

(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2013-520387

(P2013-520387A)

(43) 公表日 平成25年6月6日(2013.6.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 3/095 (2006.01)</b>	C O 3 C 3/095	4 G O 6 2
<b>C03C 3/097 (2006.01)</b>	C O 3 C 3/097	5 B O 8 7
<b>G06F 3/041 (2006.01)</b>	G O 6 F 3/041 3 1 O	5 F 1 5 1
<b>H01L 31/04 (2006.01)</b>	G O 6 F 3/041 3 3 O A	
	H O 1 L 31/04 M	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)		

(21) 出願番号	特願2012-554246 (P2012-554246)	(71) 出願人	504299782
(86) (22) 出願日	平成23年2月24日 (2011.2.24)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成24年10月22日 (2012.10.22)		Schott AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/000888		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラッセ 10
(87) 国際公開番号	W02011/104018		Hattenbergstr. 10, D-
(87) 国際公開日	平成23年9月1日 (2011.9.1)		55122 Mainz, Germany
(31) 優先権主張番号	102010009585.0	(74) 代理人	100094112
(32) 優先日	平成22年2月26日 (2010.2.26)		弁理士 岡部 譲
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100102808
			弁理士 高梨 憲通
		(74) 代理人	100128646
			弁理士 小林 恒夫
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高い弾性率を有するアルミノケイ酸リチウムガラス及びその製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、アルミノケイ酸リチウムガラス及びアルミノケイ酸リチウムガラスを製造する方法に関し、該ガラスは、(mol%で)以下の組成: 60~70 SiO<sub>2</sub>、10~13 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.0~0.9 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、9.6~11.6 Li<sub>2</sub>O、8.2~<10 Na<sub>2</sub>O、0.0~0.7 K<sub>2</sub>O、0.0~0.2 MgO、0.2~2.3 CaO、0.0~0.4 ZnO、1.3~2.6 ZrO<sub>2</sub>、0.0~0.5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、0.003~0.100 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.0~0.3 SnO<sub>2</sub>、0.004~0.200 CeO<sub>2</sub>を有する。以下の比率及び条件: (Li<sub>2</sub>O + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) > 2、0.47 < Li<sub>2</sub>O / (Li<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) < 0.70、0.8 < CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZnO + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CeO<sub>2</sub> < 3 (式中、6つの酸化物のうち少なくとも4つが含まれる)が、本発明によるガラスに適用される。このようなアルミノケイ酸リチウムガラスは、少なくとも82 GPaの弾性率を有する。その上、それは、540 未満のガラス転移温度T<sub>g</sub>及び/又は1150 未満の加工温度を有する。ガラスは、フロートプロセスを用いた成形に好適であり、少なくとも550 N/mm<sup>2</sup>の曲げ強度を有し得るように化学的及び/又は熱的に強化することができる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アルミノケイ酸リチウムガラスであって、mol %で組成：

60 ~ 70	SiO <sub>2</sub>
10 ~ 13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.0 ~ 0.9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9.6 ~ 11.6	Li <sub>2</sub> O
8.2 ~ < 10	Na <sub>2</sub> O
0.0 ~ 0.7	K <sub>2</sub> O
0.0 ~ 0.2	MgO
0.2 ~ 2.3	CaO
0.0 ~ 0.4	ZnO
1.3 ~ 2.6	ZrO <sub>2</sub>
0.0 ~ 0.5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0.003 ~ 0.100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.0 ~ 0.3	SnO <sub>2</sub>
0.004 ~ 0.200	CeO <sub>2</sub>

10

を、以下の関係：

$$(Li_2O + Al_2O_3) / (Na_2O + K_2O) > 2、$$

$$0.47 < Li_2O / (Li_2O + Na_2O + K_2O) < 0.70、$$

20

$$0.8 < CaO + Fe_2O_3 + ZnO + P_2O_5 + B_2O_3 + CeO_2 < 3 \text{ (式中、6つの酸化物のうち少なくとも4つが含まれる)}$$

に応じて含み、

該アルミノケイ酸リチウムガラスが、少なくとも82 GPaの弾性率を示し、

540 未満のガラス転移点 $T_g$ 及び/又は1150 未満の作業点を有し、

フロートプロセスによって成形されるのに好適であり、

該アルミノケイ酸リチウムガラスがEN 1288-5に従うダブルリング法で測定される場合、少なくとも550 N/mm<sup>2</sup>の曲げ強度を有するように、化学的及び/又は熱的に強化することができる、アルミノケイ酸リチウムガラス。

30

## 【請求項 2】

$8.0 \times 10^{-6} K^{-1} \sim 9.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ の線熱膨張係数 (20 ~ 300)を示す、請求項 1 に記載のアルミノケイ酸リチウムガラス。

## 【請求項 3】

合わせて全組成の少なくとも0.1 mol %を占める、すなわち、 $SnO_2 + CeO_2 + Fe_2O_3 > 0.1$ である、 $Fe_2O_3$ 、 $CeO_2$ 及び $SnO_2$ を含む清澄成分の群から少なくとも2つの成分を含み、かつ/又は、 $SnO_2$ の含有量が0.5 wt %以下である、前記請求項のいずれか一項に記載のアルミノケイ酸リチウムガラス。

## 【請求項 4】

ガラス原材料中において技術的又は経済的に避けられない残渣を除き、 $TiO_2$ 及び/又は $MgO$ 及び/又は $As_2O_3$ 及び/又は $Sb_2O_3$ 及び/又は $V_2O_5$ 及び/又は $Bi_2O_3$ 及び/又は $PbO$ を含まない、請求項 3 に記載のアルミノケイ酸リチウムガラス。

40

## 【請求項 5】

前記ガラスに由来するLiイオンをより大きなイオン半径を有するイオンと交換することによって化学的に強化された、前記請求項のいずれか一項に記載のアルミノケイ酸リチウムガラス。

## 【請求項 6】

mol %で以下の範囲：

62 ~ 68	SiO <sub>2</sub>
10 ~ 12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

50

0 . 0 ~ 0 . 7	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 0 . 1 ~ 1 1 . 1	L i <sub>2</sub> O
8 . 6 ~ 9 . 8	N a <sub>2</sub> O
0 . 0 ~ 0 . 3	K <sub>2</sub> O
0 . 0 0 ~ 0 . 0 8	M g O
0 . 5 ~ 1 . 7	C a O
0 . 0 ~ 0 . 2	Z n O
1 . 5 ~ 2 . 1	Z r O <sub>2</sub>
0 . 0 ~ 0 . 3	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0 . 0 0 3 ~ 0 . 0 8 0	F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0 . 0 5 ~ 0 . 3 0	S n O <sub>2</sub>
0 . 0 4 ~ 0 . 1 0	C e O <sub>2</sub>

10

の組成を含む、前記請求項のいずれか一項に記載のアルミノケイ酸リチウムガラス。

【請求項 7】

m o l %で以下の範囲：

6 3 ~ 6 7	S i O <sub>2</sub>
1 0 . 8 ~ 1 1 . 5	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0 . 1 ~ 0 . 6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 0 . 3 ~ 1 0 . 8	L i <sub>2</sub> O
9 . 0 ~ 9 . 5	N a <sub>2</sub> O
0 . 1 ~ 0 . 3	K <sub>2</sub> O
0 . 0 0 ~ 0 . 0 5	M g O
0 . 6 ~ 1 . 4	C a O
0 . 0 ~ 0 . 1	Z n O
1 . 6 ~ 2 . 0	Z r O <sub>2</sub>
0 . 0 ~ 0 . 1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0 . 0 0 3 ~ 0 . 0 8 0	F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0 . 1 ~ 0 . 2	S n O <sub>2</sub>
0 . 0 4 ~ 0 . 0 7	C e O <sub>2</sub>

20

の組成を含む、前記請求項のいずれか一項に記載のアルミノケイ酸リチウムガラス。

30

【請求項 8】

少なくとも 8 2 G P a の弾性率並びに 5 4 0 未満のガラス転移点及び / 又は 1 1 5 0 未満の作業点を有する、アルミノケイ酸リチウムガラス物品を製造する方法であって、  
m o l %で以下の範囲：

6 0 ~ 7 0	S i O <sub>2</sub>
1 0 ~ 1 3	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0 . 0 ~ 0 . 9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9 . 6 ~ 1 1 . 6	L i <sub>2</sub> O
8 . 2 ~ < 1 0 . 0	N a <sub>2</sub> O
0 . 0 ~ 0 . 7	K <sub>2</sub> O
0 . 0 ~ 0 . 2	M g O
0 . 2 ~ 2 . 3	C a O
0 . 0 ~ 0 . 4	Z n O
1 . 3 ~ 2 . 6	Z r O <sub>2</sub>
0 . 0 ~ 0 . 5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0 . 0 0 3 ~ 0 . 1 0 0	F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0 . 0 ~ 0 . 3	S n O <sub>2</sub>
0 . 0 0 4 ~ 0 . 2	C e O <sub>2</sub>

40

の組成を、以下の関係：

$$(L i_2 O + A l_2 O_3) / (N a_2 O + K_2 O) > 2、$$

50

$$0.47 < \text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 0.70、及び$$
$$0.8 < \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 < 3$$

に依じて有するガラス溶融物を調製する工程と、

特にフロートプロセスによってアルミノケイ酸リチウムガラス物品を形成する工程と、を少なくとも含む、アルミノケイ酸リチウムガラス物品を製造する方法。

【請求項 9】

清澄成分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  及び / 又は  $\text{SnO}_2$  のうち少なくとも 2 つを前記溶融物に添加し、この添加成分が、合わせて全組成の少なくとも 0.1 mol % を占める、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

ハロゲン化物塩、とりわけ、 $\text{NaCl}$  及び / 又は  $\text{KCl}$  を清澄成分として添加し、清澄成分の含有量が、好ましくは全組成の 0.2 wt % ~ 2.0 wt % の共通する範囲にある、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

硫酸塩を清澄成分として添加する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

とりわけ前記アルミノケイ酸リチウムガラスに由来する  $\text{Li}$  イオンをより大きなイオン半径を有するイオンと交換することによって、前記アルミノケイ酸リチウムガラス物品を化学的に強化し、かつ / 又は熱的に強化する、請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記アルミノケイ酸リチウムガラスを、1 kPa ~ 9 kPa の吹込み圧において  $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  ~  $500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  の熱伝達係数を有する、ソーダ石灰ガラス用の従来型の空気調節システムを用いて熱的に強化する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

高い圧縮強度及び剛性が必要とされる分野における、高強度の板又は窓ガラスとしての、とりわけ、車両用窓ガラスのためのガラス体としての、電子モジュール及びソーラーモジュール用の基板としての、ソーラーモジュール用の部品としての、タッチパッドデバイス又はタッチパネルデバイスの制御素子としての、ハードディスク用の基板としての、携帯用電気通信デバイスのためのカバー又はディスプレイとしての、請求項 8 ~ 13 のいずれか一項に記載のアルミノケイ酸リチウムガラス物品の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミノケイ酸リチウムガラス、詳細には、高い弾性率を有するアルミノケイ酸リチウムガラス物品、並びにかかるガラス及びガラス物品を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

多数の特殊なガラス用途は、例えば、のぞき窓のための、窓ガラスのための、又はディスプレイにおける板ガラス形態、また例えばハードディスク又は電气的利用のためのガラス基板形態のシートガラスを必要としている。ガラス溶融物からのかかるシートガラスの製造は、既知の方法、例えば、圧延、延伸、キャストイング又はフローティングによって成し遂げられている。その高い費用対効果のために、フローティングが広く使用されている。

【0003】

通常、かかる用途にはソーダ石灰ガラス又はアルミノケイ酸ガラスが使用されている。しかしながら、既知のソーダ石灰ガラス、例えば、一般の窓ガラス、及び Corning Inc. により製造される「Gorilla (商標)」等の既知のアルミノケイ酸ガラス、又は Schott AG により製造される「ExtraDur (商標)」という銘柄のガラスは、72 GPa ~ 73 GPa の比較的低い弾性率 (ヤング率) を有すると同時に、比較的高いガラス転

10

20

30

40

50

移点 ( $T_g$ ) を有する。例えば、ソーダ石灰ガラスは典型的に 550 付近の  $T_g$  値を有し、eXtraDur は典型的に約 600 の  $T_g$  値を有する。

【0004】

したがって、これらのガラスは、一方で偏向しにくく（高ヤング率）、他方、低温で加工することができ、また化学的に強化することができる基板に対する要求を十分に満たしていない。

【0005】

化学的に強化させるための温度が低いことは、一方ではそれを省エネ型へと変換し、他方ではそれをイオン交換に使用される塩及び塩混合物の熔融温度に適応させるため、特に有益である。加えて、低い  $T_g$  値も、例えば、かかる基板を加圧又は曲げる場合にその加工に関して有益である。これは、ガラスを加工するのに必要とされるエネルギー及び材料上でのより小さい摩耗の観点から有用である。

10

【0006】

従来技術から、幾つかの特性について上述の要件を満たすものの、言及される他の特性に関して重大な欠点を有するガラスが知られている。すなわち、高い弾性率を示すガラスはよく知られているものの、これらのガラスはまた、高い  $T_g$  値及び / 又は高い作業点を有するか、若しくは最適なものへと、特に化学的には強化することができない。

【0007】

例えば、特許文献 1 は、580 未満、好ましくは 490 未満の  $T_g$  値を有するが、77 GPa 以下のヤング率を有する強化アルミノケイ酸ガラスを記載している。このため、ガラスは低い  $T_g$  値を有するのに対し、実現される弾性率は十分なものではない。

20

【0008】

加えて、これらのアルミノケイ酸ガラスは、2 より小さい ( $Na_2O + K_2O$ ) に対する ( $Li_2O + Al_2O_3$ ) のモル比を有するように設計される。しかしながら、ガラスに由来する  $Li$  イオンを  $Na$  イオン及び / 又は  $K$  イオンと交換すれば、この場合、 $Li$  イオンが、総アルカリイオン含有量に比例して少なくなるため、2 未満の比率は理想的なものではない。他のアルカリイオンの交換を超える多大な経済的利点を有する、 $Li$  イオンの交換による化学的な強化に十分に適するように、より高いリチウム含有量が望ましい。

【0009】

特許文献 2 は、化学的に強化することができる、 $TiO_2$  を含有するアルミノケイ酸ガラスを記載している。しかしながら、とりわけ酸化鉄を他の理由から意図的に添加するものとする場合、既定の  $TiO_2$  含有量に起因して、深褐色の  $Fe - Ti$  複合体がガラスに形成されることがある。その上、多価イオンである  $TiO_2$  は、 $Ti^{3+}$  に還元される  $Ti^{4+}$  のコーティングがガラス表面上に形成されると考えられることから、フロートプロセスによってガラスを製造するのに好ましくない。

30

【0010】

特許文献 3 は、強靱性で引っかき抵抗性のケイ酸塩ガラスを記載しており、その強度は、架橋結合を形成しない酸素原子を最小限に抑えることにより実現される。以下の関係：

15 mol % ( $R_2O + R'O - Al_2O_3 - ZrO_2$ ) -  $B_2O_3$  4 mol %  
(式中、 $R$  は  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Rb$  又は  $Cs$  を表し、 $R'$  は  $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$  又は  $Ba$  を表す)

40

に応じたアルミノホウケイ酸塩ガラスが開示されている。しかしながら、この文献に明示的に記載されているガラスは、最大で 76 GPa のヤング率を達成するにすぎず、高強度ガラスが必要とされる用途には十分なものでない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献 1】米国特許出願公開第 2008 / 0020919 号

【特許文献 2】特開 2006 - 0276510 号

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2009 / 0142568 号

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

したがって、本発明の目的は、低い作業点及び／又はガラス転移点を示しながら、高い弾性率を有するガラス又はガラス物品、並びにこのようなガラス又はガラス物品を製造する方法を提供することである。

## 【0013】

本発明の別の目的は、化学的及び／又は熱的に大幅に強化することができるこのようなガラス又はガラス物品を提供することである。

## 【0014】

本発明の更に別の目的は、かかるガラス又はガラス物品の費用効率の高い製造を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0015】

したがって、本発明によるアルミノケイ酸リチウムガラス（以下でLASガラスとも称される）は、mol %で以下の範囲：

60～70	SiO <sub>2</sub>
10～13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.0～0.9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
9.6～11.6	Li <sub>2</sub> O
8.2～<10	Na <sub>2</sub> O
0.0～0.7	K <sub>2</sub> O
0.2～2.3	CaO
0.0～0.4	ZnO
1.3～2.6	ZrO <sub>2</sub>
0.0～0.5	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
0.003～0.100	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.0～0.3	SnO <sub>2</sub>
0.004～0.200	CeO <sub>2</sub>

の組成を含む。

## 【0016】

さらに、前記ガラス組成は、以下の関係：

$$\begin{aligned} & (Li_2O + Al_2O_3) / (Na_2O + K_2O) > 2、 \\ & 0.47 < Li_2O / (Li_2O + Na_2O + K_2O) < 0.70、 \\ & 0.8 < CaO + Fe_2O_3 + ZnO + P_2O_5 + B_2O_3 + CeO_2 < 3 \end{aligned}$$

に依じるものとする。

## 【0017】

その上、本発明によるLASガラスは、少なくとも82GPa、好ましくは少なくとも84GPaの弾性率を有する。

## 【0018】

また、本発明は、初めに、上述の関係及び総量に応じて上記の構成要素から熔融物を調製し、続いて、とりわけ好ましくはフロートプロセスを用いて、それからアルミノケイ酸リチウムガラス物品を形成する、アルミノケイ酸リチウムガラス物品を製造する方法を含む。

## 【0019】

上述の構成要素に加えて、本発明によるLASガラスはまた、熔融物を清澄するのに添加される少量の幾つかの物質を含んでもよい。

## 【0020】

本発明者等は、これらの特定の範囲の組成を有しかつ上記の関係に応じたLASガラスが特に高い弾性率を示すことを見出した。これは、従来技術、例えば特許文献1から、類

10

20

30

40

50

似の組成を有するものの、著しく低い弾性率を有するガラスが知られているため、特に驚くべきことである。本発明者等は、高い弾性率が、特許請求の範囲に記載されるガラスの組成、とりわけ、アルカリの割合の特定の限定条件、及び全組成の  $0.8 \text{ mol} \% \sim 3 \text{ mol} \%$  の割合を占めるより微量構成要素に起因するものであると想定している。

#### 【0021】

上記の組成に従って製造される LAS ガラスは、化学的に非常に十分に強化される。特に好ましくは、ガラスに由来する Li イオンを、例えば塩溶融物に由来するより大きなイオン半径を有する一価カチオンと交換することである。しかしながら、Li イオン、Na イオン及び / 又は K イオン等の種々のカチオンを好ましくは異なる深さの表面領域において置き換える多段階交換プロセスを実施することも可能である。このような強化プロセスは有益なことに、LAS ガラス物品の内側から LAS ガラス物品の表面に向かって勾配を有する強化分布の発生を可能にする。

10

#### 【0022】

加えて有益なことに、LAS ガラスは熱的な強化によく適し得る。この目的を達成するために、LAS ガラスは、 $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \sim 9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  の線熱膨張係数 ( $20 \sim 300$ ) を示すのが好ましい。

#### 【0023】

好ましくは、LAS ガラスは、 $1 \text{ kPa} \sim 9 \text{ kPa}$  の吹込み圧において  $200 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1} \sim 500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  の熱伝達係数を有する、ソーダ石灰ガラス用の従来型の空気調節システムを用いて強化することができる。かかる LAS ガラスは、車両用窓ガラスのための熱的に強化されたガラス体として有益に使用することができる。

20

#### 【0024】

当然のことながら、熱的及び化学的な強化を併用してもよい。強化は有益にはガラスの強度及び引っかかり抵抗性を増大させるため、その応用の可能性が広がる。

#### 【0025】

本発明の特に好ましい実施の形態によれば、LAS ガラスは、 $540$  未満のガラス転移点  $T_g$ 、好ましくは  $500 \sim 540$  の  $T_g$  値、及び / 又は  $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  の溶融物の粘度における  $1150$  未満、好ましくは  $900 \sim 1100$  の作業点 ( $V_A$ ) を有する。低い  $T_g$  値及び低い  $V_A$  値は、プロセスの費用効率の観点から極めて有益である。エネルギーコスト及び加熱時間とともに低減すると、溶融物又は熱いガラスと接する施設部分にかかる応力が減少する。しかしながら、高い弾性率を有する非常に剛性の高いガラスは概して非常に強靱で粘性の高い硬質ガラスであるため、当然ながらこれらにとって低いガラス転移点及び作業点は問題とならない。したがって、高い弾性率を有するガラスの低いガラス転移点及び作業点は、本発明の主な利点の 1 つである。

30

#### 【0026】

本発明によるガラスは  $62 \text{ mol} \% \sim 68 \text{ mol} \%$  の  $\text{SiO}_2$  を含む。本発明の状況において用語  $\text{mol} \%$  はモル基準の物質質量パーセンテージを指す。 $\text{SiO}_2$  は、ガラスの主な網目構造を形成する成分を構成し、安定なガラスを得ることを可能とする。

#### 【0027】

$\text{SiO}_2$  含有量が  $62 \text{ mol} \%$  未満であれば、LAS ガラスの耐薬品性及び失透安定性は低下する。反対に、 $\text{SiO}_2$  含有量が約  $68 \text{ mol} \%$  を超えると、望ましくない高い粘度及び高いガラス転移点  $T_g$  がもたらされる。しかしながら、とりわけ高い  $T_g$  値は、エネルギーコストを増大させかつ溶融物に接する施設部分、すなわち溶融バット及びフロート浴にかかるより高い応力を伴うため、技術的及び経済的に不利益である。

40

#### 【0028】

本発明による LAS ガラスは更に、 $9 \text{ mol} \% \sim 12 \text{ mol} \%$  の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む。 $\text{SiO}_2$  の他にも、酸化アルミニウムがガラス網目構造の形成に不可欠な要素である。しかしながら、 $\text{SiO}_2$  とは対照的に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、イオン交換、例えば化学的な強化プロセス中にアルカリイオンの拡散を促す。それ故、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、LAS ガラスのイオン交換性を増大させるのに役立ち、その結果、化学的な強化によって高いガラス強度が得られ

50

る。しかしながら、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が12mol%を超えると、耐失透性が低下し、とりわけガラスがフローティングによって形成される場合に、好ましくないとされる高い熔融温度及び成形温度がもたらされる。

#### 【0029】

$\text{P}_2\text{O}_5$ も網目構造形成剤の1つと数えられるが、 $\text{P}_2\text{O}_5$ は、より低いガラス転移点及び作業点を好む。それ故、 $\text{P}_2\text{O}_5$ は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の $T_g$ を増大させる効果を妨げる。加えて、 $\text{P}_2\text{O}_5$ はガラスのイオン交換性を助長する。

#### 【0030】

粘度を低下させるために、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ 等のアルカリ酸化物、並びに三酸化ホウ素 $\text{B}_2\text{O}_3$ をフロートガラスに添加する。これは、粘度が低いほど熔融温度及び成形温度が低くなり、とりわけフロート温度も低くなるため、有益である。しかしながら、他の場合には化学的な強化中の、ガラスへの塩に由来する $\text{Na}$ イオンの拡散が熱力学の観点から過度に損なわれると考えられるため、 $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量は概して10mol%未満とする。その上、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が大きすぎると熱膨張係数が増大し、ガラスの製造中、とりわけ焼なまし炉（lehr）経路におけるプロセス安定性に悪影響を及ぼすこととなる。

10

#### 【0031】

8mol%未満の $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は、 $\text{Li}_2\text{O}$ を含有するガラスの合成により結晶化する傾向が強く、その後、フロートプロセスによる成形が、上面及び下面の結晶をもたらす強い結晶成長によって妨げられる可能性があるため、避けたほうがよい。しかしながら、 $\text{Na}$ イオンが $\text{K}$ イオンと交換され得るため、或る特定量の $\text{Na}$ イオンがガラスを化学的に強化する場合に特に有用である。

20

#### 【0032】

化学的な強化中に、より小さな $\text{Li}$ イオンが交換塩に由来するより大きな $\text{Na}$ イオン及び/又は $\text{K}$ イオンに取って代わられるため、酸化カリウムは、ガラスに添加しないか、又は0.5wt%の分析レベルを超えないものとする。ガラス網目構造中に常に存在する $\text{K}$ イオンがより大きなレベルであれば、このプロセスを阻害すると考えられる。その上、そのより大きなイオン径に起因して、 $\text{K}_2\text{O}$ は、ガラスの熱膨張を $\text{Na}_2\text{O}$ よりもかなり大きく増大させる。他方、0.02wt%未満の酸化カリウム含有量は、利用可能な技術的資源を用いた費用効率の点でまず実現されない。

30

#### 【0033】

アルカリ酸化物は、化学的な強化プロセスのためのイオン交換可能なカチオンを提供する。この状況では、 $\text{Li}$ イオンがガラス基質中において特に良好な移動度を有することから比較的低い温度で高い交換率を可能とするため、 $\text{Li}_2\text{O}$ について特に言及するものとする。 $\text{Li}$ イオンの急速な拡散に起因して、 $\text{Li}_2\text{O}$ の使用は、比較的小さい又は薄い表面張力（surface tension：表面応力）層を常に伴って、高い圧縮応力（compressive stress：圧縮強度）の発生を可能にする。この組合せは、とりわけ、薄いガラスサイズの場合に高い強度をもたらす。より厚い壁を有するガラス物品では、 $\text{Li}$ イオンの交換により更に、厚い、それ故、圧縮応力の非常に強い層の作製が可能となる。当然のことながら、 $\text{Na}$ イオン及び $\text{K}$ イオンを同様に、イオン交換プロセスに使用することができるが、それは概してより高い交換温度を必要とする。

40

#### 【0034】

したがって、良好な強化可能性のために、アルカリ酸化物の大部分は、 $\text{Li}_2\text{O}$ の形態で含まれるものとする。他方、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量が大きすぎると、耐失透性及び耐薬品性が低下する。同時に、 $\text{Li}_2\text{O}$ 含有量が増大すると、LASガラスの熱膨張も増大し、これは焼なまし炉経路におけるガラスの冷却に好ましくなく、温度変化による割れ易さを悪化させる。その上、 $\text{Li}_2\text{O}$ は高価である。これらの理由から、 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量は最大でも11.6mol%に限定される。

#### 【0035】

したがって、本発明の特に好ましい実施の形態によれば、化学的に強化されたLASガ

50



ラスは、EN 1288-5に従うダブルリング法で測定される場合、 $550\text{ N/mm}^2 \sim 900\text{ N/mm}^2$ の範囲の曲げ強度を有する。

【0036】

$\text{Li}_2\text{O}$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量の合計がより大きなアルカリ酸化物 $\text{Na}_2\text{O}$ 及び $\text{K}_2\text{O}$ の含有量を少なくとも2倍超えれば、すなわち、 $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > 2$ であれば、良好なイオン交換性がもたらされる。

【0037】

酸化ジルコニウムは、 $\text{SiO}_2$ に類似の網目構造形成剤であり、概してLASガラスの耐薬品性、とりわけ耐アルカリ性を改善させる。これは、ガラスから作製される物品が例えばアルカリ性洗浄液を用いてきれいにされる場合に有益である。さらに、示唆された $\text{ZrO}_2$ 含有量に起因して、溶融ユニットの耐火材に対するガラス溶融物の腐食攻撃が低減されることにより、その動作寿命が長くなる。

【0038】

しかしながら、 $\text{ZrO}_2$ が極めて溶融しにくいガラス成分であり、またLASガラスの結晶化し易さを増大させるため、包括的に $\text{ZrO}_2$ の割合は最大レベルで3mol%に限定される。また、溶融していない $\text{ZrO}_2$ 残渣は、熱的な強化中、ガラス中に自然発生的な破断を引き起こすおそれがある。その上、フロートLASガラス物品では、望ましくない表面欠陥が生じる場合がある。酸化ジルコニウムは、核剤としてガラスセラミックの製造に使用され、ガラス表面がフロートプロセス中にスズ浴と接触すると、ガラスの表面領域に最大数百 $\mu\text{m}$ のサイズの高温石英混晶の結晶化を引き起こすことがある。

【0039】

$\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 及び $\text{SrO}$ 等のアルカリ土類酸化物、並びに酸化亜鉛 $\text{ZnO}$ は、耐失透性及び分離安定性を改善するのに添加することができる。概して、異なる成分の数可能な限り大きいほど、ガラスの失透安定性は高められる。この事実は、全組成のほんの少量を構成する構成要素の合計：

$$0.8 < \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 < 3$$

によって説明される。

【0040】

しかしながら、アルカリ土類酸化物及び酸化亜鉛は、それらがアルカリイオンの拡散を妨げることから、少量でのみ添加されるものとする。これはひいては、既定の表面張力を実現するためのより長いイオン交換時間をもたらすと考えられる。したがって、 $\text{MgO}$ 及び $\text{SrO}$ の添加は完全に省かれる。しかしながら、ガラスは、ガラス原料中の避けられない不純物に起因して、又は、同じポット内で予め溶融されたガラスからの異物混入により、又は、ジャムブロック(jamb blocks)の耐火材からの溶解によりガラスに導入される微量のこれらの化合物を含有していてもよい。しかしながら、 $\text{CaO}$ 及び $\text{ZnO}$ を少量添加してもよい。

【0041】

ガラスは、フロートプロセスとのそれらの不適合性に起因して、特に環境上の理由から、清澄剤として $\text{As}_2\text{O}_3$ も $\text{Sb}_2\text{O}_3$ も全く含まないものとする。フロート浴雰囲気の高い還元条件下、酸化物は金属元素に還元されると考えられ、ガラスは望ましくない取り除くことのできない表面変色を有する可能性がある。

【0042】

したがって、代わりに、多価酸化物 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組合せを清澄に使用することができる。本発明の特に好ましい実施の形態によれば、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の群から選択される少なくとも2つの酸化物が、0.1mol%の最小量で清澄に使用されるものとする。しかしながら、 $\text{SnO}_2$ 含有量は0.5wt%の上限を超えないものとし、そうでなければ、蒸発現象及び凝縮現象に起因してガラス欠陥が大幅に増大すると考えられる。その上、LASガラスが失透する傾向は、より高い $\text{SnO}_2$ 含有量に伴って過度に増大する。

【0043】

10

20

30

40

50

しかしながら、0.5 wt % 以下の  $\text{SnO}_2$  含有量は、気泡を含まないガラスを作製するのに十分なものでない。 $\text{SnO}_2$  を  $\text{CeO}_2$  及び / 又は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と組み合わせることによって、驚くべきことにこの欠点を補うことができる。

【0044】

したがって、本発明の特に好ましい実施の形態によれば、LAS ガラスの全組成における構成要素  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の割合は、0.1 mol % よりも大きく、すなわち、 $\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 0.1$  とすることができる。

【0045】

しかしながら、 $\text{CeO}_2$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の使用はガラスの着色をもたらす。使用に応じて、この着色は、程度の差はあるが厄介なものとなる場合もあり、又はそれどころか意図的なものであることもある。例えば、酸化鉄を使用する場合にもたらされる緑色の着色は、赤外波長帯におけるフィルタとして作用する。これは、例えば車両用窓ガラスに有益であることが証明されている。夏には、太陽による車室の加熱を抑えられ、冬には反対に、環境への熱損失を低減させる。

【0046】

さらに、後処理中に熱カップリングが必要な場合には、或る特定量の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  も有益である。例えば、酸化鉄の添加によって、ガラスシートを曲げるのに必要とされる温度により早く到達することができる。

【0047】

しかしながら、清澄剤としての  $\text{CeO}_2$  及び  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の使用の欠点は、 $\text{TiO}_2$  と一緒にこれらの酸化物が濃い褐色を呈する色複合体を形成することである。この理由から、 $\text{TiO}_2$  は LAS ガラスの常用の構成要素ではないものとされる。また、可能な限り少ない  $\text{TiO}_2$  含有量を含む原材料が好ましい。本発明の好ましい実施の形態によれば、LAS ガラスはまた、 $\text{MgO}$  及び / 又は  $\text{As}_2\text{O}_3$  及び / 又は  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  及び / 又は  $\text{V}_2\text{O}_5$  及び / 又は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  及び / 又は  $\text{PbO}$  を含まないものとする。

【0048】

$\text{CeO}_2$  はそうでなければガラスの過剰な蛍光及び黄色みを帯びた色をもたらすため、この酸化物の含有量は最大でも 0.112 mol % に限定される。

【0049】

別の清澄添加剤として、任意に、例えば  $\text{CaF}_2$  又は  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  の形態のフッ化物を添加してもよい。 $\text{F}^-$  の 0.025 wt % の更に非常に小さいフッ化物含有量は、バッチカーペット (batch carpet) の溶融を容易なものとする。しかしながら、過剰なフッ化物含有量は、化学的な強化にとって実現可能なレベルを低下させ、LAS ガラスの不透明性をもたらすことがある。

【0050】

代替的に又は付加的に、ガラス溶融物は、例えば 0.2 wt % ~ 2.0 wt % の共通する清澄剤濃度で  $\text{NaCl}$  又は  $\text{KCl}$  等のハロゲン化物塩を用いて清澄することができる。

【0051】

その上、清澄は、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、硫酸塩等の清澄剤の使用を伴って又は伴わずに、物理的な清澄プロセス、例えば高温清澄を用いて達成することができる。

【0052】

付加的に又は代替的に、例えば、0.01 wt % ~ 0.5 wt % の共通する清澄剤濃度の硫酸塩、例えば  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の添加によってガラス溶融物を清澄させることが可能である。

【0053】

さらに、本発明の1つの実施の形態による LAS ガラスは、 $2.50 \text{ g} / \text{cm}^3$  未満の密度を有し得る。

【0054】

本発明の特定の好ましい実施の形態によれば、LAS ガラスは、mol % で以下の範囲

10

20

30

40

50

62 ~ 68	$\text{SiO}_2$
10 ~ 12	$\text{Al}_2\text{O}_3$
0.0 ~ 0.7	$\text{B}_2\text{O}_3$
10.1 ~ 11.1	$\text{Li}_2\text{O}$
8.6 ~ 9.8	$\text{Na}_2\text{O}$
0.0 ~ 0.3	$\text{K}_2\text{O}$
0.00 ~ 0.08	$\text{MgO}$
0.5 ~ 1.7	$\text{CaO}$
0.0 ~ 0.2	$\text{ZnO}$
1.5 ~ 2.1	$\text{ZrO}_2$
0.0 ~ 0.3	$\text{P}_2\text{O}_5$
0.003 ~ 0.080	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
0.05 ~ 0.30	$\text{SnO}_2$
0.04 ~ 0.10	$\text{CeO}_2$

10

の組成を有する。

#### 【0055】

本発明の別の好ましい実施の形態によれば、LASガラスは、mol%で以下の範囲：

63 ~ 67	$\text{SiO}_2$
10.8 ~ 11.5	$\text{Al}_2\text{O}_3$
0.1 ~ 0.6	$\text{B}_2\text{O}_3$
10.3 ~ 10.8	$\text{Li}_2\text{O}$
9.0 ~ 9.5	$\text{Na}_2\text{O}$
0.1 ~ 0.3	$\text{K}_2\text{O}$
0.00 ~ 0.05	$\text{MgO}$
0.6 ~ 1.4	$\text{CaO}$
0.0 ~ 0.1	$\text{ZnO}$
1.6 ~ 2.0	$\text{ZrO}_2$
0.0 ~ 0.1	$\text{P}_2\text{O}_5$
0.003 ~ 0.080	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
0.1 ~ 0.2	$\text{SnO}_2$
0.04 ~ 0.07	$\text{CeO}_2$

20

30

の組成を有する。

#### 【0056】

本発明の範囲は更に、上記の方法を用いて製造可能であるか又は製造されるアルミノケイ酸リチウムガラス物品を含む。これらのLASガラス物品は、種々の要件を満たすように、種々の厚みで製造することができる。例えば、フローティングによって、例えば3mm ~ 6mmの一般的な窓板厚を作製することができる。また、フローティングによって、タッチパネルの制御素子によく見られる、例えば0.4mm ~ 0.7mm厚の非常に薄い材料を作製することも可能である。当然のことながら、LASガラスを成形するのに適切な他の成形プロセス、例えば、ダウンドロー、ドローアップ、オーバーフローフュージョン及びフーコープロセス等の延伸プロセスも同様に本発明の範囲内である。

40

#### 【0057】

LASガラス物品は、高いガラス剛性が必要とされる用途において有益に使用することができる。特に有益なものは、物品の高い剛性が重要でありかつこれらの物品が大量生産される用途である。それらの場合、比較的低いエネルギーコスト、及びそれ故、応力を受けるガラスの低い転移点及び低い作業点に特に意義がある。

#### 【0058】

特に好ましくは、これらのアルミノケイ酸リチウムガラス物品は、高い圧縮強度及び剛性が必要とされる分野における、高強度の板又は窓ガラスとしての、とりわけ、車両用窓ガラスのためのガラス体としての、電子モジュール又はソーラーモジュール用の基板とし

50

での、ソーラー技術における部品としての、タッチパッドデバイス又はタッチパネルデバイスの制御素子としての、ハードディスク用の基板としての、携帯用電気通信デバイスのためのカバー又はディスプレイとして使用される。

【発明を実施するための形態】

【0059】

ここで、例示的な実施形態を参照して本発明をより詳細に説明する。

【0060】

幾つかの実施形態に関して、表1に平らなフロートガラスの組成及び特性を挙げる。

【0061】

表1中のLASガラスは、約1620の白金るつぼにおいて、上述の組成に従う共通のガラス原材料から溶融し、均質化した。フロートラインにおいて6mm厚のシートを製作した。これらのシートから、物理特性及び機械特性を求めるために、ロッド又はプレート等の試験サンプルを切断した。

10

【0062】

溶融ガラスによっては、密度、 $20 \sim 300$ の線熱膨張係数、変態点、 $10^{13}$  dPa·s、 $10^7 \sim 10^6$  dPa·s及び $10^4$  dPa·sにおける粘度、並びにDIN 9385に従うヌーブ硬度HK<sub>0.1/20</sub>を求めた。また、共通のロッド曲げ法 (rod bending method) により弾性率及び剛性率を求めた。

【0063】

370～400で15時間～20時間の、NaNO<sub>3</sub>溶融物を用いて達成した化学的な強化に続いて、表面張力層の深さ (侵入深さ) とともに、EN 1288-5に従うダブルリング法により曲げ強度 (MOR = 破壊係数) を測定した。

20

【0064】

加えて、強い還元フロート浴雰囲気起因して起こり得る変色の評価を可能にするために、それにより、フロートプロセスにおけるガラスの加工性についての結論を下すために、約2.5リットルの溶融物体積のサンプルサイズのLASガラスの溶融サンプルをそれぞれ、フロート浴の高温帯域にあるガラスシートの縁にキャストした。表1に挙げたLASガラスはいずれも、600～1100の温度でフロート浴に10分間曝した後に、結晶を有していなかった。よって、LASガラスは、結晶化する傾向が極めて低いことを示し、このため、フロート技法を用いて容易に加工される。

30

【0065】

表2は、従来技術で既知のアルミノケイ酸ガラスを示す。これらのガラスのデータは、独国特許第10 2004 022 629号 (表1、ガラス1) 及び独国特許第4 206 268号 (表1、実施例4) からとってきたものである。

【0066】

【表 1】

	ガラス 1 (mol%)	ガラス 2 (mol%)	ガラス 3 (mol%)
$\text{SiO}_2$	64.74	64.95	65.40
$\text{B}_2\text{O}_3$	0.14	0.18	0.55
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11.05	11.07	11.07
$\text{Li}_2\text{O}$	10.85	10.66	10.29
$\text{Na}_2\text{O}$	9.75	9.66	8.28
$\text{K}_2\text{O}$	0.05	0.05	0.07
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.01	0.03	0.18
$\text{CaO}$	0.67	0.84	1.36
$\text{SrO}$	0.04	0.05	0.11
$\text{ZnO}$	0.05	0.06	0.12
$\text{ZrO}_2$	1.84	1.84	1.95
$\text{CeO}_2$	0.04	0.04	0.06
$\text{SnO}_2$	0.04	0.04	0.04
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.04	0.04	0.03
$(\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	2.23	2.24	2.56
$\text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	0.53	0.52	0.55
$\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$	0.95	1.19	2.3
$\alpha_{(20 \sim 300)} (10^{-6} \text{K}^{-1})$		8.50	
$T_g$ (°C)		505	
密度 ( $\text{g/cm}^3$ )		2.4884	
T13 ( $\text{dPa} \cdot \text{s}$ )		515	
T7、6 ( $\text{dPa} \cdot \text{s}$ )		718	
T4 ( $\text{dPa} \cdot \text{s}$ )		1066	
結晶化		無	
弾性率 (GPa)		83.3	
剛性率 (GPa)		34.1	

【0067】

10

20

30

40

【表 2】

	ガラス 4 (mol%)	ガラス 5 (mol%)
SiO <sub>2</sub>	57.17	60.99
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.14	19.78
Li <sub>2</sub> O	1.82	3.57
Na <sub>2</sub> O	0.44	4.63
K <sub>2</sub> O	0.15	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.63	
MgO	0.92	
CaO		
SrO		
ZnO	0.70	
ZrO <sub>2</sub>	1.76	11.04
CeO <sub>2</sub>		
SnO <sub>2</sub>	1.08	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
F <sup>-</sup>	0.19	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		
(Li <sub>2</sub> O+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	60.32	5.05
Li <sub>2</sub> O / (Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O)	0.75	0.44
CaO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO+P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub>	2.51	0.00
$\alpha_{(20\sim300)} (10^{-6}K^{-1})$	4.16	7.36
T <sub>g</sub> (°C)	645	504
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.406	2.455
T13 (dPa・s)		
T7、6 (dPa・s)		
T4 (dPa・s)	1307	1078
結晶化		
弾性率 (GPa)	85	86

10

20

30

## 【0068】

本発明に含まれるLASガラス(表1)と従来技術のガラス(表2)との比較によって、従来技術のガラスが幾つかの点で、弾性率(>82GPa)、低いガラス転移点(<540)及び低い作業点(<1150)、また特許請求の範囲に記載のアルカリの比率

40

$$(Li_2O + Al_2O_3) / (Na_2O + K_2O) > 2、$$

$$0.47 < Li_2O / (Li_2O + Na_2O + K_2O) < 0.70$$

に関する要件を満たすことが示される。しかしながら、いずれの場合にも、有益な特徴が特許請求の範囲に記載の組合せで全て存在するわけではない。その上、どの場合も、以下の関係：

$$0.8 < CaO + Fe_2O_3 + ZnO + P_2O_5 + B_2O_3 + CeO_2 < 3 \text{ (6つの酸化物のうち少なくとも4つが含まれる)}$$

に適合しない。

## 【0069】

50

ガラス4は、特許請求の範囲に記載されるような、2より大きい比率( $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) / ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )を有する。弾性率は85 GPaであり、すなわち高い。

【0070】

しかしながら、ガラスは計約3.6 mol%、すなわち少量のイオン交換性アルカリ酸化物のみを含み、このため、単に理論的に交換可能なイオンが少数であることに起因して比較的小さい強化性がもたらされる。

【0071】

アルカリ酸化物の総量に対する $\text{Li}_2\text{O}$ の割合は、0.75であり、すなわち特許請求の範囲に記載の範囲よりも大きい。 $T_g$ 値及び $V_A$ 値はそれぞれ645 及び1307 であり、すなわち非常に高く、このため、エネルギーを大量に消費し、高い材料応力を伴う。

10

【0072】

少量の構成要素の含有量は、特許請求の範囲に記載の範囲に従って示唆されるものよりも大きく、2つの異なる酸化物によってのみ提供される。その上、ガラスの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量は34.14 mol%であり、すなわち非常に高い。この組合せを考慮すると、ガラスが、とりわけフロートプロセスを用いて成形される場合に、比較的高い失透傾向を有すると想定することができる。

【0073】

加えて、ガラスの線熱膨張係数が $4.16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であるため、比較的高く、そのため、ガラスの破壊が例えば焼なまし炉経路においてより起こりやすい。

20

【0074】

表2のガラス5は、2より大きい( $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) / ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )比率を有する。また、 $T_g$ 値及び $V_A$ 値はそれぞれ504 及び1078 であるため、特許請求の範囲に記載の範囲内にある。弾性率は86 GPaであり、すなわち高い。

【0075】

アルカリ酸化物の総量に対する $\text{Li}_2\text{O}$ の割合は、特許請求の範囲に記載の範囲未満である。よって、ガラスは $\text{Li}_2\text{O}$ の比較的低いパーセンテージを有するため、化学的な強化における $\text{Li}$ イオンの交換にとって最適なものでない。

【0076】

$\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 又は $\text{CeO}_2$ 等の微量構成要素が含まれない。その上、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量が約20 mol%であり、すなわち比較的高い。この組合せを考慮すると、このガラスは失透する傾向が比較的高いため、フロートされるのに不十分にしか適していないと想定することができる。その上、それは、 $\text{ZrO}_2$ を11.04 mol%、すなわち多く含む結果、フローティング中においてガラス表面に高温石英混晶の重大な形成をもたらし得る。

30

【0077】

したがって、従来技術で既知のガラスは一部分においては化学的な強化に適するが、それらは、フロートプロセスを用いた成形に極めて重要である最適な耐失透性を示さないと想定することができる。また、ガラスの組成は、化学的な強化を目的とした $\text{Li}$ イオン交換に最適なものでない。

40

【0078】

他のガラス成分に応じた、特許請求の範囲に記載される酸化物の比率の組合せは、とりわけ、高い剛性並びに低い $T_g$ 値及び $V_A$ 値を有し、かつ費用効率の高いフロートプロセスを用いて製造され、また化学的及び/又は熱的な強化に起因して、500 N/mm<sup>2</sup>より大きい曲げ強度を示すLASガラスを製造することを可能にする。言い換えれば、高い剛性及び高い曲げ硬度を有しながらも、依然として費用面及び時間的に効率よく製造することができるLASガラスが、初めて本明細書で説明される。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/000888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C03C3/097  
ADD.

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)  
C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 187 441 B1 (TAKEUCHI KUNIO [JP] ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) column 1, lines 7-10; example 5 column 2, lines 14-16 column 6, lines 30-31, 36-38 -----	1-14
A	DATABASE WPI Week 200882 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-021705 XP002638479, -& WO 2008/149858 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 11 December 2008 (2008-12-11) abstract; example 10 & US 2010/087307 A1 (MURATA TAKASHI [JP] ET AL) 8 April 2010 (2010-04-08) example 10 ----- -/--	1-14

☒ 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 document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubt 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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2011

Date of mailing of the international search report

09/06/2011

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel.: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Flügel, Alexander



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/000888

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 200268 Thomson Scientific, London, GB; AN 2002-630739 XP002638480, -&amp; JP 2002 174810 A (HOYA CORP) 21 June 2002 (2002-06-21) abstract; example 1 -----</p>	1-14
A	<p>US 2008/020919 A1 (MURATA TAKASHI [JP]) 24 January 2008 (2008-01-24) cited in the application paragraphs [0072], [0 73]; examples -----</p>	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/000888

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6187441	B1	13-02-2001	NONE
WO 2008149858	A1	11-12-2008	
		CN 101679105 A	24-03-2010
		JP 2009013052 A	22-01-2009
		KR 20100019480 A	18-02-2010
		US 2010087307 A1	08-04-2010
JP 2002174810	A	21-06-2002	NONE
US 2008020919	A1	24-01-2008	
		CN 101454252 A	10-06-2009
		WO 2007138986 A1	06-12-2007

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000888

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C03C3/097

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C03C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 187 441 B1 (TAKEUCHI KUNIO [JP] ET AL) 13. Februar 2001 (2001-02-13) Spalte 1, Zeilen 7-10; Beispiel 5 Spalte 2, Zeilen 14-16 Spalte 6, Zeilen 30-31, 36-38 -----	1-14
A	DATABASE WPI Week 200882 Thomson Scientific, London, GB; AN 2008-021705 XP002638479, -& WO 2008/149858 A1 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO) 11. Dezember 2008 (2008-12-11) Zusammenfassung; Beispiel 10 & US 2010/087307 A1 (MURATA TAKASHI [JP] ET AL) 8. April 2010 (2010-04-08) Beispiel 10 ----- -/--	1-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Mai 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/06/2011

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Flügel, Alexander

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000888

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI  Week 200268  Thomson Scientific, London, GB;  AN 2002-630739  XP002638480,  -&amp; JP 2002 174810 A (HOYA CORP)  21. Juni 2002 (2002-06-21)  Zusammenfassung; Beispiel 1  -----</p>	1-14
A	<p>US 2008/020919 A1 (MURATA TAKASHI [JP])  24. Januar 2008 (2008-01-24)  in der Anmeldung erwähnt  Absätze [0072], [0 73]; Beispiele  -----</p>	1-14

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000888

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6187441 B1	13-02-2001	KEINE	
WO 2008149858 A1	11-12-2008	CN 101679105 A	24-03-2010
		JP 2009013052 A	22-01-2009
		KR 20100019480 A	18-02-2010
		US 2010087307 A1	08-04-2010
JP 2002174810 A	21-06-2002	KEINE	
US 2008020919 A1	24-01-2008	CN 101454252 A	10-06-2009
		WO 2007138986 A1	06-12-2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128668

弁理士 齋藤 正巳

(72)発明者 ブリックス, ペーター

ドイツ 5 5 1 1 6 マインツ, シュタットハウスシュトラッセ 1 7

(72)発明者 バイヤー, ヲルフラム

ドイツ 5 5 2 7 0 エッセンハイム, ヴィントハウザー ウェグ 4 a

(72)発明者 アルケンベル, ジョシェン

ドイツ 5 5 2 7 0 クライン - ウィンターハイム, コンスル - フェイェント - シュトラッセ  
9 A

F ターム(参考) 4G062 AA01 BB01 BB03 CC10 DA06 DB04 DC01 DC02 DD01 DD02  
DE01 DE02 DF01 EA03 EA04 EB03 EC01 EC02 ED01 ED02  
EE02 EE03 EF01 EG01 FA01 FB01 FC03 FD01 FE01 FE02  
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL02 GA01 GA10 GB01 GC01  
GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11 HH12 HH13  
HH15 HH17 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05  
KK07 KK10 MM01 MM27 NN33  
5B087 CC14  
5F151 GA03