

(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2009-537352

(P2009-537352A)

(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)
B 3 2 B 17/06 (2006.01)		B 3 2 B	17/06	4 F 1 0 0
C 0 3 C 27/12 (2006.01)		C 0 3 C	27/12	4 G 0 6 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2009-511163 (P2009-511163) (86) (22) 出願日 平成19年5月9日 (2007.5.9) (85) 翻訳文提出日 平成20年11月14日 (2008.11.14) (86) 国際出願番号 PCT/US2007/068550 (87) 国際公開番号 W02007/136995 (87) 国際公開日 平成19年11月29日 (2007.11.29) (31) 優先権主張番号 60/747, 479 (32) 優先日 平成18年5月17日 (2006.5.17) (33) 優先権主張国 米国 (US) (31) 優先権主張番号 11/521, 725 (32) 優先日 平成18年9月15日 (2006.9.15) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (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】 透明な装甲用複合物及びその製造方法

(57) 【要約】

透明な装甲用複合物、及び、ガラス又はガラスセラミックスを含む第1の層と、力消散性材料と、前記第1の層の少なくとも一部を第2の層に固着する結着と、を含む透明な装甲用複合物の製造方法。前記ガラス又はガラスセラミックスは、理論上の最大値の少なくとも50%のインライン透過を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互いに異なる第 1 の金属酸化物及び第 2 の金属酸化物を含み、 T_g 及び T_x を有するガラスを含む第 1 の層であって、 T_g と T_x との差は少なくとも 5 であり、前記ガラスは理論上の最大値の少なくとも 50 % のインライン透過を有し、前記ガラスはそれぞれが互いに垂直である x 、 y 、及び z の寸法を有し、前記 x と前記 y の寸法はそれぞれ少なくとも 25 mm であり、前記ガラスは前記ガラスの総重量を基準として 20 重量 % 以下の SiO_2 、20 重量 % 以下の B_2O_3 、及び 40 重量 % 以下の P_2O_5 を含有する、第 1 の層と、

力消散性材料を含む第 2 の層と、

前記第 1 の層の少なくとも一部を前記第 2 の層に固着する結着材料と、を含む、透明複合材料。

10

【請求項 2】

前記第 1 の金属酸化物及び第 2 の金属酸化物が、 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される、請求項 1 に記載の透明複合材料。

【請求項 3】

前記第 1 の金属酸化物が、 Al_2O_3 、 REO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される、請求項 2 に記載の透明複合材料。

20

【請求項 4】

前記ガラスが、前記ガラスの総重量を基準として、合計で 20 重量 % 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 に記載の透明複合材料。

【請求項 5】

前記力消散性材料が、ポリカーボネート、ポリアクリル、セルロースアセテートブチレート、ナイロン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される材料を含む、請求項 1 に記載の透明複合材料。

【請求項 6】

前記結着材料が、ポリウレタン接着剤、ポリブチルビニル、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル接着剤、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される材料を含む、請求項 1 に記載の透明複合材料。

30

【請求項 7】

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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される第 1 の金属酸化物と 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される第 2 の金属酸化物とを含むガラスセラミックスを含む第 1 の層であって、前記第 1 の金属酸化物及び前記第 2 の金属酸化物は互いに異なり、前記ガラスセラミックスは理論上の最大値の少なくとも 50 % のインライン透過を有し、前記ガラスセラミックスはそれぞれが互いに垂直である x 、 y 、及び z の寸法を有し、前記 x と前記 y の寸法はそれぞれ少なくとも 25 mm であり、前記ガラスは前記ガラスの総重量を基準として 20 重量 % 以下の SiO_2 、20 重量 % 以下の B_2O_3 、及び 40 重量 % 以下の P_2O_5 を含有する、第 1 の層と、

40

力消散性材料を含む第 2 の層と、

前記第 1 の層の少なくとも一部を前記第 2 の層に固着する結着材料と、を含む、透明複合材料。

50

【請求項 8】

前記第 1 の金属酸化物が、 Al_2O_3 、 REO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される、請求項 7 に記載の透明複合材料。

【請求項 9】

前記ガラスセラミックスが、前記ガラスセラミックスの総重量を基準として、合計で 20 重量%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 7 に記載の透明複合材料。

【請求項 10】

前記力消散性材料が、ポリカーボネート、ポリアクリル、セルロースアセートブチレート、ナイロン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される材料を含む、請求項 7 に記載の透明複合材料。

10

【請求項 11】

前記結着材料が、ポリウレタン接着剤、ポリブチルビニル、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル接着剤、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される材料を含む、請求項 7 に記載の透明複合材料。

【請求項 12】

前記ガラスセラミックスが少なくとも 11 GPa の硬度を有する、請求項 7 に記載の透明複合材料。

【請求項 13】

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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される第 1 の金属酸化物と、 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される第 2 の金属酸化物と、を含むガラスセラミックスを提供する工程であって、前記第 1 の金属酸化物及び前記第 2 の金属酸化物は互いに異なり、前記ガラスセラミックスは理論上の最大値の少なくとも 50 % のインライン透過を有し、前記ガラスセラミックスはそれぞれが互いに垂直である x、y、及び z の寸法を有し、前記 x と前記 y の寸法はそれぞれ少なくとも 25 mm であり、並びに前記ガラスは前記ガラスの総重量を基準として 20 重量%以下の SiO_2 、20 重量%以下の B_2O_3 、及び 40 重量%以下の P_2O_5 を含有する、工程と、

20

30

力消散性材料を提供する工程と、

前記ガラスセラミックスと前記力消散性材料の少なくとも一方に結着材料を適用する工程と、

前記ガラスセラミックス及び前記力消散性材料を積層する工程と、を含む、透明複合材料の製造方法。

【請求項 14】

互いに異なる第 1 の金属酸化物及び第 2 の金属酸化物を含み、 T_g 及び T_x を有する複数のガラス体を提供する工程であって、 T_g と T_x との差が少なくとも 5 であり、前記ガラス体が前記ガラス体の総重量を基準として 20 重量%以下の SiO_2 、20 重量%以下の B_2O_3 、及び 40 重量%以下の P_2O_5 を含有する、工程と、

40

前記 T_g を上回って前記ガラス体を加熱する工程と、前記複数のガラス体の少なくとも一部を合体させてバルクガラス体を提供する工程と、

前記バルクガラス体を熱処理して前記ガラスセラミックスを形成する工程と、を更に含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の金属酸化物及び第 2 の金属酸化物が、 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 、 Z

50

n O、Z r O₂、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記ガラスセラミックスが、前記ガラスセラミックスの総重量を基準として、合計で 20 重量%以下の B₂O₃、G e O₂、P₂O₅、S i O₂、T e O₂、及びこれらの組み合わせを含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記バルクガラス体を熱処理する工程が、前記ガラスセラミックスの前記インライン透過及び硬度を実質的に最適化するために選択される目標熱処理手順を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

10

【請求項 1 8】

実験的熱処理手順を選択する工程、複数の試験ガラス体に様々な程度の実験的熱処理手順を受けさせる工程、前記熱処理された試験バルクガラス体のインライン透過を測定してインライン透過データを作成する工程、及びインライン透過データを使用して前記目標熱処理手順を選択する工程、を更に含む、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記結着材料が、ポリウレタン接着剤、ポリブチルビニル、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル接着剤、及びこれらの組み合わせから成る群から選択される材料を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記力消散性材料が、ポリカーボネート、ポリアクリル、セルロースアセテートブチレート、ナイロン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン及びこれらの組み合わせから成る群から選択される材料を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

(関連出願の相互参照)

本願は、2006年5月17日付申請の米国仮特許出願60/747,479の便益を主張し、その開示された全ての内容は、ここに参照により組み込まれる。

【0 0 0 2】

30

(発明の分野)

本開示は一般に透明な装甲に関する。より詳細には、本開示は透明なガラス及びガラスセラミックス合成物、及び透明なガラス及びガラスセラミックス合成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

小型武器発射体及び榴散弾の侵食を阻止するために設計された様々な透明な装甲材料が知られている。これら透明な装甲材料は、ラミネート複合材を形成するために互いに結着された酸化物ガラス系及びプラスチック層から作ることができる。

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

酸化物ガラス系の大部分は、ガラスの形成を補助するために既知のガラス形成体、例えば、S i O₂、B₂O₃、P₂O₅、G e O₂、及びT e O₂を使用する。世界知的所有権公開番号国際特許W O 2 0 0 3 / 0 1 1 7 7 6 及びローゼンフ란ツ (Rosenflanz) らの「アルミナ・希土類酸化物系のバルクガラスと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、761~64 (2004)) は、T_g 及びT_x を示すガラス体 (例えば、複数のガラスピーズ) を強化することにより形成され得る新規なバルクガラス及びガラスセラミックス組成物を報告している。これら新規なガラス及びガラスセラミックス材

50

料の新しい使い道及び用途を開発することが引き続き望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示は一般に透明な装甲に関する。より詳細には、本開示は透明なガラス及びガラスセラミックス合成物、及び透明なガラス及びガラスセラミックス合成物の製造方法に関する。

【0006】

本開示の一実施形態は、互いに異なる第1の金属酸化物及び第2の金属酸化物を含み、 T_g 及び T_x を有するガラスを含む第1の層であって、 T_g と T_x との差は少なくとも5であり、前記ガラスは理論上の最大値の少なくとも50%のインライン透過を有し、前記ガラスはそれぞれが互いに垂直であるx、y、及びzの寸法を有し、前記xと前記yの寸法はそれぞれ少なくとも25mmであり、前記ガラスは前記ガラスの総重量を基準として20重量%以下の SiO_2 、20重量%以下の B_2O_3 、及び40重量%以下の P_2O_5 を含有する、第1の層を含む、透明複合材料である。前記複合材料は、力消散性材料を含む第2の層と、前記第1の層の少なくとも一部を前記第2の層に固着する結着材料と、を含む。

10

【0007】

本開示の別の実施形態は、 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される第1の金属酸化物と、 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される第2の金属酸化物とを含むガラスセラミックスを含む第1の層であって、前記第1の金属酸化物及び前記第2の金属酸化物は互いに異なり、前記ガラスセラミックスは理論上の最大値の少なくとも50%のインライン透過を有し、前記ガラスセラミックスはそれぞれが互いに垂直であるx、y、及びzの寸法を有し、前記xと前記yの寸法はそれぞれ少なくとも25mmであり、前記ガラスは前記ガラスの総重量を基準として20重量%以下の SiO_2 、20重量%以下の B_2O_3 、及び40重量%以下の P_2O_5 を含有する、透明複合材料である。前記複合材料は、力消散性材料を含む第2の層と、前記第1の層の少なくとも一部を前記第2の層に固着する結着材料と、を含む。

20

30

【0008】

本開示の別の実施形態は、得られた透明な装甲用複合物の硬度及びインライン透過を最適化するために熱処理手順の終点を決定する方法である。驚くべきことに、本開示のガラスセラミックス前駆体が、ガラスセラミックスの硬度及びインライン透過の最適化を容易にする転移点（即ち、本明細書で定義されたような透過損失点（Transmission Loss Point））を示したことが見出された。前記透過損失点は一連のデータを作成し、熱処理手順の更なる進行（例えば、温度の上昇及び/又は滞留時間）がインライン透過の不可逆的及び著しい減少の結果となる点を決定するデータを評価することにより決定され得る。

40

【0009】

本開示の方法を用いて、高硬度及び高いインライン透過（即ち、理論上の最大値の少なくとも50%）の組み合わせを有する透明な装甲用複合物を作製することが可能である。本開示の透明な装甲用複合物は様々な用途、例えば、軍用車両及び装甲車（車、ジープ、トラック、航空機、戦車、列車、船舶、水陸両用車両等）の窓として、並びにゴーグル及びフェイスシールドのような個人用保護具に使用することができる。透明な装甲用複合物はまた、透明性が必要な静止オブジェクト（stationary object）、例えばビルの窓、ドア、バス停、避難所等に使用することも可能である。

【0010】

本願において、

50

「非晶質材料」とは、溶融物及び／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、

「セラミックス」はガラス、結晶性セラミックス、及びこれらの組み合わせを含み、

「複合金属酸化物」は、2つ又はそれ以上の異なる金属元素及び酸素（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、

「示差熱分析法」即ち「DTA」は、温度を上昇させながら、試料と熱的に不活性な参照、例えば Al_2O_3 との間の温度の差を測定する工程を含む手順を言う。不活性な参照の温度関数としての温度差のグラフは、試料に起こる発熱反応及び吸熱反応の情報を提供する。この手順を実施するための代表的な機器は、ドイツ国セルブ（Selb, Germany）のネッチ・インスツルメンツ社（Netzsch Instruments）から商品名「ネッチ（NETZSCH）STA 409 DTA / TGA」として入手可能である。試料の好適な量、例えば、400 mgを好適な不活性ホルダー（例えば、100 mLの Al_2O_3 サンプルホルダー）に定置し、静的空気中で好適な速度、例えば10 / 分で、初期温度（例えば、室温、又は約25）から最終温度（例えば1200）まで加熱することが可能である。

10

【0011】

「ガラス」とは、ガラス転移温度を呈する非晶質材料を指し、

「ガラスセラミックス」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スを指し、

「ガラスセラミックス前駆体」とは、熱処理を受けてガラスセラミックスを形成するガラス体を指し、

20

「熱処理手順」は、熱処理方法の処理パラメーター全て（例えば、温度、時間、圧力等）を指し、

「 T_g 」は、DTA（示差熱分析法）によって決定されるガラス転移温度を指し、

「 T_x 」は、DTA（示差熱分析法）によって決定される結晶化温度を指し、

「透過損失点」は、熱処理手順の更なる進行（例えば、温度の上昇及び／又は滞留時間）がインライン透過の不可逆的及び著しい減少の結果となる、所与のガラス熱処理手順の開始地点を指し、組成物の透過損失点は所与の熱処理手順に1つしか存在しない。

【0012】

「希土類酸化物」又は「REO」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 ）、及び酸化イッテルビウム（例えば、 Yb_2O_3 ）、並びにこれらの組み合わせを指す。

30

【0013】

更に、金属酸化物（例えば、 Al_2O_3 、複合 Al_2O_3 ・金属酸化物など）は、例えばガラスセラミックス中で結晶質である、との指定がない限り、そのガラスセラミックスは、ガラスであっても、結晶質であっても、一部がガラスで一部が結晶質であってもよいことは、本明細書において理解されるべきである。例えば、ガラスセラミックスが Al_2O_3 と ZrO_2 とを含む場合、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 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）。

40

【0014】

50

本開示による透明な装甲用複合物の製造の上記要約は、本開示による透明な装甲用複合物の製造のあらゆる実施の、それぞれの開示された実施形態を説明することを意図するものではない。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挙には、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】

【0015】

本開示の透明な装甲用複合物は、結着材料で共に結着される少なくとも2つの層を含む。第1の層は、合成物が悪環境要素（例えば、衝撃、ひっかき傷、摩耗、悪天候等）にさらされたときに第一防御線としての役割を果たす、高硬度のガラス又はガラスセラミックス材料を含む。加えて、第1の層は発射体を変形させることができ、従って装甲用複合物への結果として生じる衝撃を軽減する。

10

【0016】

PCT国際公開特許出願WO2003/011776、及びローゼンフ란ツ（Rosenf lantz）らの「アルミナ・希土類酸化物系のバルクガラスと超硬ナノセラミックス（Bulk g lasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides）」（ネイチャー（Nature）430、761～64（2004））は、本開示に記載の透明な装甲用複合物の第1の層の製造に有用なガラス及びガラスセラミックスの形成に使用することが可能な新規ガラスの組成物を報告し、本明細書に参照として組み込まれる。本開示による第1の層の製造に有用なガラス及びガラスセラミックス前駆体はまた、他の技術、例えば、直接熔融鑄造（direct melt casting）、熔融噴霧（melt atomization）、無容器浮上（containerless levitation）、レーザー回転熔融（laser spin melting）、及び当業者に既知の他の方法（例えば、「セラミックスの急速凝固（Rapid Solidification of Ce ramics）」、ブロックウェイ（Brockway）ら、メタル・アンド・セラミックス・インフォメーションセンター（Metals And Ceramics Information Center）、防衛情報分析センター局（A Department of Defense Information Analysis Center）、オハイオ州コロンバス（Columbus, OH,）、1984年1月を参照のこと）などによって得ることもできる。

20

【0017】

第1の層のガラス又はガラスセラミックスは一般に、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。ガラス又はガラスセラミックスを製造するために用いることのできる金属酸化物類には、例えば、 Al_2O_3 ； TiO_2 ；希土類酸化物類（REO）、例えば 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 ； ZrO_2 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 WO_3 、 V_2O_5 、 Ga_2O_3 、並びにアルカリ土類金属酸化物、例えばCaO及びBaOが挙げられる。本開示による透明な装甲用複合物の製造に有用なガラス及びガラスセラミックスの例には、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、共晶組成又はそれに近い組成を含む。

30

40

【0018】

これら組成物及び、参照より本明細書に組み込まれる、PCT国際公開特許WO2003/011781、WO2003/011776、WO2005/061401、米国特許出願第11/273,513号（2005年11月14日）（代理人整理番号61351US002）、及びローゼンフ란ツら、「アルミナ・希土類酸化物系のバルクガラスと超硬ナノセラミックス」、ネイチャー430、761～64（2004）に開示されている組成物に加え、共晶組成を含むその他の組成は、本開示の閲覧後の当業者には明白であろう。

【0019】

50

いくつかの実施形態において、第1及び第2の金属酸化物は、 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される。
【0020】

いくつかの実施形態において、第1の金属酸化物は、 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択され、及び第2の金属酸化物は、 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 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される。いくつかの実施形態において、第1の金属酸化物は、 Al_2O_3 、 REO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、及びそれらの複合金属酸化物から成る群から選択される。
。

【0021】

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成る群から選択される一定限定量のオキシドを組み込むことが好ましい場合がある。これらの金属酸化物は、使用する場合、所望の性質に応じて典型的にはガラス又はガラスセラミックスの0～20（いくつかの実施形態では、0～15、0～10、又は更に0～5）%の範囲の量で添加される。

【0022】

いくつかの実施形態において、ガラス又はガラスセラミックスはガラス又はガラスセラミックスの総重量を基準として少なくとも20（いくつかの実施形態では、好ましくは少なくとも25、30、35、40、45、50、55、60、65、70又は更に少なくとも75）重量%の Al_2O_3 、及び Al_2O_3 （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 、及びそれらの複合金属酸化物）以外の金属酸化物を含む。

【0023】

いくつかの実施形態において、ガラス又はガラスセラミックス前駆体は、第1の金属酸化物及び第2の金属酸化物を含む複数のガラス体（例えば、ビーズ）を合体させることにより形成され、 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総重量を基準として、20（いくつかの実施形態では、15、10、5、3、2、又は更に1）重量%以下の SiO_2 、20（いくつかの実施形態では、15、10、5、3、2、又は更に1）重量%以下の B_2O_3 、及び40（いくつかの実施形態では、30、20、10、5、3、2、又は更に1）重量%以下の P_2O_5 を含有する。合体工程は、複数のガラス体の熱及び/又は圧力を印加することにより行われ得る。参照により本明細書に組み込まれるPCT国際公開特許出願WO2003/011776は、複数のガラスを合体する方法を開示している。ガラスセラミックス前駆体を所望の形状に形成するために合体工程を用いることが可能である。ガラスセラミックス前駆体はまた、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第60/797,847号（代理人整理番号62097US002）、発明の名称「ガラス体の再形成方法（Method of Reshaping a Glass Body）」（2006年5月3日）を有する同時係属出願に報告されている方法を用いて形成することも可能である。

【0024】

いくつかの実施形態において、組成物及び/又は寸法の異なるガラス体の混合を合体させてガラス又はガラスセラミックス前駆体を形成することも可能である。不連続特性を有するガラスを作製するために選択する組成物を変えてもよい。組成の異なるガラス体を合体する前に均一に混合してもよく、又は組成の異なるガラス体を、例えば、結果として得

10

20

30

40

50

られる物品内に個別の層或いは立体構成を形成するために意図的に分離させてもよい。例えば、ガラス体の組成物及び／又は工程条件によって、合体後に得られた物品が個別の層を含んでもよい。所望の結果を得るためにこれら層を互い違いにすることが可能である。反対に、合体後に一方の層を他方の層の中にマイグレーションしてもよい。ガラス体の組成物及び／又は工程は、任意のマイグレーション効果を変化させるために最適化され得る。

【0025】

1つの例において、ガラス又はガラスセラミックスの外側部分（即ち、結着材料と反対側の表面）は硬い組成物を含有してもよく、内側部分（即ち、結着材料及び第2の層に隣接した表面）は高強度を有することが可能である。

10

【0026】

合体させるガラス体はまた、非ガラス材料と混合して合成物ガラス又はガラスセラミックスを作製することができる。かかる非ガラス材料の例には、金属類（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。非ガラス材料は合体及び熱処理の温度及び圧力で劣化してはならない。合成物ガラスセラミックス前駆体の組成は、インライン透過及び／又は得られるガラスセラミックスの硬度に悪影響を与える場合がある。

【0027】

広くは、本開示による透明な装甲用複合物製造用のガラス又はガラスセラミックスを形成するのに使用され得るガラスは、適切な金属酸化物源を加熱して溶解物、望ましくは均質な溶解物を形成し、次に溶解物を冷却してガラスを提供することで製造することができる。ガラス材料のいくつかの実施形態は、任意の好適な燃焼加熱炉（例えば、誘導加熱炉、ガス燃焼炉、若しくは電気炉）で、又は、例えば、火炎若しくはプラズマで、例えば、金属酸化物源を融解して製造することが可能である。得られた溶解物は、多くの種類の冷却媒体のいずれか、例えば、高速エアジェット、液体、グラファイト又は金属板（冷やした板を含む）、金属ロール（冷やした金属ロールを含む）、金属球（冷やした金属球を含む）等に溶解物を放出して冷却する。

20

【0028】

1つの方法では、本開示による透明な装甲用複合物の第1の層を形成するのに使用され得るガラスは、例えば、参照により組み込まれる米国特許第6,254,981号に開示されている火炎溶融を利用して製造することができる。簡潔に言うと、金属酸化物の源原料は「顆粒材」と呼ばれることもある粒子に形成される。顆粒材は典型的には、金属酸化物源を粉砕、凝集（スプレー乾燥）、融解、焼結して製造される。火炎に供給される顆粒材の寸法は、一般に得られる非晶質の粒子状材料の寸法を決定する。顆粒材を、メタン-空気バーナー、アセチレン-酸素バーナー、水素-酸素等のようなバーナーに直接供給する。続いて、材料を、例えば、水、冷却油、空気等で急冷する。

30

【0029】

溶解物、冷却／急冷溶解物、及び／又はガラスを形成する他の技術には、気相急冷法、プラズマ溶射、溶融抽出、ガス又は遠心力噴霧、好適な前駆体の熱分解（火炎若しくはレーザー又はプラズマ支援型を含む）、金属前駆体の物理的蒸気合成（PVS）、及びメカノケミカル処理が挙げられる。

40

【0030】

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。又、急速な冷却を還元性、中性、又は酸化性環境などの制御大気下で実施して、冷却中に、望ましい酸化状態などを維持し及び／又は操作してもよい。その大気はまた、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。

【0031】

ガラスセラミックスを第1の層として用いる実施形態において、ガラスセラミックス前

50

駆体の熱処理は、ガラスセラミックスをもたらしガラスを熱処理する当該技術分野において既知の方法を含む様々な方法のいずれかで行うことができる。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。温度は、800 ~ 1600 の間のいずれかの範囲、典型的には900 ~ 1400 であってよい。又、熱処理のうちのいくつかを、バッチ（例えば、核生成工程用）で、及びもう1つを連続的に（例えば、結晶成長工程用及び所望の密度を得るために）実施することも本発明の範囲に含まれる。核生成工程では、温度は典型的には約900 ~ 約1100 の範囲、いくつかの実施形態において、好ましくは約925 ~ 約1050 の範囲である。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発生させてもよい。或いは、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。熱処理は空気以外の大気中で行うことができる。場合によっては、還元大気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などにおいて、ガス圧力下で熱処理すると望ましい場合もある。

10

20

30

40

50

【0032】

いくつかの実施形態において、ガラスセラミックス物品製造のための目標熱処理手順は、複数の試験ガラス体に様々な程度の実験的熱処理手順を受けさせる工程によって決定される。用語「目標熱処理手順」は、所望のガラスセラミックス物品を形成するためにガラスセラミックス前駆体を熱処理するのに使用される実際の熱処理手順を言う。用語「実験的熱処理手順」は、透過損失点を特定するために、複数の試験ガラス体に様々な程度の実験的熱処理手順を受けさせることにより目標熱処理手順を進展させるために用いられる熱処理手順を言う。目標熱処理手順は、実験的熱処理手順が、典型的には進み続ける（即ち、試料に更なる熱処理を受けさせる）目標熱処理手順の終点までの実験的熱処理手順と一致する。

【0033】

本開示によるガラスセラミックス前駆体を熱処理するのに用いられる熱処理手順は当業者によって開発された任意の手順であり得る。例えば、熱処理手順は、その他の変数が一定に保たれている間に（単位時間につき）一定の速度で上昇する温度を含んでもよい。他の実施形態において、熱処理手順は一定温度を含んでもよく、熱処理の程度は主として試料滞留時間によって決定される。更なる実施形態において、熱処理手順は工程中の温度変化を含む。更なる実施形態において、熱処理手順は、一定な滞留時間、一定な開始温度、及び温度上昇が変化する割合を有する。更なる実施形態において、熱処理方法の複数の変数は、熱処理手順の進行中に変化する。

【0034】

特定の実施形態において、熱処理手順は少なくとも2つの段階を含んでもよい。第1段階は、ガラスの第1の結晶化温度近くの温度（ ± 50 ）まで加熱し、温度を1分、5分、20分又は更には1時間保持してガラスの一部を少なくとも結晶化する工程を含む。第2段階は本質的に、任意の速度で加熱し、第1段階の保持温度より高い温度を達成する工程を含む。いくつかの実施形態において、ガラスセラミックスは、第1段階の保持温度からおよそ室温に冷却され、続いて第2段階で再加熱され得る。いくつかの実施形態において、第2段階の手順に従って熱処理を行うことにより物品の亀裂及び反りが減少することが見い出された。特定の実施形態において、この目標手順はまた総熱処理時間を最短とするのに有益であり、これにより製造性が向上する。

【0035】

試験ガラス体に様々な程度の実験的熱処理手順を受けさせた後、熱処理された試料体は、インライン透過及び任意で硬度を評価することができる。インライン（及び所望により硬度）データは、次に、透明な装甲用複合物の第1の層を作製するためにガラスセラミックス前駆体に適用される目標熱処理手段を決定するために評価される。

【0036】

一般に硬度は熱処理手順が進むにつれて上昇するので、得られたデータを評価して目標

熱処理手順を決定するために硬度を測定する必要がある場合がある。

【0037】

試料のインライン透過は、パーキン・エルマー・ラムダ (Perkin Elmer Lambda) 900 分光光度計のような従来の分光光度計を使用して測定することができる。一般に、吸収及び分散がない場合の光学的に均一な材料の透過は、前側及び裏側の材料固有の反射 $R = ((n - 1) / (n + 1))^2$ によってのみ制限され、屈折率、 n のみに依存する。透過 T_{th} の理論上の最大値は $(1 - R)^2$ である。本開示及び添付された特許請求の範囲の文脈において、材料のインライン透過率は、600 ~ 650 nm の光波長で厚さ 1.2 ミリメートルの試料を測定することで決定される。

【0038】

試験ガラス体は、透明な装甲用複合物の第 1 の層を形成するのに用いるガラスセラミックス前駆体と同じ化学的及び物理的特性を、好ましくは有する。他の実施形態において、試験ガラス体の化学的及び物理的特性は、透明な装甲用複合物を形成するのに用いるガラスセラミックス前駆体化学的及び物理的特性と同一である。更に別の実施形態において、試験ガラス体の寸法は、透明な装甲用複合物を形成するのに用いるガラスセラミックス前駆体の寸法とは異なる。試験ガラス体及び透明な装甲用複合物を形成するのに用いるガラスセラミックス前駆体の物理的及び / 又は化学的特性変動は、比較実験から得た情報並びに当業者に既知の情報及び技術アセスメントを用いて説明することができる。

【0039】

インライン透過 (及び所望により硬度) データは、ガラスセラミックス物品の所望の特性に応じ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ではガラスセラミックス物品の最小インライン透過率が必要であり、最大硬度を得ることが望ましい。このシナリオでは、最小インライン透過率を維持したままで最大硬度を提供する熱処理手順を決定することによりデータを評価することができる。

【0040】

他の実施形態では、ガラスセラミックスのインライン透過及び硬度を実質的に最適化することが望ましい。本開示の文脈において、インライン透過及び硬度は、熱処理手順の更なる進行 (例えば、温度の上昇及び / 又は滞留時間) がインライン透過の不可逆的及び著しい減少の結果となったときに実質的に最適化されたと考えられる。

【0041】

いくつかの実施形態において、試験体のインライン透過 (及び所望により硬度) データは、熱処理手順の透過損失点を決定するために評価される。その後、熱処理手順は透過損失点まで続けられ透明な装甲用複合物を形成する。いくつかの実施形態では、低いインライン透過でより硬い材料を形成するために透過損失点を上回るのが望ましい場合がある。この場合、目標熱処理手順は、硬度とインライン透過の所望の組み合わせを得るために透過損失点を超えて進められる。

【0042】

いくつかの実施形態において、透明な装甲用複合物の第 1 の層は、透過損失点におけるガラスセラミックスのインライン透過の 30 (いくつかの実施形態では、25、20、15、10、又は更に 5) % 以内のインライン透過を有するガラスセラミックスである。他の実施形態において、透明な装甲用複合物の第 1 の層は、目標熱処理手順の透過損失点の温度である 50 (いくつかの実施形態では、40、30、20、又は更に 10) 以内の温度で加熱することを含む熱処理手順を受ける。

【0043】

いくつかの実施形態において、本開示の方法に従って製造される透明な装甲用複合物のガラス又はガラスセラミックスの第 1 の層は、理論上の最高値の少なくとも 50 (いくつかの実施形態では、55、60、65、又は更に 70) % であるインライン透過を有する。いくつかの実施形態において、本開示の方法に従って製造される透明な装甲用複合物のガラス又はガラスセラミックスの第 1 の層は、少なくとも 11 (いくつかの実施形態では、好ましくは少なくとも 14、15、16、17、又は更に少なくとも 18) GPa の硬

10

20

30

40

50

度を有する。いくつかの実施形態において、本開示の方法に従って製造される第1の層のガラスセラミックスは、少なくとも140（いくつかの実施形態では、少なくとも150、175、200、又は更に250）GPaのヤング率を有する。

【0044】

本開示の方法に従って製造される透明な装甲用複合物の第1の層は、所望の用途に応じて様々な寸法及び形状に製造することができる。いくつかの実施形態において、透明な装甲用複合物の第1の層はx、y、及びzの寸法を有し、それぞれが互いに垂直であり、xとyの寸法はそれぞれ少なくとも25（いくつかの実施形態では、50、100、500、又は更に1000以上）ミリメートルである。いくつかの実施形態において、zの寸法は少なくとも0.5（いくつかの実施形態では、1、2、3、5、10、25、又は更に100）ミリメートルである。

10

【0045】

透明な装甲用複合物の第2の層は力消散性材料（力消散性材料）を含む。力消散性材料は当業者に既知の任意の材料であることができ、例えば、ポリカーボネート、ポリアクリル（キャストアクリル（cast acrylic）、ポリメチルメタクリレート、修飾されたアクリル等を含む）、セルロースアセテートブチレート、アイオノマー、ナイロン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン（熱硬化性及び熱可塑性）、これらの組み合わせ等が挙げられる。いくつかの好ましい実施形態において、力消散性材料はポリカーボネート又はポリアクリルを含む。

20

【0046】

いくつかの実施形態において、力消散性材料はまた、結着材料と反対側の表面上に保護ハードコーティング（protective hard coating）を含有してもよい。力消散層の厚さは典型的には0.1～100（いくつかの実施形態において、0.5～50）ミリメートルの厚さで変動する。力消散性材料は、結着されて、より厚い層を形成する同一又は異なる材料の複数層を含んでもよい。

【0047】

第1の層を第2の層に固着するのに用いられる結着材料は当業者に既知の任意の結着材料であることができ、例えば、ポリウレタン接着剤、ポリブチルビニル、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル接着剤、これらの組み合わせ等が挙げられる。

30

【0048】

結着材料は、第1の層と第2の層との間の中間面の相当部分全体に均一に適用することができ、又は中間面の選択部分に適用することができる。結着材料は、当業者には既知の適用法及び/又は積層法を用いて適用することができる。

【0049】

本開示の別の実施形態において、透明な装甲用複合物は追加層を更に含んでもよく、例えば、OEM安全ガラス、OEM強化ガラス、フロートガラスのようなシリカ系ガラスの層、又は任意の他の好適なシリカ系ガラスの層が挙げられる。

【実施例】

【0050】

（実施例1）

磁器の瓶に、 HNO_3 を使用してpHを4に調節したDI水1000gを充填した。続いて、次のオキシド粉末を添加した：385gの Al_2O_3 、330gの La_2O_3 、100gの Gd_2O_3 、及び185gの ZrO_2 。 La_2O_3 粉末を、バッチ混合の前に6時間の間700℃で、か焼した。約2000gのアルミナミリング媒体を瓶に加え、内容物を120rpmで72時間粉碎した。粉碎後、得られたスラリーをガラスのピーカーに移動し、磁性攪拌器で攪拌した。スラリーをピーカーに移動した直後、 NH_4Cl の40mL溶液を、0.5モルを加えてスラリーをゲル状稠度にするために濃化した。次に、このゲル状の物質をガラス皿に移動し、121℃（250°F）の強制対流空気乾燥器の中で乾燥した。得られた乾燥粉末ケーキを1250℃で2時間、更にか焼して残留水分を完全に除去した。

40

50

【0051】

乳鉢と乳棒で粉碎した後、得られた事前に篩い分けた粒子を、漏斗を通して、5標準リットル/分としてアルゴンガス大気下で、粒子を溶解した水素/酸素トーチ火炎にゆっくりと供給し(約0.5g/分)、連続循環している乱流水(20℃)19リットル(5ガロン)の中に直接運び入れて融解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.)から入手の、ベスレヘムベンチバーナー(Bethlehem bench burner)PM2Dモデル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。トーチでの水素及び酸素流量は、次の通りである。水素流量は42標準リットル/分、及び酸素流量は18標準リットル/分。火炎が水に当たる角度は約90°、バーナーから水面への火炎の長さは約38cmであった。

10

【0052】

得られた融解及び急冷された粒子を平なべに収集し110℃で乾燥した。粒子の形状は球形、寸法は数十ミクロンから250µmに及んだ。63ミクロン~125ミクロン間のビーズの一部から、光学顕微鏡で見たときに95%を超えるビーズが透明であった。

【0053】

90ミクロン~125ミクロンの寸法のビーズ5gをグラファイトダイ(直径10mm)に定置し、30MPaの加圧で915℃で加熱圧搾してガラス円筒とした。次に、ガラス円筒を1.2mmの厚さの円板に切断し、磨いて光学的に平坦な表面とした。

20

【0054】

パーキン・エルマー・ラムダ900分光光度計のような従来の分光光度計を使用してインライン透過データ作成し、約55%が600nm~650nmの波長の光であることが認められた。この試料材料($n = 1.84$)の屈折率に関しては、 T_{th} は83.9%であった。従って、この試料のガラス材料のインライン透過は理論上の最大値の約66%であった。

【0055】

500gグラム・インデント荷重を用いるビッカース(Vickers)圧子を備えた従来の微小硬さ試験機(日本国東京のミットヨ(Mitutoyo Corporation)社から商品名「ミットヨMVK-VL(MITUTOYO MVK-VL)」として入手される)を使用して硬度測定を行った。微小硬度測定を、その開示が参照することにより本書に組み込まれる、ASTM試験方法E384「材料の微小硬度の試験方法」(1991年発行)のガイドラインに従って行った。硬度値は20測定値以上の平均である。平均硬度は9.23GPa+/-0.12GPaであることが認められた。

30

【0056】

現在の実施例で作製したガラス円板を、結晶化を誘発し硬度を高めるために950℃~1250℃の間の様々な温度で更に熱処理した。熱処理は、ドイツ国セルブのネッチ・インスツルメンツ社から商品名「ネッチ(NETZSCH)STA409DTA/TGA」として入手可能な膨張計を使用して行った。試料をAl₂O₃サンプルホルダーに定置し、静的空気中で10℃/分で初期温度(例えば、室温、又は約25℃)から最終温度(例えば950℃)まで加熱する。

40

【0057】

光の透過及び硬度をそれぞれのアニーリング温度で測定した。結果を表1に示している。

【0058】

【表 1】

表 1

	アニーリング温度、℃					
	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

10

【0059】

表 1 の結果に基づいて、選択される熱処理手順の透過損失点の温度は約 1125 であると推測される（透過損失点は追加的アニーリング温度を含めることで更に正確に決定することが可能である）。

【0060】

（実施例 2）

約 200 g のビーズを実施例 1 に記載の通りに製造した。125 ~ 63 マイクロメートルのビーズ 150 g を 7.6 cm x 7.6 cm (3 x 3 インチ) の正方形のダイの中に定置し、加荷重 20 MP の下で 925 で加熱圧搾した。得られた材料は厚さ約 6 mm を有するガラス板であった。高度は 9.1 GPa + / - 0.13 GPa であると決定された。

20

【0061】

ガラス板とアルミニウム構造との間のシリコンゴムシールを用いて、ガラス板をアルミニウム構造に固定した。片の露出領域は 6.35 cm x 6.35 cm (2.5 x 2.5 インチ) であった。片の厚さは 6 mm であった。この試料を 9 mm のガス銃 (8.27 MPa (1200 psi) (オハイオ州デイトン (Dayton, Ohio) のフィジカル・アプリケーション社 (Physics Applications Inc.) 製) を使用して試験した。発射体は 9 mm のフルメタル・ジャケットで覆った。ガラス板と銃身の出口との間の距離は 2.13 m (7 フィート) であった。速度は、「モデル 35」オーラー (Oehler) ストップウォッチ (テキサス州オースチン (Austin Texas) のオーラー・リサーチ社 (Oehler Research, Inc.)) で測定した。測定された速度は 259.1 m / 秒 850 フィート / 秒) であった。ガラス板は衝撃で砕けたが、発射体はその平らにされバラバラになったジャケットを剥離した。発射体はターゲット・ホルダー (target holder) の後ろの段ボール箱の内側に捕えられるのに十分なほどに減速した。



30

【0062】

本発明の構造及び機能の詳細に加えて、上記説明及び実施例に記載される上述の透明な装甲用複合物製造の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、特にガラス組成物の詳細に関する変更は、添付の特許請求の範囲が示されるところの、及びそれらの構造及び方法と同等である用語の意味が示す範囲において、本発明の原理内でなされ得る。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2007/068550
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C03C 17/28(2006.01); C03C 3/062(2006.01); C03C 3/064(2006.01); C03C 3/066(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) 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.
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	1-20
Y	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	1-20
A	JP 2,691,263 B2 (OHARA INC) 17 DECEMBER 1997 See claim 1; Example; Table 1	1-20
A	KR 10-0372374 B1 (CHO, DONG-HA) 19 FEBRUARY 2003 See abstract; Claims 1-3	1-20
<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 18 OCTOBER 2007 (18.10.2007)		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/US2007/068550

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
 Information on patent family members

 International application No.
PCT/US2007/068550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		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
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2007/068550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		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	05.09.2006
		US7147544BB	12.12.2006
		US7168267BB	30.01.2007
		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/US2007/068550

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

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, 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 バング, 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) 4F100 AA17A AA19A AA20A AA21A AA22A AA23A AA25A AA27A AG00A AJ06B

AK03B AK25C AK27B AK41B AK45B AK46B AK51B AK51C AS00B BA03

BA07 CB00C GB07 GB32 GB87 JB13C JB14C YY00A

4G061 AA04 AA20 BA01 BA02 BA12 CA05 CB04 CB05 CB16 CD02

CD20 DA22 DA32 DA42 DA46