x 」とは、DTA（示差熱分析）によって判定される結晶化温度を指し；

「透過率損失点」とは、所定のガラス熱処理プロトコルにおいて、熱処理プロトコルにおける更なる進行（例えば、温度及び／又は滞留時間の増加）がインライン透過率の不可逆的且つ著しい減少をもたらす開始点を指す。組成物における透過率損失点は、所定の熱処理プロトコルにおいて固有のものであり；及び

「希土類酸化物」又は「REO」とは、酸化セリウム（例えば CeO_2 ）、酸化ジスプロシウム（例えば Dy_2O_3 ）、酸化エルビウム（例えば Er_2O_3 ）、酸化ユーロピウム（例えば Eu_2O_3 ）、酸化ガドリニウム（例えば Gd_2O_3 ）、酸化ホルミウム（例えば、 Ho_2O_3 ）、酸化ランタン（例えば La_2O_3 ）、酸化ルテチウム（例えば Lu_2O_3 ）、酸化ネオジム（例えば Nd_2O_3 ）、酸化プラセオジム（例えば Pr_6O_{11} ）、酸化サマリウム（例えば Sm_2O_3 ）、酸化テルビウム（例えば Tb_2O_3 ）、酸化トリウム（例えば Th_4O_7 ）、酸化ツリウム（例えば Tm_2O_3 ）、酸化イッテルビウム（例えば Yb_2O_3 ）、及びこれらの組み合わせを指し；

更に、例えばガラスセラミックにおいて金属酸化物（例えば Al_2O_3 、複合 Al_2O_3 金属酸化物等）が結晶性であることが述べられていない限り、ガラス状、結晶性、又は一部ガラス状及び一部結晶性であり得ることが本明細書において理解される。例えば、ガラスセラミックが Al_2O_3 と ZrO_2 を含む場合、その Al_2O_3 と ZrO_2 は各々、ガラス状態にあっても、結晶状態にあっても、一部がガラス状態にあり一部が結晶状態にあっても、別の金属酸化物（1つ又は複数）との反応生成物として存在してもよい（即ち、例えば

10

20

30

40

50

Al_2O_3 は、結晶性の Al_2O_3 又は Al_2O_3 の特定の結晶相（例えばアルファ Al_2O_3 ）として存在するとの指定がない限り、結晶性の Al_2O_3 及び／又は1つ以上の結晶性の複合 Al_2O_3 ・金属酸化物の一部として存在してもよい）。

【0011】

本開示によるガラスセラミックの作製における上述の要約は、本開示によるガラスセラミックの作製における全実施において、それぞれ開示された実施形態を記載することを意図していない。以下の詳細な説明が例示的实施形態をより具体的に例示する。端点による数値範囲の列举には、その範囲内に包括される全ての数が包含される（例えば、1～5には、1、1.5、2、2.75、3、4、4.80、及び5が包含される）。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

国際公開番号WO2003/011776号及びローゼンフ란ツ（Rosenflanz）他による「アルミナ及び希土類酸化物系のバルクガラスと及び超硬ナノセラミックス（Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides）」（ネイチャー（Nature）430巻、761～64頁、2004年）は、本開示によるガラスセラミックを作製するのに有用なガラスセラミック前駆体を形成するのに使用され得る新規のガラス組成物を報告している。本開示によるガラスセラミックを作製するのに有用なガラスセラミック前駆体は、直接溶融鑄造法、溶融噴霧法、無容器浮遊法、レーザースピン溶融法、及び当業者に既知の他の方法（例えば、ブロックウェイ（Brockway）他の「セラミックの高速固化（Rapid Solidification of Ceramics）」（オハイオ州コロンバス（Columbus）の防衛情報分析センター（Defense Information Analysis Center）の金属及びセラミックス情報センター（Metals And Ceramics Information Center）（1984年1月））等の他の技術によっても得られる。

【0013】

ガラスセラミック前駆体は、一般的に少なくとも2種類の金属酸化物（又は複合金属酸化物）の混合物を含む。ガラスセラミック前駆体を形成するのに使用され得る金属酸化物は、例えば、 Al_2O_3 ； TiO_2 ； CeO_2 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Ho_2O_3 、 La_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Sm_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Th_4O_7 、 Tm_2O_3 及び Yb_2O_3 等の希土類酸化物（REO）； ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Ga_2O_3 、並びにCaO及びBaO等のアルカリ土類金属酸化物が挙げられる。本開示によるガラスセラミックを作製するのに有用なガラスの例としては、REO- TiO_2 、REO- ZrO_2 - TiO_2 、REO- Al_2O_3 、REO- Al_2O_3 - ZrO_2 、及びREO- Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 ガラスを含むものが挙げられる。有用なガラス処方には、共晶組成物又は共晶組成物に近いものが挙げられる。

【0014】

これらの組成物、及び国際公開番号WO2003/011781号、同WO2003/011776号、同WO2005/061401号、2005年11月14日に出版された11/273,513号（代理人整理番号61351US002号）を有する米国特許出願、及びローゼンフ란ツ（Rosenflanz）他による「アルミナ及び希土類酸化物系のバルクガラスと及び超硬ナノセラミックス（Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides）」（ネイチャー（Nature）430巻、761～64頁、2004年）に開示される組成物（これらは本明細書に参照として組み込まれる）に加えて、共晶組成物を含む他の組成物は、本開示の参照後に当業者において明らかである。

【0015】

いくつかの実施形態において、第1及び第2金属酸化物は、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、CaO、CoO、 Cr_2O_3 、CuO、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、MgO、MnO、 Nb_2O_5 、NiO、REO、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、ZnO、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群からそれぞれ選択される。

10

20

30

40

50

【0016】

いくつかの実施形態において、第1金属酸化物は、 Al_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択され、並びに第2金属酸化物は、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される。いくつかの実施形態において、第1金属酸化物は、 Al_2O_3 、 REO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物からなる群から選択される。

10

【0017】

場合によっては、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TeO_2 、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される酸化物を限られた量で組み込むのが好ましい。使用の際、これらの金属酸化物は、例えば、所望の特性に応じて、ガラスセラミック前駆体の0～20（いくつかの実施形態においては、0～15、0～10、又は0～5）パーセントの範囲で典型的には付加される。

【0018】

いくつかの実施形態において、ガラスセラミック前駆体は、ガラスセラミック前駆体の全重量に対して、少なくとも20重量パーセント（いくつかの実施形態において、好ましくは少なくとも25、30、35、40、45、50、55、60、65、70又は少なくとも75重量パーセント）の Al_2O_3 、及び Al_2O_3 以外の金属酸化物（例えば、 Bi_2O_3 、 CaO 、 CoO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 HfO_2 、 MgO 、 MnO 、 Nb_2O_5 、 NiO 、 REO 、 Sc_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 Y_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 、及びこれらの複合金属酸化物）を含む。

20

【0019】

いくつかの実施形態において、ガラスセラミック前駆体は、第1金属酸化物及び第2金属酸化物を含む複数のガラス体（例えば、ビーズ）を凝集することで形成され、 T_g と T_x との差は少なくとも5であり、ガラス体は、ガラス体の全重量に対して、20重量パーセント以下（いくつかの実施形態においては、15、10、5、3、2又は1重量パーセント）の SiO_2 、20重量パーセント以下（いくつかの実施形態においては、15、10、5、3、2又は1重量パーセント）の B_2O_3 、及び40重量パーセント以下（いくつかの実施形態においては、30、20、10、5、3、2又は1重量パーセント）の P_2O_5 を含有する。この凝集工程は、複数のガラス体に熱及び/又は圧力を付加することで実行され得る。本明細書に参照として組み込まれる国際公開番号WO2003/011776号は、複数のガラス体の凝集方法を開示している。この凝集工程は、所望の形状にガラスセラミック前駆体を成形するのに使用され得る。ガラスセラミック前駆体は、2006年5月3日に出願された「ガラス体の再成形方法（Method of Reshaping a Glass Body）」という名称の米国特許出願番号60/797,847号（代理人整理番号62097US002）で報告される方法を使用しても形成することが可能であり、この開示は参照として本明細書に組み込まれる。

30

40

【0020】

本開示のガラスセラミック前駆体を含む成形物品を作製するために、様々な形成方法を使用することができる。これらの方法は、一般的に2種のカテゴリー：（1）永久金型工程又は（2）消耗金型工程のうちの1種に分類される。永久金型工程において、金型工具（例えば、セラミックス、グラファイト、セメント）は複数回サイクルにおいて繰り返し使用される。消耗金型工程において、金型は一度だけ使用される。消耗金型工程の例としては、耐火性材料から作製される金型のインベストメント鑄造が挙げられる。成形セラミック体の作製に使用される消耗金型工程の更なる一例は、米国特許第6,465,106号に記載され、参照として本明細書に組み込まれる。この工程（失ろう技術と呼ばれることもある）は、耐火埋没金型を形成し、金型に材料を挿入し、所望の形状に形成するため

50

に金型の空隙を満たすように材料を加熱及び加圧する工程を含む。この工程は、ガラスセラミック前駆体粒子の凝集と組み合わせるか、又はすでに凝集化された物体を使用して行うことが可能である。

【0021】

永久金型工程は、典型的には全体的な形状及び構造が同じ部品を大量生産するのに使用され、消耗金型工程は、典型的には高度にカスタマイズされた部品を作製するのに使用される。本開示の1つ実施形態において、時計カバー、携帯電話のディスプレイカバー、PDAのディスプレイカバー、携帯用電子機器のディスプレイカバー等を含む高度にカスタマイズされたディスプレイカバー；時計、計時器、携帯電話、PDA、携帯用電子機器及び音楽機器等のケースを含むケースは、以下の工程を使用して作製される。

10

【0022】

- 1) 所望の物品(計時器等)のワックスコピーを作製し、
- 2) 物品の金型キャビティ複製を備える耐火埋没金型を作製し、
- 3) 本発明のガラスセラミックに対する前駆体材料を金型に挿入し、
- 4) 金型キャビティを満たすために加熱及び加圧し、及び
- 5) 埋没金型から成形物品を取り外す。

【0023】

上述の方法によってカスタマイズされた物品は、保護カバー及びケース市場における高級部門において特に有益である。

【0024】

20

いくつかの実施形態において、組成及び/又は寸法が変化するガラス体の組み合わせは、ガラスセラミック前駆体を形成するために凝集することが可能である。選択された組成物は、不連続特性を備えるガラスセラミック前駆体を作製するために変化され得る。この不連続特性は、外観特性を変化させるガラスセラミックを作製し得る。例えば、ガラスセラミックは、日陰効果、段階的な屈折率、色変化等を有し得る。 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 及び Ta_2O_5 に基づく透明材料(つまり、ガラス、結晶体)を例えば Al_2O_3 に基づくガラス体の一部に付加することで、段階的な屈折率及び他の光干渉効果をもたらされ得る。 Nd_2O_3 、 Er_2O_3 、 Eu_2O_3 等の光学活性希土類イオンを付加することで、色に影響し得る。同様に、異なるガラス体を組み合わせることで、例えば、熱膨張係数、熱伝導度、電気及びイオン伝導度、硬度、破壊靱性及び密度を含む様々なサーモメ

30

【0025】

組成が変化するガラス体は凝集前に非均一に混合されるか、例えば、作製される物品内に個別の層又は三次元構成を形成するために、組成が変化するガラス体は意図的に凝集され得る。例えば、ガラス体の組成及び/又は工程条件によって、凝集後、作製される物品は個別の層を含み得る。これらの層は、所望の結果を得るために代えることが可能である。逆にいえば、凝集後、1つの層は他の層に移行し得る。ガラス体の組成および/又は工程は、任意の移行効果を変化させるように最適化され得る。

【0026】

一例として、ガラス体組成物は、ガラスセラミック前駆体の外側部分の方がより硬質な組成物を含有し、内側部分がより硬度が高くなるように選択及び配向され得る。ガラスセラミック前駆体の異なる部分が異なる熱膨張係数、異なる熱伝導度及び拡散率(例えば、ガス拡散率)を示すように、組成物も選択され得る。同様に、外側部分は、異なる色、影又は内側部分からの他の視覚的な効果を備えるガラス組成物を含有し得る。

40

【0027】

凝集されるガラス体は、複合ガラスセラミック前駆体を作製するために、非ガラス材料と混合され得る。かかる非ガラス材料例としては、金属(例えば、アルミニウム、炭素鋼等)、結晶性金属酸化物(アルミナ、シリカ、ジルコニア、希土類酸化物、イットリア、マグネシア、カルシア等)、金属炭化物、金属窒化物、金属ホウ化物、ダイヤモンド等が挙げられる。非ガラス材料は、凝集及び熱処理における温度及び圧力によって劣化すべき

50

ではない。特定の実施形態において、非ガラス材料は、凝集されたガラスセラミック前駆体から選択的に取り除く（例えば、エッチング等によって）ことが可能である。複合ガラスセラミック前駆体の組成は、作製されるガラスセラミックのインライン透過率及び／又は硬度に悪影響を及ぼし得る。

【0028】

ある物品において、ガラス、第2ガラスセラミック、結晶性セラミック、金属及びプラスチックからなる群から選択される第2材料は、物品を形成するために、本開示のガラスセラミックと結合される。いくつかの実施形態において、第2材料は、本開示のガラスセラミックの該物理特性とは異なる、硬度、色、密度、及び強度からなる群から選択される物理特性のうち少なくとも1つを有する。

10

【0029】

一般的に、本開示によるガラスセラミックを作製するガラスセラミック前駆体を形成するために使用され得るガラスは、溶融物、好ましくは均一な溶融物を形成するのに適した金属酸化物源を加熱し、次に、ガラスを提供するためにその溶融物を冷却することで作製され得る。ガラス材料のいくつかの実施形態は、例えば、任意の好適な炉（例えば、誘導加熱炉、ガス燃焼炉、又は電気炉）の中、又は例えば火炎若しくはプラズマの中で金属酸化物源を溶融することにより作製することができる。作製される溶融物は、高速エアジェット、液体、グラファイト又は金属プレート（冷却金属ロールを含む）、金属ボール（冷却金属ボールを含む）等のような多くの種類の冷却媒体中に、溶融物を放出することで冷却される。

20

【0030】

1つの方法において、本開示によるガラスセラミックを作製するガラスセラミック前駆体を形成するために使用され得るガラスは、例えば、本明細書に参照として組み込まれる米国特許第6,254,981号に開示されるように、火炎溶融を利用して作製され得る。簡潔には、金属酸化物源材料は、「供給粒子」呼ばれることもある粒子に形成される。供給粒子は、典型的には、金属酸化物源を細砕、凝集（例えば、スプレー乾燥）、溶融、又は焼結することによって形成される。一般的に、火炎に供給される供給粒子の寸法は、作製される非晶質粒子材料の寸法を決定する。供給粒子は、メタン-空気バーナー、アセチレン-酸素バーナー水素-酸素バーナー等のようなバーナーに直接供給される。続いてこの材料は、例えば、水、冷却オイル、空気等で急冷される。

30

【0031】

溶融体を形成し、溶融体を冷却／急冷し、及び／又はガラスを形成するための他の技法には、気相急冷法、プラズマスプレー法、溶融抽出法、ガス又は遠心噴霧法、好適な前駆体の熱（火炎又はレーザー又はプラズマ支援型を含む）分解、金属前駆体の物理的気相合成（PVS）、及びメカノケミカル加工が挙げられる。

【0032】

冷却速度は、急冷非晶質材料の特性に影響を及ぼすと考えられる。例えば、ガラスのガラス転移温度、密度及び他の性質は典型的には、冷却速度と共に変化する。冷却中に望ましい酸化状態等を維持し及び／又は操作するために、急速な冷却は還元性、中性、又は酸化性環境等の制御雰囲気下で実施され得る。その雰囲気は又、過冷却液体からの結晶加速度を操作することによって、ガラス形成を操作することができる。

40

【0033】

ガラスセラミック前駆体の熱処理は、ガラスを熱処理してガラスセラミックをもたらすために当該技術分野において既知である方法を包含する様々な方法のいずれかで実施することができる。例えば、熱処理は、数回に分けて、例えば、電気加熱、誘導加熱、又はガス加熱炉を使用して行うことができる。或いは、例えば、熱処理は、例えば、回転窯を使用して連続的に実行することができる。回転窯の場合、材料は、高温で動作する窯の中に直接供給される。高温にある時間は、数秒間（いくつかの実施形態においては5秒未満）から、数分間、数時間の範囲に及び得る。その温度は800 ~ 1600、典型的には900 ~ 1400のあらゆる範囲に及び得る。バッチ中でいくつかの熱処理（例えば

50

、核生成工程）、及び引き続いて他（例えば、所望の密度を得るための結晶成長工程）を実行することは本開示の範囲内でもある。核生成工程において、温度は典型的に約 900 ～ 約 1100 の範囲に及び、いくつかの実施形態においては、好ましくは約 925 ～ 約 1050 の範囲に及ぶ。この熱処理は、例えば、材料を高温の炉に直接供給することによって起こり得る。あるいは、例えば、材料は、より低い温度（例えば室温）の炉に供給し、次いで、望ましい温度に所定の加熱速度で加熱してもよい。熱処理は、空气中よりも雰囲気中で実行され得る。場合によっては、還元雰囲気（1つ以上）中で熱処理すると更に望ましいこともある。又、例えば、熱処理を、例えば熱間静水圧プレス又はガス圧炉等において、ガス圧力下で熱処理すると望ましい場合もある。

【0034】

いくつかの実施形態において、ガラスセラミック物品を作製するための標的熱処理プロトコルは、複数の試験ガラス体を様々な範囲の実験的な熱処理プロトコルに供することで判定される。用語「標的熱処理プロトコル」は、所望のガラスセラミック物品を形成するためにガラスセラミック前駆体を熱処理するのに使用される実際の熱処理プロトコルを指す。用語「実験的な熱処理プロトコル」は、透過率損失点を同定するために、複数の試験ガラス体を様々な範囲の実験的な熱処理プロトコルに供することで、標的熱処理プロトコルを作成させるために使用される熱処理プロトコルを指す。標的熱処理プロトコルは、標的熱処理プロトコルの終点まで実験的な熱処理プロトコルと一致し、この終点において実験的な熱処理プロトコルは典型的には進行し続ける（つまり、サンプルを更なる熱処理に供する）。

【0035】

本開示に従って、熱処理ガラスセラミック前駆体に使用される熱処理プロトコルは、当業者によって作成される任意のプロトコルであることができる。例えば、熱処理プロトコルには、他の変数を一定に保持しながら一定速度（単位時間当たり）で増加する温度を含み得る。他の実施形態において、熱処理プロトコルは一定温度を含んでよく、熱処理の程度は主としてサンプルの滞留時間によって判定される。更なる実施形態において、熱処理プロトコルには工程における温度変化を含む。更なる実施形態において、熱処理プロトコルは一定の滞留時間、一定の開始温度を有し、温度上昇速度が変化する。また更なる実施形態において、熱処理工程における多くの変数は、熱処理プロトコルの進行中に変化する。

【0036】

試験ガラス体を様々な範囲の実験的な熱処理プロトコルに供した後、熱処理された試験体をインライン透過率及び所望により硬度に関して評価することができる。次に、所望のガラスセラミック物品を作製するためにガラスセラミック前駆体に適用される標的熱処理プロトコルを判定するために、このインライン（及び所望により硬度）データを評価する。

【0037】

一般的に硬度は熱処理プロトコルが進行するにつれて増加するため、標的熱処理プロトコルを判定するために、生じるデータを評価するのに硬度を測定する必要はない。

【0038】

特定の実施形態において、標的熱処理プロトコルは少なくとも2段階を含み得る。第1段階は、ガラスの第1結晶化温度（ ± 50 ）に近い温度までの加熱し、少なくともガラスの一部が結晶化するまでその温度で少なくとも1分、5分、20分又は1時間保持することを含む。第2段階は、実質的に任意の速度で加熱し、第1段階の保持温度よりも高い温度を包含することを含む。いくつかの実施形態において、ガラスセラミックを第1段階の保持温度から室温程度まで冷却し、第2段階で再加熱することが可能である。いくつかの実施形態において、2段階プロトコルに従って熱処理を実行することで、物品の亀裂及び反りを削減することが分かっている。特定の実施形態において、この標的プロトコルも全熱処理時間を短縮し、それによって製造性を改善するのに有利である。

【0039】

サンプルのインライン透過率は、パーキンエルマーラムダ (Perkin Elmer Lambda) 900 分光分析装置等の従来の分光分析装置を使用して決定することができる。一般的に、吸収及び散乱がない場合の光学的に均一な材料の透過率は、表側及び裏側において、材料に特有の反射率 $R = ((n - 1) / (n + 1))^2$ に限定され、屈折率 n にのみ依存する。透過率 T_{th} の理論最大値は、 $(1 - R)^2$ である。本開示の内容及び付属の請求項において、インライン透過率値は、600 ~ 650 nm の光波長において 1.2 ミリメートル厚のサンプルを測定することで判定する。

【0040】

試験ガラス体は、所望のガラスセラミック物品を形成するのに使用されるガラスセラミック前駆体として、同様の化学特性及び物理特性を有することが好ましい。他の実施形態において、試験ガラス体の化学特性及び物理特性は、所望のガラスセラミック物品を形成するのに使用されるガラスセラミック前駆体の化学特性及び物理特性と実質的に同じである。更なる実施形態において、試験ガラス体の寸法は、所望のガラスセラミック物品を形成するのに使用されるガラスセラミック前駆体の寸法とは異なる。試験ガラス体と所望のガラスセラミック物品を形成するのに使用されるガラスセラミック前駆体との物理特性及び / 又は化学特性での変化は、比較実験、並びに当業者に既知の情報及び技術評価から収集された情報を使用して説明することができる。

10

【0041】

インライン透過率 (及び所望により硬度) データは、ガラスセラミック物品の所望の特性によって様々な方法で評価することができる。いくつかの実施形態において、ガラスセラミック物品のインライン透過率値が最小であることが必要であり、最大硬度を得ることが望ましい。このシナリオにおいて、最小インライン透過率を維持しながら、最大硬度を提供する熱処理プロトコルを判定することでデータを評価することができる。

20

【0042】

他の実施形態において、ガラスセラミックのインライン透過率及び硬度を実質的に最適化することが望ましい。本開示の内容において、インライン透過率及び硬度は、熱処理プロトコルにおける任意の更なる進行 (例えば、温度及び / 又は滞留時間の増加) がインライン透過率の不可逆的且つ著しい減少をもたらしたときに、実質的に最適化されたと見なされる。

【0043】

いくつかの実施形態において、熱処理プロトコルの透過率損失点を判定するために、試験体のインライン透過率 (及び所望により硬度) データが評価される。次に、所望のガラスセラミック物品を作製するために、透過率損失点に至るまで熱処理を続けることができる。いくつかの実施形態において、より低いインライン透過率を有し、更により硬質である材料を形成するために、透過率損失点を超過することが望ましい。この場合、標的熱処理プロトコルは、硬度及びインライン透過率の所望の組み合わせを得るために透過率損失点を超えて進行する。

30

【0044】

いくつかの実施形態において、所望のガラスセラミック物品は、透過率損失点におけるガラスセラミック物品のインライン透過率の 30 (いくつかの実施形態においては、25、20、15、10 又は 5) パーセント以内のインライン透過率を有する。他の実施形態において、所望のガラスセラミック物品は、選択された熱処理プロトコルの透過率損失点の温度の 50 (いくつかの実施形態において、40、30、20 また更には 10) 以内の温度で加熱することを含む熱処理プロトコルに供される。

40

【0045】

いくつかの実施形態において、本開示の方法によるガラスセラミック物品は、理論最大値の少なくとも 50 (いくつかの実施形態において、55、60、65、又は少なくとも 70) パーセントのインライン透過率を有する。いくつかの実施形態において、本開示の方法により作製されたガラスセラミック物品は、少なくとも 11 (いくつかの実施形態において、少なくとも 12、13、14、15、16、17、又は少なくとも 18) GPa

50

の硬度を有する。いくつかの実施形態において、本開示の方法によるガラスセラミック物品は、少なくとも 140（いくつかの実施形態において、少なくとも 150、175、200、又は少なくとも 250）GPa のヤング弾性率を有する。

【0046】

硬度は、一般的に、作製されるガラスセラミックの磨耗耐性、したがってガラスセラミックの亀裂に耐える能力に関連する。亀裂に耐える能力は、例えば、ディスプレイカバー、携帯電話、時計、携帯用電子機器等のディスプレイカバーを含む特定の用途において重要である。日常の使用において、これらのディスプレイカバーは典型的に、砂、硬質の塵粒子（ガーネット、酸化アルミニウム、炭化ケイ素等）、路面の破片等を含む多くの研磨材のような材料に晒される。この磨耗耐性は、スタイラス又は人間の指がタッチスクリーンと相互作用する場合に、電子機器において特に重要である。

10

【0047】

ヤング弾性率は物品の剛性に関連し、一般的には、高rpmでの回転中に与えられる負荷若しくは遠心力による屈曲の度合いが低い方が望ましい用途において重要である。本開示のいくつかの実施形態において、携帯電話及びガラスメモリーディスク用の保護ウィンドウに使用するために、高いヤング弾性率を備えるガラスセラミックが提供される。

【0048】

本開示の方法に従って作製されたガラスセラミックは、所望の用途によって、様々な寸法及び形状に形成され得る。いくつかの実施形態において、ガラスセラミック物品は、x、y、及びz寸法を有し、それぞれが互いに対して垂直であり、x及びy寸法のそれぞれは少なくとも5（いくつかの実施形態においては、10、25、50、又は少なくとも100）ミリメートルである。いくつかの実施形態において、z寸法は少なくとも0.5（いくつかの実施例では、1、2、3、5、10、25、50又は少なくとも100）ミリメートルである。

20

【0049】

本開示のガラスセラミック物品は、例えばサファイアの代替を含む様々な用途において使用され得る。本開示のガラスセラミック及び方法を使用して作製され得る代表的な物品としては、例えば、保護カバー、時計カバー（つまり、「クリスタル」）、電子機器（例えば、携帯情報端末（PDA）、携帯用音楽、ビデオ及びテキスト機器、電話、カメラ、コンピュータ等）用の保護カバー又はレンズ、ビデオ及びコンピュータスクリーン、レーザー装置、メタルハライド及びナトリウム蒸気エンベロープ、ウィンドウセンサ、照明素子、ベアリング、金型、機械的部品、ノズル、バルブ、ねじ切りガイド、レンズ、IRウィンドウ、チューブ、ロッド、スキャナウィンドウ、プリズム、測定機器、及び波長ガイドが挙げられる。

30

【0050】

作製されるガラスセラミックは、時計カバー、携帯電話ディスプレイカバー、PDAディスプレイカバー、デジタルカメラ、ビデオレコーダー、携帯用電子機器ディスプレイカバー等を含むディスプレイカバーとして用いられ得る。携帯用電子機器は、携帯音楽プレイヤー、CDプレイヤー、携帯用ゲーム、ラジオ、ビデオレコーダー、音楽レコーダー等も挙げられる。携帯電話には、2つ折り、フリップ、スライダー又はスライド型の電話が挙げられる。

40

【0051】

或いは、作製されるガラスセラミックは、時計、計時器、携帯電話、PDA、携帯用電子機器等のケースを含むケース又はハウジングとして使用され得る。

【0052】

時計は、典型的に動作手段及びディスプレイ手段を収容するケースを含む。時計カバーは、ディスプレイを保護するためにディスプレイ上に典型的に配置される。

【0053】

本開示の1つの実施形態は、時計カバーに関する。他の実施形態において、本開示のガラスセラミックは、計時器を形成する機械的及び/又は電子的構成要素を保護及び/又は

50

収容するために提供するケース又はハウジングを形成するのに使用され得る。時計カバーは、インライン透過率の理論最大値の少なくとも50パーセント、及び少なくとも11 GPaの硬度を有することが一般的に好ましい。この硬度によって、磨耗耐性及び亀裂に対する耐性が向上する。

【0054】

他の実施形態において、本開示のガラスセラミックは、人に情報を伝えるデジタル又はアナログの装置を保護する装置のディスプレイカバーを形成するのに使用され得る。他の態様において、ガラスセラミックは、物品を形成する機械的及び/又は電子的構成要素を保護及び/又は収容するために提供するケース又はハウジングである。ディスプレイカバーは、インライン透過率の理論最大値の少なくとも50パーセント、及び少なくとも11 GPaの硬度を有することが一般的に好ましい。この硬度によって、磨耗耐性及び亀裂に対する耐性が向上する。

10

【0055】

カバー及びケースは、同じ材料から作製されてよい。したがって、時計カバー及びケースは、一体化された計時器であるように見える。同様に、携帯機器のディスプレイカバー及びハウジングは一体化された物品であるように見える。カバー及びケースは個別に成形して、2つの部分を一緒に結合した際に一体化ユニットに見えるようにできる。

【0056】

カバーとケースの間にガスケット材料があってもよい。他の実施形態において、カバー及びケースは一体化して成形して、一体成形できる。

20

【0057】

計時器は、時計（腕時計及び懐中時計を含む）、ストップウォッチ又は置時計（目覚まし時計、大時計、自動車用時計、卓上時計、マントル時計等を含む）であってよい。計時器は、電力で動くか、又は電池が供給され得る。

【0058】

時計カバー又はケースは、任意の形状又は寸法を有してよい。形状は、例えば、丸形、楕円形、三角形、正方形、矩形、五角形、六角形、七角形、八角形、半月形状、1/4月形状、星形状、ダイヤモンド形状等を含む任意の幾何学的形状であってよい。計時器カバーは、平坦、凹状、凸状又はこれらの任意の組み合わせであってよい。時計カバーは、ドーム構造を有してよい。カバー又はケースの外側表面は、うねりを備えてよい。時計カバーの寸法は、長さ及び/又は幅において、1mm~500mm超の間のあらゆる範囲に及び得る。典型的には、円形の時計カバーにおいて、直径は、10mm~100mm、通常は10mm~50mmの範囲に及ぶ。円形の時計ケースにおいて、直径は、典型的には10~100mmの範囲に及ぶ。

30

【0059】

いくつかの実施形態において、時計カバー又はケースは所望の形状及び寸法に凝集又は成形される。他の実施形態において、時計カバー又はケースは、所望の形状及び寸法に機械加工（例えば、切断又は研磨）され得る。場合によっては、ガラスセラミックに表示を成形するのが好ましい。例えば、保護カバーに会社の商標名又はロゴを成形し得る。商標名又はロゴは、更に強調するために平面よりも隆起するか又は高くてもよい。いくつかの実施形態において、アナログ計時器における数字上に隆起部分が成形され得る。同様に、数字はディスプレイカバーに成形され得る。外側表面は実質的に滑らかであるように、ガラスは成形され得る。他の実施形態において、外側表面が、うねり、質感、又は所定のパターンを有するように、ガラスは成形され得る。

40

【0060】

時計カバー又はケースは、カバー又はケースの外側表面上に外部コーティングを施すことで着色され得る。あるいは、着色は、特定の金属酸化物を選択される組成物に成形することで達成され得る。この着色は、カバー若しくはケース全体にわたり、又はカバー若しくはケースの特定領域のみにあって、均一であり得る。時計カバーとケースとの間の着色は、同様であるか異なっていてよい。照明によって異なる視覚的な効果を生み出すために

50

、着色は設計及び構成され得る。例えば、自然太陽光は、内部照明よりも異なる視覚的効果をもたらし得る。

【0061】

時計カバー又はケースは、それらに付随する特定の光沢を有し得る。光沢は、例えば、時計カバーの外側表面に施されるコーティング等の後処理によって達成され得る。他の実施形態において、ガラスセラミックは成形工程において光沢を得られるように配合される。更なる実施形態において、光沢は所望の表面処仕上げを作製するための研磨工程中に達成され得る。

【0062】

時計カバー又はケースの表面は、例えば、装飾コーティング又は保護コーティング等のコーティングを含み得る。いくつかの実施形態において、コーティングは透明である。他の実施形態において、コーティングは着色されている。コーティングは、例えば、ダイヤモンド様コーティング、ダイヤモンドフィルム又は窒化ホウ素フィルムのような超硬質コーティングであり得る。時計カバー又はケース上のコーティングは、セラミックコーティング、ポリマーコーティング、金属コーティング等であってよい。コーティングは、反射防止又は防幻コーティングであってよい。コーティングは均一であってよい、又はそれに付随する質感又はパターンを有してよい。コーティング厚は、典型的には1～50マイクロメートル、より典型的には1～25マイクロメートルの範囲に及ぶ。

【0063】

1つの態様において、時計カバーは本発明のガラスセラミックから作製され、時計ケースは、例えば、金属（アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銀、金、プラチナ等）、メッキ金属（金メッキ金属、銀メッキ金属、プラチナメッキ金属）、ケイ酸塩ガラス、ポリマー材料等のような異なる材料から製造される。材料に応じて、ケースは、鍛造、ダイキャスト、成形、又は機械加工ボディであり得る。

【0064】

時計カバー中に高価な宝石又は貴石を存在させることも、本開示の範囲内にある。例えば、貴石は、時計カバーの中央に固着又は埋め込まれ得る。貴石は、時計表面の数字を示すために時計カバーに固着又は埋め込まれ得る。

【実施例】

【0065】

HNO_3 を使用してpHを4に調節した脱イオン水1000gを磁器つぼに投入した。続いて、以下の酸化物粉末を加えた：385gの Al_2O_3 、330gの La_2O_3 、100gの Gd_2O_3 、及び185gの ZrO_2 。バッチ混合の前に、 La_2O_3 粉末を700で6時間が焼した。約2000gのアルミナミリング媒体をつぼに加え、内容物を120rpmで72時間粉碎した。ミリング後、生じたスラリーをガラスビーカーに移し、磁性攪拌器で攪拌した。スラリーをビーカーに移動した直後、スラリーをゲル様の稠度まで濃厚化するために、40mLの0.5Mの NH_4Cl 溶液を加えた。次に、このゼラチン様物質をガラス皿に移し、強制対流風炉において121（250°F）で乾燥した。得られた乾燥粉末ケーキを更に1250で2時間が焼し、任意の残留物を完全に除去した。

【0066】

乳鉢と乳棒を用いて粉碎した後、5標準リットル/分（SLPM）のアルゴンガス雰囲気下において、生じた分離粒子を漏斗を通してゆっくりと（約0.5グラム/分）粒子が溶解する水素/酸素トーチ火炎に供給し、これを連続的に循環する乱流水（20）の入った19リットル（5ガロン）の矩形の容器（41センチメートル（cm）×53cm×18cm高さ）に直接運び、溶融した液滴を迅速に急冷した。トーチは、ペンシルバニア州ヘラータウン（Hellertown）のベスレヘムアパレイタス社（Bethlehem Apparatus Co.）から入手される「ベツレヘムベンチバーナーPM2DモデルB（Bethlehem bench burner PM2D Model B）であった。トーチは中央供給ポート（内径0.475cm（3/16インチ））を有しており、この中央供給ポートを通じて、供給粒子を火炎の中に導いた。トーチにおける水素及び酸素流量は、次のとおりである。水素流量は42標準リットル/

10

20

30

40

50

分 (S L P M) であり、酸素流量は 1 8 S L P M であった。火炎は約 9 0 度で水に当て、バーナーから水表面までの火炎長さは約 3 8 センチメートル (c m) であった。

【 0 0 6 7 】

生じた溶融及び急冷された粒子を皿に集め、 1 1 0 で乾燥した。この粒子は球形状であって、数十ミクロン ~ 2 5 0 μ m までの範囲に及ぶ寸法であった。 1 2 5 ミクロン ~ 6 3 ミクロンで測定するビーズの分留は、光学顕微鏡で観察した際、 9 5 % を超えるビーズが透明であった。

【 0 0 6 8 】

5 g の 9 0 ミクロン ~ 1 2 5 ミクロンの寸法のビーズをグラファイトダイ (直径 1 0 m m) 中に載置し、 3 0 M P a の圧力をかけて、 9 1 5 でガラスシリンダーにホットプレスした。次に、このガラスシリンダー 1 . 2 m m 厚のディスクに分け、視覚的に滑らかな表面になるまで研磨した。

【 0 0 6 9 】

パーキンエルマールラムダ (Perkin Elmer Lambda) 9 0 0 分光分析装置等の従来の分光分析装置を使用して、インライン透過率データを作成し、 6 0 0 ~ 6 5 0 n m の波長光の約 5 5 % であることが分かった。本実施例の材料の屈折率 ($n = 1 . 8 4$) では、 T_{th} は 8 3 . 9 % であった。したがって、本実施例のガラス材料のインライン透過率は、理論最大値の約 6 6 % であった。

【 0 0 7 0 】

硬度測定を、 5 0 0 グラムのインデント荷重を使用するビッカース圧子に取り付けられている、従来の微小硬度試験器 (商標表記「ミットヨ (MITUTOYO) M V K - V L 」として、日本国、東京のミットヨ社 (Mitutoyo Corporation) から入手) を使用して行った。微小硬度測定を、その開示が参照として本明細書に組み込まれる、 A S T M 試験方法 E 3 8 4 「材料の微小硬度の試験方法」 (1 9 9 1 年発行) のガイドラインに従って行った。硬度値は、 2 0 回を超える測定から平均化した。平均硬度は、 9 . 2 3 G P a + / - 0 . 1 2 G P a であることが分かった。

【 0 0 7 1 】

現行の実施例で調製されるガラスディスクを、結晶化を誘発し、硬度を増加するために、 9 5 0 ~ 1 2 5 0 の範囲の様々な温度で、更なる熱処理に供した。ドイツ国セルブ (Selb) のネッチインスツルメント (Netzsch Instruments) から商標表記「ネッチ (NETZSCH) S T A 4 0 9 D T A / T G A 」として入手可能である膨張計を使用して、熱処理を行った。サンプルを A l ₂ O ₃ サンプルホルダーに載置し、開始温度 (例えば、室温又は約 2 5) から最終温度 (9 5 0 等) まで、 1 0 / 分で静圧空気において加熱した。

【 0 0 7 2 】

それぞれのアニーリング温度において、光学透過率及び硬度を測定した。結果を表 1 に示している。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1

	アニーリング温度 (°C)					
	950	1050	1075	1100	1150	1250
インライン透過率、理論値に対する%	51.3	64.5	63.4	57.3	39.9	31
硬度、GPa	10.2	12.5	12.8	13.0	14.0	15.8

【 0 0 7 4 】

表 1 の結果をもとにして、選択された熱処理プロトコルの透過率損失点における温度は

10

20

30

40



50

、約 1 1 2 5 （透過率損失点は、更にアニーリング温度を追加することによってより正確に判定することができる）であると推定される。

【 0 0 7 5 】

開示されるガラスセラミックの構造及び機能の詳細に加えて、上記の説明及び実施例に記載されるガラスセラミックの作製における多数の特徴及び利点においてさえ、本開示は例示に過ぎないことを理解されたい。詳細、特に、本開示の原理内でのガラスセラミック組成に関して、付属の請求項で説明される用語の意味、並びにそれらの構造及び方法の同等物が示す限り、変更が可能である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2007/068531
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C03C 3/062(2006.01)i, C03C 3/064(2006.01)i, C03C 3/066(2006.01)i, C03C 3/068(2006.01)i</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) IPC 8 : C03C 3/00-3/32, 6/00-6/10, 10/00-10/16, 27/00-27/12, B32B 17/00-17/12, 18/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and Applications for Utility model since 1975 : IPC 8 as above Japaneses Utility models and Applications for Utility models since 1975 : IPC 8 as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y	WO 03/011786 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 13 FEBRUARY 2003 See abstract; page 4, line 15 - line 23; page 5, line 24 - page 11, line 31; page 24, line 7 - page 26, line 2; Table 1, 3, 5, 6	1-6, 11-15 ----- 7-10, 16-26
Y ----- A	US 4,857,376 (WOLF VON REIS, PAUL DERNER, RUDOLF QUENETT, GUENTER ARMBRUSTER) 15 AUGUST 1989 See abstract; Column 5, Line 59 - Column 6, Line 55; claim 1	7-10, 16-26 ----- 1-6, 11-15
A	JP 2,691,263 B2 (OHARA INC) 17 DECEMBER 1997 See claim 1; Example; Table 1	1-26
A	KR 10-0372374 B1 (CHO, DONG-HA) 19 FEBRUARY 2003 See abstract; Claims 1-3	1-26
A	JP 2002-326837 A (CARL ZEISS) 12 November 2002 See Paragraph 0001, 0010; Table 1-4; Figure 2	1-26
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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 19 OCTOBER 2007 (19.10.2007)		Date of mailing of the international search report 19 OCTOBER 2007 (19.10.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer JANG, Nak Yong Telephone No. 82-42-481-8151 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2007/068531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03/011786	13.02.2003	AU2002319749A8	17.02.2003
		AU2002321872A8	17.02.2003
		AU2002321904A8	17.02.2003
		AU2002330959A8	17.02.2003
		AU2002367931A1	22.12.2003
		AU2002367931AH	22.12.2003
		AU2002367931AA	22.12.2003
		AU2002367931A8	22.12.2003
		BR200211558A	13.07.2004
		BR200211576A	29.06.2004
		BR200211577A	13.07.2004
		BR200211578A	04.04.2006
		BR200211579A	13.07.2004
		BR200211580A	13.07.2004
		BR200211633A	09.11.2004
		CA2454068AA	13.02.2003
		CA2454068A1	13.02.2003
		CA2454076AA	13.02.2003
		CA2454076A1	13.02.2003
		CA2454079AA	13.02.2003
		CA2454079A1	13.02.2003
		CA2454646AA	13.02.2003
		CA2454646A1	13.02.2003
		CA2455902AA	18.12.2003
		CA2455902A1	18.12.2003
		CA2455952AA	13.02.2003
		CA2455952A1	13.02.2003
		CA2455953AA	13.02.2003
		CA2455953A1	13.02.2003
		CN1537082A	13.10.2004
		CN1537084A	13.10.2004
		CN1537085A	13.10.2004
		CN1558876A	29.12.2004
		CN1582262A	16.02.2005
		CN1608036A	20.04.2005
		CN1636046A	06.07.2005
		CN1649802A	03.08.2005
		CN1714052A	28.12.2005
		EP01412295A1	28.04.2004
		EP01414765A2	06.05.2004
		EP01414767A1	06.05.2004
		EP01430002A2	23.06.2004
		EP01430003A2	23.06.2004
		EP01432659A1	30.06.2004
		EP01432660A1	30.06.2004
		EP01440043A1	28.07.2004
		EP01483351A2	08.12.2004
		EP1412295A1	28.04.2004
		EP1414765A2	06.05.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2007/068531

EP1414767A1	06.05.2004
EP1430002A2	23.06.2004
EP1430003A2	23.06.2004
EP1432659A1	30.06.2004
EP1432660A1	30.06.2004
EP1440043A1	28.07.2004
EP1483351A2	08.12.2004
JP16536762	09.12.2004
JP16536766	09.12.2004
JP16536767	09.12.2004
JP16536768	09.12.2004
JP16536769	09.12.2004
JP16536770	09.12.2004
JP16536771	09.12.2004
JP17519846	07.07.2005
JP17526145	02.09.2005
JP2004536762T2	09.12.2004
JP2004536766T2	09.12.2004
JP2004536767T2	09.12.2004
JP2004536768T2	09.12.2004
JP2004536769T2	09.12.2004
JP2004536770T2	09.12.2004
JP2004536771T2	09.12.2004
JP2005519846T2	07.07.2005
JP2005526145T2	02.09.2005
KR1020040024600	20.03.2004
KR1020040024602	20.03.2004
KR1020040024603	20.03.2004
KR1020040024604	20.03.2004
KR1020040024605	20.03.2004
KR1020040024606	20.03.2004
KR1020040024607	20.03.2004
RU2004101636A	10.06.2005
RU2004101640A	10.06.2005
RU2004102897A	10.06.2005
RU2004102898A	10.06.2005
RU2004103076A	27.06.2005
RU2004103083A	27.06.2005
RU2004103084A	27.06.2005
RU2297397C2	20.04.2007
RU2303621C2	27.07.2007
US2003110706A1	19.06.2003
US2003110706AA	19.06.2003
US2003110707A1	19.06.2003
US2003110707AA	19.06.2003
US2003110708A1	19.06.2003
US2003110708AA	19.06.2003
US2003110709A1	19.06.2003
US2003110709AA	19.06.2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2007/068531

US2003115805A1	26.06.2003
US2003115805AA	26.06.2003
US2003126802A1	10.07.2003
US2003126802AA	10.07.2003
US2003126803A1	10.07.2003
US2003126803AA	10.07.2003
US2003126804A1	10.07.2003
US2003126804AA	10.07.2003
US2003145525A1	07.08.2003
US2003145525AA	07.08.2003
US2007135290AA	14.06.2007
US7101819BB	05.09.200
US7147544BB	12.12.200
US7168267BB	30.01.200
WO03011776A1	13.02.2003
WO03011781A2	13.02.2003
WO03011782A2	13.02.2003
WO03011783A2	13.02.2003
WO03011784A2	13.02.2003
WO03011785A2	13.02.2003
WO03011786A1	13.02.2003
WO03011999A2	13.02.2003
WO03012000A2	13.02.2003
WO03104161A2	18.12.2003
WO2003011776A1	13.02.2003
WO2003011781A2	13.02.2003
WO2003011782A2	13.02.2003
WO2003011783A2	13.02.2003
WO2003011783A3	03.07.2003
WO2003011784A2	13.02.2003
WO2003011784C1	20.03.2003
WO2003011785A2	13.02.2003
WO2003011786A1	13.02.2003
WO2003011999A2	13.02.2003
WO2003011999A3	14.08.2003
WO2003012000A2	13.02.2003
WO2003012000C1	15.07.2004
WO2003104161A2	18.12.2003
WO2003104161C1	18.03.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2007/068531

US04857376	15.08.1989	AT74077E	15.04.1992
		CA1332704A1	25.10.1994
		DE3632472A1	31.03.1988
		EP00261661A2	30.03.1988
		EP00261661B1	25.03.1992
		EP0261661A2	30.03.1988
		EP261661A2	30.03.1988
		EP261661A3	09.08.1989
		EP261661B1	25.03.1992
		US4857376A	15.08.1989
JP2691263	17.12.1997	JP03164445	16.07.1991
		JP3164445A2	16.07.1991
KR10372374	19.02.2003	KR2002033860A	08.05.2002
JP14326837	12.11.2002	DE10110225A1	26.09.2002
		DE10110225C2	17.07.2003
		EP01236695A2	04.09.2002
		EP01236695A3	27.11.2002
		EP01291328A2	12.03.2003
		EP01291328A3	02.01.2004
		EP1236695A2	04.09.2002
		EP1236695A3	27.11.2002
		EP1291328A2	12.03.2003
		EP1291328A3	02.01.2004
		JP14326837	12.11.2002
		JP2002326837A2	12.11.2002
		US06673729	06.01.2004
		US20020183187A1	05.12.2002
		US2002183187A1	05.12.2002
		US2002183187AA	05.12.2002
		US2005076676A1	14.04.2005
		US2005076676AA	14.04.2005
		US6673729BB	06.01.2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ローゼンフランツ, アナトリー ゼット.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 アンダーソン, トーマス ジェイ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 バンジェ, ドナ ダブリュ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4G062 AA11 BB01 BB07 DA01 DA02 DA03 DA04 DB01 DB02 DC01
DC02 DC03 DC04 DD01 DD02 DD03 DD04 DD05 DE01 DE02
DF01 EA01 EA10 EB01 EC01 ED01 ED02 EE01 EE02 EF01
EG01 FA01 FA10 FB01 FB02 FC01 FC02 FD01 FD02 FE01
FF01 FF02 FG01 FG02 FH01 FH02 FJ01 FJ02 FK01 FK02
FL01 FL02 GA01 GA02 GA10 GB01 GC01 GD01 GD02 GE01
HH01 HH03 HH04 HH05 HH06 HH07 HH08 HH09 HH10 HH11
HH12 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10
KK01 KK02 KK03 KK04 KK05 KK06 KK07 KK08 KK10 MM01
MM02 MM12 MM40