



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I729131 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：106115846

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 12 日

(51)Int. Cl.：C03C17/23 (2006.01)

B65D23/08 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/12 日本

2016-096192

(71)申請人：日商東洋佐佐木玻璃股份有限公司 (日本) TOYO-SASAKI GLASS CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：柴田憲章 SHIBATA, NORIAKI (JP)；沢藤浩一 SAWAFUJI, KOUICHI (JP)；三須
俊行 MISU, TOSHIYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 3-131547A

JP 11-116249A

JP 2000-302483A

JP 2008-74477A

審查人員：鄭宇辰

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：17 共 43 頁

(54)名稱

玻璃容器及其製造方法

(57)摘要

玻璃容器(10)是具有：由玻璃所成的容器本體(12)，及形成於該容器本體(12)的表面的被膜(14)，前述被膜(14)是由氧化錫或氧化鈦所成，前述被膜(14)的膜厚為 40nm 以上，50nm 以下，在藉由 X 射線光電子能譜(XPS)分析所取得的縱深分布(depth profile)中，位於錫或鈦的分布與矽的分布所交叉的點的鈉的原子%為 2%以下。

指定代表圖：

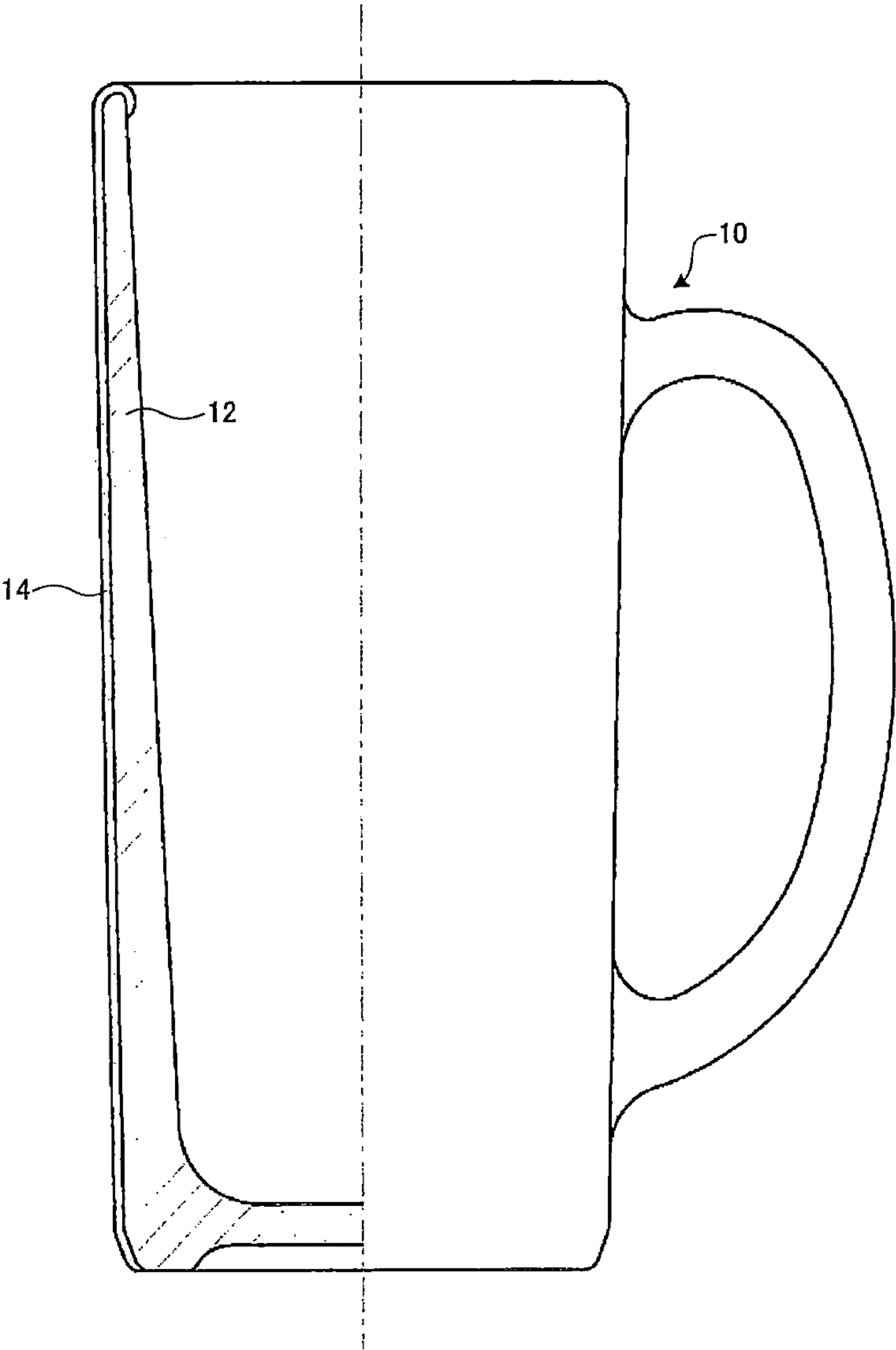
圖 2

符號簡單說明：

10:玻璃容器

12:容器本體

14:被膜



I729131

第 106115846 號

【發明摘要】

【中文發明名稱】

玻璃容器及其製造方法

【英文發明名稱】

GLASS CONTAINERS AND METHOD OF MAKING THE SAME

【中文】

玻璃容器（10）是具有：由玻璃所成的容器本體（12），及形成於該容器本體（12）的表面的被膜（14），前述被膜（14）是由氧化錫或氧化鈦所成，前述被膜（14）的膜厚為40nm以上，50nm以下，在藉由X射線光電子能譜（XPS）分析所取得的縱深分布（depth profile）中，位於錫或鈦的分布與矽的分布所交叉的點的鈉的原子%為2%以下。

第 106115846 號

民國 109 年 12 月 31 日修正

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

10：玻璃容器

12：容器本體

14：被膜

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

玻璃容器及其製造方法

【英文發明名稱】

GLASS CONTAINERS AND METHOD OF MAKING THE SAME

【技術領域】

[0001] 本發明是有關具有耐傷性及耐鹼性佳的被膜，可防止玻璃容器受傷的玻璃容器及其製造方法。

【先前技術】

[0002] 玻璃容器是因為玻璃彼此間或其他者接觸，在玻璃表面產生傷痕而有損外觀的美觀，且因傷而玻璃容器容易缺口或破損。特別是業務用的玻璃容器同時搬運複數個的情形多，因此玻璃容器彼此間互相碰撞，在玻璃容器發生擦傷，且玻璃容器的傷痕會因重複使用而更增加，導致缺口或破損的情形多。而且，因食器洗淨機的使用，在玻璃容器產生溫度差時，傷痕會成為破損起點，亦有導致玻璃容器破損的情形。

[0003] 因此，為了防止如此的傷痕的發生，提高玻璃容器的強度，而進行玻璃的強化技術的開發。作為代表性的強化技術，例如將玻璃中的鹼離子更換成其他的鹼離

第 106115846 號

民國 109 年 12 月 31 日修正

子，在玻璃表面形成壓縮應力層的方法等的化學強化為人所知。但由於化學強化是在被成形、徐冷的製品之後進行的二次加工，因此處理需要長時間，且花成本。又，藉由化學強化而形成的玻璃製品的表面的壓縮應力層也薄，未能取得所被期待的硬度及抗擦傷（scratch）強度，且充分的耐傷性也未能取得。

[0004] 又，對於玻璃瓶，使氧化錫或氧化鈦的被膜形成於玻璃表面，提升耐傷性效果的技術已為人所知。一般性的不回收瓶（one-way bottle）時，在剛製瓶後徐冷前，在玻璃的表面形成厚度約12nm~15nm的氧化錫或氧化鈦等的氧化物的被膜。但，由於僅此被膜是未能取得充分的耐傷性，因此在徐冷後在被膜上更形成聚乙烯系的樹脂被膜而賦予耐傷性。但，如此被處理者是耐鹼性不夠充分，尤其聚乙烯系的樹脂成分因鹼性的洗淨液而立即剝離，且一旦以食器洗淨機重複洗淨，則氧化物的被膜本身也容易剝離，更產生虹彩現象或白化現象。

[0005] 因此，提案使外表面溫度為550~700℃的玻璃瓶與用以形成以 SnO_2 或 TiO_2 作為主成分的膜的原料物質接觸，將以 SnO_2 或 TiO_2 作為主成分的膜形成40~100nm的厚度之方法（專利文獻1：日本特開平3-131547號公報）。以此方法作成的玻璃瓶是雖耐鹼性被改善，但利用食器洗淨機來重複洗淨使用時，耐鹼性尚未充分，且耐傷性也不充分。又，由於以此方法製作的玻璃瓶是若被膜厚則容易

產生虹彩，因此不適用重視美觀的玻璃容器。

[0006] 作為在玻璃瓶中，被膜沒有厚到使產生虹彩的程度，耐鹼性佳的處理方法，有專利文獻2（日本特開2000-302483號公報）及專利文獻3（日本特開2001-146438號公報）被提案。在專利文獻2中，揭示形成有膜厚8~40nm的氧化錫或氧化鈦的被膜之玻璃瓶，在專利文獻3中，揭示形成有膜厚10~40nm的氧化錫被膜之玻璃瓶。而且，在專利文獻4（日本特開平8-133786號公報）中，揭示具有膜厚1~30nm的氧化物被膜之玻璃食器。然而，就揭示於專利文獻2~4的技術而言，由於未能取得在實用上所必要的被膜的硬度及抗擦傷強度，因此作為玻璃容器未能取得充分的耐傷性，且耐於食器洗淨機的重複洗淨之充分的耐鹼性也未能得。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0007]

[專利文獻1]特開平3-131547號公報

[專利文獻2]特開2000-302483號公報

[專利文獻3]特開2001-146438號公報

[專利文獻4]特開平8-133786號公報

【發明內容】

（發明所欲解決的問題）

[0008] 本發明的目的是在於藉由形成耐傷性、耐鹼

性佳，並無發生虹彩色的氧化物被膜，來提供一種不損玻璃容器的美觀，即使食器洗淨機的重複使用也不白化，且可防止受傷而降低玻璃容器的破損之高強度的玻璃容器及其製造方法、製造裝置。

（用以解決問題的手段）

[0009] 本發明的玻璃容器係具有：由玻璃所成的容器本體，及被形成於該容器本體的表面的被膜，

前述被膜係由氧化錫或氧化鈦所成，

前述被膜的膜厚為40nm以上，50nm以下，

在藉由X射線光電子能譜（XPS）分析所取得的縱深分布中，位於錫或鈦的分布與矽的分布所交叉的點的鈉的原子%為2%以下。

[0010] 在本發明的玻璃容器中，前述被膜係依據遵循JIS Z 2255：2003的超微小負荷硬度試驗的表面硬度可為7000N/mm²以上，8500N/mm²以下。

[0011] 在本發明的玻璃容器中，前述被膜係藉由原子力顯微鏡（AFM）所測定的表面粗度（Rms）可為15nm以下。

[0012] 在本發明的玻璃容器中，前述被膜係抗擦傷強度可為8kg以上。

[0013] 在本發明的玻璃容器中，前述被膜係可形成於前述容器本體的至少外側的側面。

[0014] 在本發明的玻璃容器中，前述玻璃容器可為

大啤酒杯（jug）、平底玻璃杯（tumbler）、鉢（bowl）、碟子、高腳杯（附腳玻璃杯）、有柄杯或瓶。

[0015] 本發明的玻璃容器的製造方法係包含：

第1製程，其係將由玻璃所成的容器本體成形；

第2製程，其係將前述容器本體保持於580℃以上的溫度的狀態下進行加熱處理，使前述容器本體的表面區域的鈉脫離；及

第3製程，其係於前述容器本體的表面形成膜厚40nm以上，50nm以下的氧化錫或氧化鈦的被膜。

[0016] 在本發明的玻璃容器的製造方法中，在前述第2製程中，前述容器本體的溫度可為600℃以上，770℃以下。

[0017] 在本發明的玻璃容器的製造方法中，前述第2製程的加熱處理可為火焰處理。

[0018] 在本發明的玻璃容器的製造方法中，在前述火焰處理中，火焰溫度為1250℃以上，1600℃以下，火焰接觸時間可為0.5秒以上，2秒以下。而且，在前述火焰處理中，火焰溫度為1290℃以上，1580℃以下，火焰接觸時間可為0.8秒以上，2秒以下。

[0019] 本發明的玻璃容器的製造裝置係具有：

成形裝置，其係將由玻璃所成的容器本體成形；

加熱裝置，其係使在前述成形裝置所形成的前述容器本體旋轉的狀態下加熱；

被膜形成裝置，其係於在前述加熱裝置所被加熱處理

的前述容器本體的表面形成氧化錫或氧化鈦的被膜；及

徐冷裝置，其係將形成有前述被膜的玻璃容器徐冷。

[0020] 在本發明的玻璃容器的製造裝置中，前述加熱裝置可為燃燒器。

[0021] 在本發明的玻璃容器的製造裝置中，

前述加熱裝置及前述被膜形成裝置係沿著搬送裝置而設，

前述搬送裝置係具有：可載置前述容器本體及前述玻璃容器，且可旋轉於預定方向之複數的平台，複數的前述平台係配置成環狀，可連續地移動於預定方向。

[發明的效果]

[0022] 若根據本發明，則藉由形成耐傷性、耐鹼性佳，並無發生虹彩色的氧化物被膜，來提供一種不損玻璃容器的美觀，更即使食器洗淨機的重複使用也不白化，且可防止受傷而降低玻璃容器的破損之高強度的玻璃容器。又，若根據本發明，則可提供一種能夠製造如此的玻璃容器之製造方法及製造裝置。

【圖式簡單說明】

[0023]

圖1是模式性地表示實施形態的玻璃容器的製造裝置的立體圖。

圖2是模式性地表示實施形態的玻璃容器之一例的剖

視圖。

圖3是表示依據XPS分析的實施形態的縱深分布的圖。

圖4是表示依據XPS分析的比較例的縱深分布的圖。

圖5是表示實施例、比較例的樣品的火焰溫度與火焰處理時間的關係的圖。

圖6是表示比較例的樣品的火焰溫度與火焰處理時間的關係的圖。

圖7是實施例的被膜的表面的電子顯微鏡照片圖。

圖8是比較例的被膜的表面的電子顯微鏡照片圖。

圖9是藉由實施例的原子力顯微鏡所取得的畫像。

圖10是藉由實施例的原子力顯微鏡所取得的畫像。

圖11是藉由實施例的原子力顯微鏡所取得的畫像。

圖12是藉由實施例的原子力顯微鏡所取得的畫像。

圖13是藉由比較例的原子力顯微鏡所取得的畫像。

圖14是藉由比較例的原子力顯微鏡所取得的畫像。

圖15是表示抗擦傷強度的測定方法的圖。

圖16是表示在抗擦傷強度中，被膜的膜厚與發生擦傷荷重的關係的圖。

圖17是表示在抗擦傷強度中，加熱製程的容器本體的溫度與發生擦傷荷重的關係的圖。

【實施方式】

[0024] 以下說明有關本發明的實施形態的例子，但

本發明並非限於此。

[0025]

1.玻璃容器的製造裝置及製造方法

1.1.製造裝置

首先，說明有關本實施形態的玻璃容器的製造裝置。圖1是模式性地表示本實施形態的製造裝置1000之一例的圖。

[0026]

如圖1所示般，製造裝置1000是具有：

成形裝置100，用以將由玻璃所成的容器本體12成形；

加熱裝置200，用以將容器本體12加熱；

被膜形成裝置300，用以在容器本體12的表面形成氧化錫或氧化鈦的被膜；及

徐冷裝置500，用以將形成有被膜的玻璃容器10徐冷。

而且，加熱裝置200及被膜形成裝置300是沿著搬送裝置400而設。

[0027] 成形裝置100是具有：可旋轉地設於支撐部110的平台120，及被配置於平台120上的複數的金屬模具130。在平台120的上方是設有：可上下移動的壓缸140，及用以切斷熔融玻璃的切削刀具150。藉由壓缸140移動於下方，可將金屬模具130內的熔融玻璃成形。

[0028] 搬送裝置400是具有可載置容器本體12及玻璃容器10的複數的平台410。該等的平台410是環狀地鄰接配

置，且各平台410被設成可旋轉於預定方向。而且，被配置成環狀的複數的平台410是藉由未圖示的驅動裝置來連續地移動於以符號A所示的方向（在圖1是反時針方向）。

[0029] 在成形裝置100與搬送裝置400之間是設有用以將容器本體12從成形裝置100移送至搬送裝置400的移送裝置160。此移送裝置160是具有夾具（grip）162。藉由使夾具162移動，可在抓住容器本體12的狀態下移送。

[0030] 加熱裝置200是被配置於可加熱平台410上的容器本體12之位置。在此例中，加熱裝置200是具有沿著容器本體12的移送方向來配置的複數的燃燒器210。由於容器本體12會藉由平台410的旋轉來旋轉，因此加熱裝置200的火焰會被均一地照射於容器本體12的外側表面。

[0031] 被膜形成裝置300是與加熱裝置200鄰接而設。被膜形成裝置300內是被保持於預定的溫度，具有未圖示的原料氣體的供給手段。在被膜形成裝置300內，朝容器本體12的至少外側的側面供給原料氣體。

[0032] 在徐冷裝置500內是具有未圖示之利用氣體或電加熱的徐冷手段。在搬送裝置400與徐冷裝置500之間是設有第1輸送機（conveyor）510及第2輸送機520。並且，在搬送裝置400與第1輸送機510之間是設有用以將形成有被膜的玻璃容器10從搬送裝置400移送至第1輸送機510的移送裝置430。此移送裝置430是具有夾具432。藉由使夾具432移動，可在抓住玻璃容器10的狀態下移送。被配置於第1輸送機510上的玻璃容器10是可藉由推進機

(pusher) 540來使移動至第2輸送機520。

[0033]

1.2.製造方法

本實施形態的玻璃容器的製造方法是可利用上述製造裝置來製造玻璃容器10。本實施形態的製造方法是包含：將由玻璃所成的容器本體12成形的第1製程，及在將容器本體12保持於580℃以上的溫度的狀態下進行加熱處理，使容器本體12的表面區域的鈉脫離的第2製程，及在容器本體12的表面形成膜厚40nm以上，50nm以下的氧化錫或氧化鈦的被膜的第3製程。

[0034] 具體而言，在第1製程中是使用成形裝置100來將容器本體12成形。作為成形裝置是不限於上述的成形裝置100，可使用周知的玻璃成形機。

[0035] 在第2製程中，容器本體12是藉由移送手段160來移送往搬送裝置400的平台410。藉由平台410移動，容器本體12被移送往加熱裝置200。此時，容器本體12是在被保持於580℃以上，較理想是600℃以上，770℃以下的溫度的狀態下進行加熱處理。並且，在本實施形態中，由於使用燃燒器作為加熱裝置200，因此可使用根據氧燃燒的火焰處理。藉由使用根據燃燒器的氧燃燒，可在高溫且短時間加熱容器本體12的所望的表面區域。此情況，火焰溫度較理想是1250℃以上1600℃以下，更理想是1290℃以上1580℃以下。並且，火焰與容器本體12的接觸時間較理想是0.5秒以上，2秒以下，更理想是0.8秒以上，2秒以

下。

[0036] 在第2製程中，如上述般，容器本體12的溫度被保持於預定的範圍，及容器本體12藉由火焰處理來以預定的條件加熱，藉此使容器本體12的玻璃的表面區域的鈉離脫，而可降低其濃度，其結果，可形成耐鹼性及耐傷性等佳的玻璃容器。有關此理由在後面詳述。

[0037] 在第3製程中，容器本體12是藉由搬送裝置400來移送至被膜形成裝置300，在容器本體12的表面形成有膜厚40nm以上，50nm以下的氧化錫或氧化鈦的被膜。該等的被膜是例如藉由周知的熱端塗佈法（hot-end coating）來成膜。作為被膜的製造方法是例如可使用以下的原料物質及成膜方法。

[0038] 作為被膜的原料物質是只要可熱分解及/或加水分解來形成氧化錫或氧化鈦的物質即可，並未被特別加以限定。例如，作為錫的化合物是可使用四氯化錫、單丁基三氯化錫、二氯化二甲基錫等，作為鈦的化合物是可舉四氯化鈦等。並且，在本發明的目的的範圍內亦可添加其他的金屬化合物。被膜的成膜方法是只要原料氣體接觸於被設定在所望的溫度範圍的容器本體12的表面來形成被膜的方法即可，並未被特別加以限定。作為成膜方法是例如可舉化學蒸鍍法等。

[0039] 作為成膜條件，原料氣體的溫度是130~150℃為理想，處理時間雖是依原料氣體的溫度或被膜的膜厚而定，但以2~4秒為理想。

[0040] 而且，原料氣體是可按照被膜的形成區域來供給。例如，想要在圖2所示的玻璃容器（大啤酒杯）的側面形成被膜時，是將原料氣體噴到容器本體12的外側面上，在容器本體12的內部是可供給不含原料氣體的氣體。

[0041]

2.玻璃容器

圖2是模式性地表示本實施形態的玻璃容器10的剖視圖。在圖2所示的例子，玻璃容器10是大啤酒杯，但當然玻璃容器10是不限於此。

[0042] 如圖2所示般，玻璃容器10是具有：由玻璃所成的容器本體12，及形成於該容器本體12的表面的被膜14，前述被膜14是由氧化錫或氧化鈦所成，前述被膜14的膜厚是40nm以上50nm以下，在藉由X射線光電子能譜（XPS）分析所取得的縱深分布（depth profile）中，錫或鈦的分布與矽的分布所交叉的點的鈉的原子%為2%以下。

[0043] 容器本體12是將玻璃成形的容器，玻璃為鈉鈣玻璃等，並未被特別加以限定。

[0044] 其次，敘述有關被膜14。被膜14是由氧化錫或氧化鈦所成，其膜厚是40nm以上，50nm以下。藉由被膜14的膜厚處於此範圍，一面確保充分的耐鹼性及耐傷性，一面無虹彩色的發生，無損及玻璃容器10的美觀的情形。被膜14較理想是除了底面外形成於容器本體12的表面全體，但可形成於容器本體12的一部分的表面，特別是容

器本體12的至少外側的側面。藉由如此被膜14形成於容器本體12的至少外側的側面，可有效地防止玻璃容器10彼此間的接觸所造成的傷痕發生。

[0045] 並且，玻璃容器10是在藉由X線光電子分光（XPS）分析所取得的縱深分布中，錫或鈦的分布與矽的分布所交叉的點的鈉的原子%為2%以下。

[0046] 具體而言，如圖3所示般，在使用玻璃容器10的樣品來進行XPS分析而取得的縱深分布中，錫Sn的分布a與矽Si的分布b所交叉的點X的鈉的分布c的原子%（atom%）為2%以下，較理想是1%以下。

[0047] 圖4是表示進行比較例的XPS分析所取得的縱深分布。如圖4所示般，在比較例中，錫Sn的分布a與矽Si的分布b所交叉的點X的鈉的分布c的原子%（atom%）為超過2%。有關圖3及圖4所示的資料是之後在實施例中詳述。

[0048] 藉由如此將玻璃容器10的表面區域的鈉濃度形成比特定值小，可抑制因為鈉與被膜14的原料的氯等反應而產生的鈉鹽的不良影響。其結果，被膜14是成為無起因於鈉鹽的針孔發生，具有緻密高強度者。

[0049] 更具體而言，如後述般，在用以往方法所形成的氧化物被膜是發生多數的針孔。鹼洗淨液會從此針孔浸透，產生針孔的侵蝕擴大，進而使膜脫落。因此，光會散亂，玻璃表面可見似白化。此針孔可思考是因為玻璃表面區域的鈉與氧化錫或氧化鈦的原料中所含的氯反應而產

生氯化鈉的結晶，此結晶引起從被膜脫落所致。

[0050] 若根據本發明，則由於可將玻璃的表面區域的鈉消除或極少，因此可抑制成為針孔的原因之氯化鈉的生成。其結果，在本發明的玻璃容器10中是具有以下的物性。

[0051]

(1) 表面硬度

前述被膜14是依據遵循JIS Z 2255：2003的超微小負荷硬度試驗的表面硬度較理想為 7000N/mm^2 以上， 8500N/mm^2 以下。

[0052] 有關表面硬度的測定條件是在實施例中詳細說明。

[0053]

(2) 表面粗度

前述被膜14是藉由原子力顯微鏡（Atomic Force Microscope；AFM）所測定的表面粗度較理想為15nm以下。有關表面粗度的測定條件是在實施例中詳細說明。

[0054]

(3) 抗擦傷強度

前述被膜14是抗擦傷強度較理想為8kg以上，更理想為9kg以上。有關抗擦傷強度的測定條件是在實施例中詳細說明。若抗擦傷強度為處於此範圍，則玻璃容器10的表面不易受傷，具有良好的耐傷性。抗擦傷強度是受被膜14的表面硬度及表面粗度影響大，兩者取上述範圍的值為重

要。

[0055]

3.實施例

以下，敘述有關本發明的實施例及比較例，但本發明不限於實施例。

[0056]

3.1. 製造方法的第2製程的加熱處理條件

首先，為了確認本發明的製造方法的第2製程的加熱處理的適宜的條件，而針對容器本體的溫度與加熱處理條件的關係進行實驗。

[0057]

(1) 樣品的形成

樣品是使用利用圖1所示的製造裝置1000來如以下般形成的玻璃容器。

[0058] 使用鈉鈣玻璃，藉由成形裝置100來將容器本體（大啤酒杯用的筒體）成形。接著，在將容器本體保持於預定溫度的狀態下藉由加熱裝置（燃燒器210）利用氧火焰來進行加熱處理，使容器本體的外側面區域的鈉脫離。接著，利用被膜形成裝置300，以原料氣體溫度130℃及成膜時間2秒，在容器本體的外表面形成膜厚40nm的氧化錫的被膜。

[0059] 在此，改變火焰溫度、火焰處理時間及容器本體的溫度，而形成實施例1~9及比較例1~10的樣品。在表1顯示火焰溫度、火焰處理時間及樣品的容器本體的溫

度，一併顯示後述的耐食器洗淨機性的結果。而且，在圖5及圖6顯示火焰溫度、火焰處理時間及耐食器洗淨機性的結果。

[0060] 更形成比較例11，12作為不進行火焰處理的比較例。具體而言，在比較例11中，除了不進行火焰處理，且將被膜的膜厚設為12.5nm以外是與實施例1同樣形成樣品。並且，在比較例12中，除了不進行火焰處理，且將被膜的膜厚設為80nm以外是與實施例1同樣形成樣品。另外，比較例12是依據日本特開平3-131547號公報記載的塗膜的製造方法。

[0061]

【表1】

		火焰溫度 (°C)	火焰處理時間 (秒)	容器本體 溫度(°C)	被膜膜厚 (nm)	耐食器洗淨機性
實施例	1	1580	1	600	40	○
	2	1420	1	600	40	○
	3	1390	1	630	40	○
	4	1290	1.5	600	40	○
	5	1580	0.5	600	40	△
	6	1300	1	600	40	△
	7	1290	1	600	40	△
	8	1390	1	580	40	△
	9	1460	1	580	40	△
比較例	1	1420	0.5	600	40	×
	2	1390	0.7	600	40	×
	3	1390	0.5	600	40	×
	4	1300	0.5	600	40	×
	5	1290	0.5	600	40	×
	6	1350	2	500	40	×
	7	1390	1	500	40	×
	8	1390	1	550	40	×
	9	1420	0.5	550	40	×
	10	1460	1	550	40	×
	11	—	—	580	12.5	×
	12	—	—	580	80	×

[0062]

(2) 實驗方法

用以下的方法來調查耐鹼性及耐食器洗淨機性（對於食器洗淨機的重複洗淨之耐性）。

[0063]

a.耐鹼性

將各樣品以 65℃，2 小時浸漬於 0.1% 的水氧化鈉溶液之後，觀察樣品的白化狀態。評價是如以下般進行。

良：未看到白化。

稍微良好：看到若干白化。

不良：看到相當白化。

[0064]

b.耐食器洗淨機性

藉由業務用食器洗淨機，經 3,000 次重複洗淨各樣品，觀察玻璃容器的狀態。評價是如以下般進行。將結果顯示於表 1、圖 5 及圖 6。在表 1、圖 5 及圖 6 中，「○」是表示「良」，「△」是表示「稍微良好」，「×」是表示「不良」。

良：未看到白化。

稍微良好：看到若干白化，玻璃容器的透明度稍微降低。

不良：看到相當白化或虹彩。

[0065]

(3) 實驗結果

a.耐鹼性

實施例 1~4 的樣品皆可取得「良」的結果，未看到白化。又，實施例 5~9 的樣品皆可取得「稍微良好」的結果，樣品的透明度若干變低。

[0066] 相對的，比較例 1~11 的樣品皆可取得「不良」的結果，看到白化。比較例 12 的樣品因為被膜厚，所以看不到白化。

[0067]

b.耐食器洗淨機性

如圖 5、圖 6 及表 1 所示般，實施例 1~4 的樣品皆可取得「良」的結果，即使 3,000 次的洗淨後也未看到白化。又，實施例 5~9 的樣品皆可取得「稍微良好」的結果，樣品的透明度會變若干低。

[0068] 相對的，在比較例 1~12 是可取得「不良」的結果，看到白化。尤其在比較例 12 是可看到銀白色的虹彩。這可思考是因為在比較例 12 的樣品中，被膜為 80nm 厚，所以原本可看到虹彩，但因為食器洗淨機的重複洗淨，在被膜表面形成有針孔，所以藉由表面的光的不規則反射而銀白色的虹彩更被強調所致。

[0069]

c.火焰處理的條件

由圖 5、圖 6 及表 1 可確認，在使鈉從容器本體的表面區域離脫的製程中，加熱處理（火焰處理）是最好使容器本體的溫度、火焰溫度及火焰處理時間形成適當的範圍。在圖 5 及圖 6 中，以「e」所示的符號是實施例的結果，以

「c」所示的符號是比較例的結果。

[0070] 具體而言，由表1及圖5，在火焰溫度與火焰處理時間之間是可見相關，當火焰溫度低時，最好拉長火焰處理時間，另一方面，當火焰溫度高時，最好縮短火焰處理時間。並且，如表1及圖6所示般，可確認若容器本體的溫度比580℃低，則即使提高火焰溫度，且拉長火焰處理時間，也未能取得良好的耐食器洗淨機性。

[0071] 由以上的情形可確認，在火焰處理中，容器本體的溫度是580℃以上，火焰溫度較理想是大概1,250℃以上，1,600℃以下，火焰處理時間較理想是大概0.5秒以上，2秒以下，更理想是0.8秒以上，2秒以下。另外，在實施例5中，由於火焰溫度高，因此儘管火焰處理時間短，也可取得「稍微良好」的結果。

[0072]

3.2. XPS分析（實施例10、比較例13）

（1）樣品的形成

使用鈉鈣玻璃，藉由成形裝置100來將容器本體（大啤酒杯的筒體）成形。接著，在將容器本體保持於700℃的狀態下，藉由加熱裝置（燃燒器210）利用氧火焰來以火焰溫度1420℃及火焰處理時間1秒進行加熱處理，使容器本體的外側面區域的鈉脫離。接著，利用被膜形成裝置300，以原料氣體溫度140℃及成膜時間2秒，在容器本體的外表面形成膜厚40nm的氧化錫的被膜。如此取得實施例10的樣品。

[0073] 除了不進行火焰處理以外是與實施例10同樣取得比較例13的樣品。另外，此情況，被膜形成時的容器本體的溫度為580℃。將實施例10及比較例13的製造條件顯示於表2。

[0074]

【表2】

	火焰溫度 (℃)	火焰處理時間 (秒)	容器本體 溫度(℃)	被膜膜厚 (nm)
實施例10	1420	1	700	40
比較例13	-	-	580	40

[0075]

(2) 分析方法

切出實施例10的樣品的大致中央部，作成約10mm四方的試料片。依據下記條件來對此試料片的任意的點進行XPS分析。並且，有關比較例13的樣品也是依據下記試驗條件來進行XPS分析。將實施例10的結果顯示於圖3，且將比較例13的結果顯示於圖4。

[0076]

XPS分析的條件：

裝置：Thermo Fisher Scientific Inc. K-alpha

試驗條件：線源 Al單色器 (monochromator)

測定徑 400μm ϕ

通能 (pass energy) 150eV

測定元素 Si、Cl、C、Ca、Sn、O、Na

濺射條件：Ar單體離子槍 2kV/光柵大小 2m

濺射進度 1.89nm/s

[0077]

(3) 分析結果

如圖3所示般，在使用實施例10的樣品來進行XPS分析而取得的縱深分布中，錫Sn的分布a與矽Si的分布b所交叉的點X的鈉的分布c的原子% (atom%) 是約為0.5。

[0078] 相對的，如圖4所示般，在比較例13中，錫Sn的分布a與矽Si的分布b所交叉的點X的鈉的分布c的原子% (atom%) 是約為2.5%。

[0079] 由圖3及圖4，在實施例10的樣品中，從被膜的表面到濺射深度約40nm為止，鈉是幾乎未存在，又，即使為以上的濺射深度，鈉的增加也緩慢。因此，若考慮被膜的膜厚為40nm，則在實施例10的樣品中，可確認鈉幾乎不存在於被膜40。相對的，在比較例13的樣品中，雖從被膜的表面到濺射深度約35nm為止是鈉幾乎未存在，但在以上的濺射深度，鈉是急劇地增加。因此，若考慮被膜的膜厚為40nm，則在比較例13的樣品中，可確認在接近被膜40的容器本體12的區域是存在鈉。

[0080] 由以上的情形，在本實施例中，可確認藉由火焰處理，可充分地減低在容器本體的玻璃的表面區域的鈉濃度。

[0081]

3.3. 被膜的表面觀察 (實施例10，比較例13)

針對實施例10及比較例13的樣品，分別藉由電子顯微鏡來進行被膜的表面觀察。將其結果顯示於圖7及圖8。顯

微鏡照片的倍率為5000倍。

[0082] 如圖7所示般，在實施例10的樣品中，表面為平滑，且針孔未被觀察到。相對於此，如圖8所示般，在比較例13的樣品中，在表面觀察到多數的針孔。由以上的情形可確認，藉由加熱處理來使容器本體的表面區域的鈉脫離，可將被膜的表面形成無針孔的平滑者。

[0083]

3.4. 被膜的表面硬度（實施例10，11、比較例11，12，14）

（1）樣品

針對實施例10及實施例11的樣品來測定表面硬度。實施例11是除了將實施例10的膜厚40nm設為48nm以外，以和實施例10同樣的方法來作成樣品。並且，為了比較，使用比較例11、12及比較例14的樣品。比較例14是除了將實施例10的膜厚40nm設為64nm以外，以和實施例10同樣的方法來作成樣品。

[0084]

（2）測定方法

針對各樣品，依據遵循JIS Z 2255：2003的超微小負荷硬度試驗，測定表面硬度。在測定時，是藉由從樣品的玻璃容器的大致中央切出，製作約10mm四方的試料片。而且，以試料片的曲面的頂點附近作為測定部位，依據下述試驗條件來進行壓痕硬度試驗。

[0085]

裝置：Elionix Inc.製超微小壓痕硬度試驗機ENT-1100a

試驗條件：試驗荷重0.1mN

壓痕條件500step/階距（step interval）20msec

試驗溫度25℃±1℃

（3）測定結果

將測定結果顯示於表3。

[0086]

【表3】

		實施例10	實施例11	比較例11	比較例12	比較例14
膜厚	CTU	100	120	50	200	160
	nm	40	48	12.5	80	64
硬度(N/mm ²)		7062	8256	6798	8964	8886

[0087] 由表3可確認，一旦被膜的膜厚變大，則表面硬度也變大。由此測定結果可確認，本實施例的表面硬度是最好大概為7000N/mm²以上，8500N/mm²以下。

[0088]

3.5.被膜的表面粗度（實施例9，12、比較例12）

（1）樣品

針對實施例9及實施例12的樣品來測定被膜的表面粗度。實施例12是將火焰處理的火焰溫度設為1420℃，將火焰處理時間設為2秒，且將火焰處理的容器本體的溫度設為720℃，作成樣品。並且，為了比較，使用比較例12的樣品。將實施例12及比較例12的樣品的製造條件顯示於表4。

[0089]

（2）測定方法

被膜的表面粗度是藉由原子力顯微鏡（AFM），用以下的條件來測定。在測定時，是藉由從樣品的玻璃容器的大致中央切出，作成約10mm四方的試料片。從試料片的表面對於任意的一邊1 μ m或10 μ m的區域掃描凹凸的樣子，進行表面粗度測定。

裝置：Digital Instruments股份有限公司 Nanoscope（觸針式AFM）

試驗條件：掃描率 1.001Hz

掃描大小 1 μ m或10 μ m

[0090]

（3）測定結果

將實施例12的結果顯示於圖9、圖10，將實施例9的結果顯示於圖11、圖12，且將比較例12的結果顯示於圖13、圖14。由該等的結果，在實施例12的樣品中，表面粗度（Rms）為13.68nm，在實施例9的樣品中，表面粗度（Rms）為14.34nm。由此情形可確認，加熱處理時的容器本體的溫度越高，表面粗度越小，被膜的結晶小。

[0091] 並且，在比較例12的樣品中，雖被膜的結晶小，但由於發生針孔，因此表面粗度為17.49nm。

[0092]

3.6. 玻璃容器的抗擦傷強度

（1）樣品

實施例12~實施例15的樣品是如表4所示般，設定火焰處理條件、加熱製程的容器本體的溫度及被膜的膜厚而作

成。比較例 11~13，15 的樣品皆是未進行火焰處理，將容器本體的溫度及被膜的膜厚以表 4 所示的條件作成。比較例 16 是未形成被膜的例子。

[0093]

(2) 測定方法

如圖 15 所示般，在秤重器（自動秤）平放樣品 A，將重量予以歸零重置（zero reset）。接著，使樣品 B 接觸於樣品 A，如以箭號 Z 所示般，一邊維持從上方以任意的荷重來按壓的狀態，一邊如以箭號 X 所示般，從樣品 A 的軀幹部朝向口部來摩擦樣品 B。無擦傷的發生時，一邊將按壓的荷重予以每 1kg 增大，重複同樣的試驗，求取在樣品 A 的表面發生擦傷的荷重。

[0094]

(3) 測定結果

將測定結果顯示於表 4 及圖 16、圖 17。圖 16 是表示被膜的膜厚與發生擦傷荷重的關係，圖 17 是表示加熱處理的容器本體的溫度與發生擦傷荷重的關係。在圖 16 及圖 17 中，以「e」所示的符號是實施例的結果，以「c」所示的符號是比較例的結果。

[0095]

【表 4】

		火焰處理條件		容器本體溫度 (°C)	被膜膜厚		抗擦傷 強度 (kg)
		火焰溫度 (°C)	火焰處理時間 (秒)		ctu	nm	
實 施 例	12	1420	2秒	720	100	40	11
	13	1420	1秒	680	100	40	9
	14	1420	1秒	680	120	48	10
	15	1420	2秒	720	120	48	12
比 較 例	11	—	—	580	50	12.5	3
	12	—	—	580	200	80	7
	13	—	—	580	100	40	6
	15	—	—	580	120	48	7
	16	—	—	580	0	0	0.5

[0096] 如表 4 及圖 16、圖 17 所示般，在實施例 12~15 的樣品中，可確認隨著被膜的膜厚變大，抗擦傷強度也變大。此傾向是在不進行火焰處理的比較例中也同樣，但由比較例 13，15 的樣品的結果可確認不具有充分的抗擦傷強度。並且，被膜的膜厚過小的比較例 11 的情況，抗擦傷強度相當小，另一方面，比較例 12 的情況，儘管被膜的膜厚相當大，但還是無法取得充分的抗擦傷強度。

[0097] 再者，如表 4 及圖 17 所示般，火焰處理時的容器本體的溫度與抗擦傷強度是有相關。在實施例 12~15 的樣品中，可確認容器本體的溫度越高，抗擦傷強度越大。

[0098]

3.7.總結

如以上般，若根據本發明的實施例，則除去或減低容

器本體的表面區域的鈉，在耐鹼性、被膜表面的平滑性、表面硬度、表面粗度及抗擦傷強度可取得極良好的結果。其結果，若根據本發明的玻璃容器，則耐傷性、耐鹼性、耐食器洗淨機性等佳，且無虹彩的發生，美觀優良。

[0099] 本發明是不限於前述的實施形態，可為各種的變形。例如，本發明是包含與在實施形態說明的構成實質上相同的構成（例如，機能、方法及結果為相同的構成，或目的及效果為相同的構成）。又，本發明是包含將在實施形態說明的構成的非本質性的部分置換的構成。又，本發明是包含取得與在實施形態說明的構成相同的作用效果的構成或可達成相同的目的的構成。又，本發明是包含在實施形態說明的構成中附加周知技術的構成。

【符號說明】

[0100]

10：玻璃容器

12：容器本體

14：被膜

100：成形裝置

200：加熱裝置

210：燃燒器

300：被膜形成裝置

400：搬 送 裝 置

410：平 台

500：徐 冷 裝 置

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種玻璃容器，其特徵為具有：由玻璃所成的容器本體、及被形成於該容器本體的表面的被膜；

前述被膜係由氧化錫或氧化鈦所成；

前述被膜的膜厚為40nm以上，50nm以下；

在藉由X射線光電子能譜（XPS）分析所取得的縱深分布中，位於錫或鈦的分布與矽的分布所交叉的點的鈉的原子%為2%以下；

前述被膜係抗擦傷強度為8kg以上；

前述被膜，該抗擦傷強度是藉由以下的方法所測定：

在秤重器平放樣品A，接著，使樣品B接觸於樣品A，一邊維持從上方以任意的荷重來按壓的狀態，一邊從樣品A的軀幹部朝向口部來摩擦樣品B，無擦傷發生時，一邊將按壓的荷重予以增大，一邊重複同樣的試驗，求取在樣品A的表面發生擦傷的荷重。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之玻璃容器，其中，前述被膜係依據遵循JIS Z 2255：2003的超微小負荷硬度試驗的表面硬度為7000N/mm²以上，8500N/mm²以下。

【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之玻璃容器，其中，前述被膜係藉由原子力顯微鏡（AFM）所測定的表面粗度（Rms）為15nm以下。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之玻璃容器，其中，前述被膜係形成於前述容器本體的至少外側的側面。

【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之玻璃容器，其中，前述玻璃容器為大啤酒杯、平底玻璃杯、鉢、碟子、高腳杯（附腳玻璃杯）、有柄杯或瓶。

【第6項】

一種玻璃容器的製造方法，其特徵為包含：

第1製程，其係將由玻璃所成的容器本體成形；

第2製程，其係將前述容器本體保持於 580°C 以上的溫度的狀態下進行加熱處理，使前述容器本體的表面區域的鈉脫離；及

第3製程，其係於前述容器本體的表面形成膜厚 40nm 以上， 50nm 以下的氧化錫或氧化鈦的被膜；

前述第2製程的加熱處理為火焰處理；

在前述火焰處理中，火焰溫度為 1250°C 以上， 1600°C 以下，火焰接觸時間為 0.5 秒以上， 2 秒以下。

【第7項】

如申請專利範圍第6項之玻璃容器的製造方法，其中，在前述第2製程中，前述容器本體的溫度為 600°C 以上， 770°C 以下。

【第8項】

如申請專利範圍第6或7項之玻璃容器的製造方法，其

第 106115846 號

民國 109 年 12 月 31 日修正

中，在前述火焰處理中，火焰溫度為 1290°C 以上， 1580°C 以下，火焰接觸時間為0.8秒以上，2秒以下。

圖 2

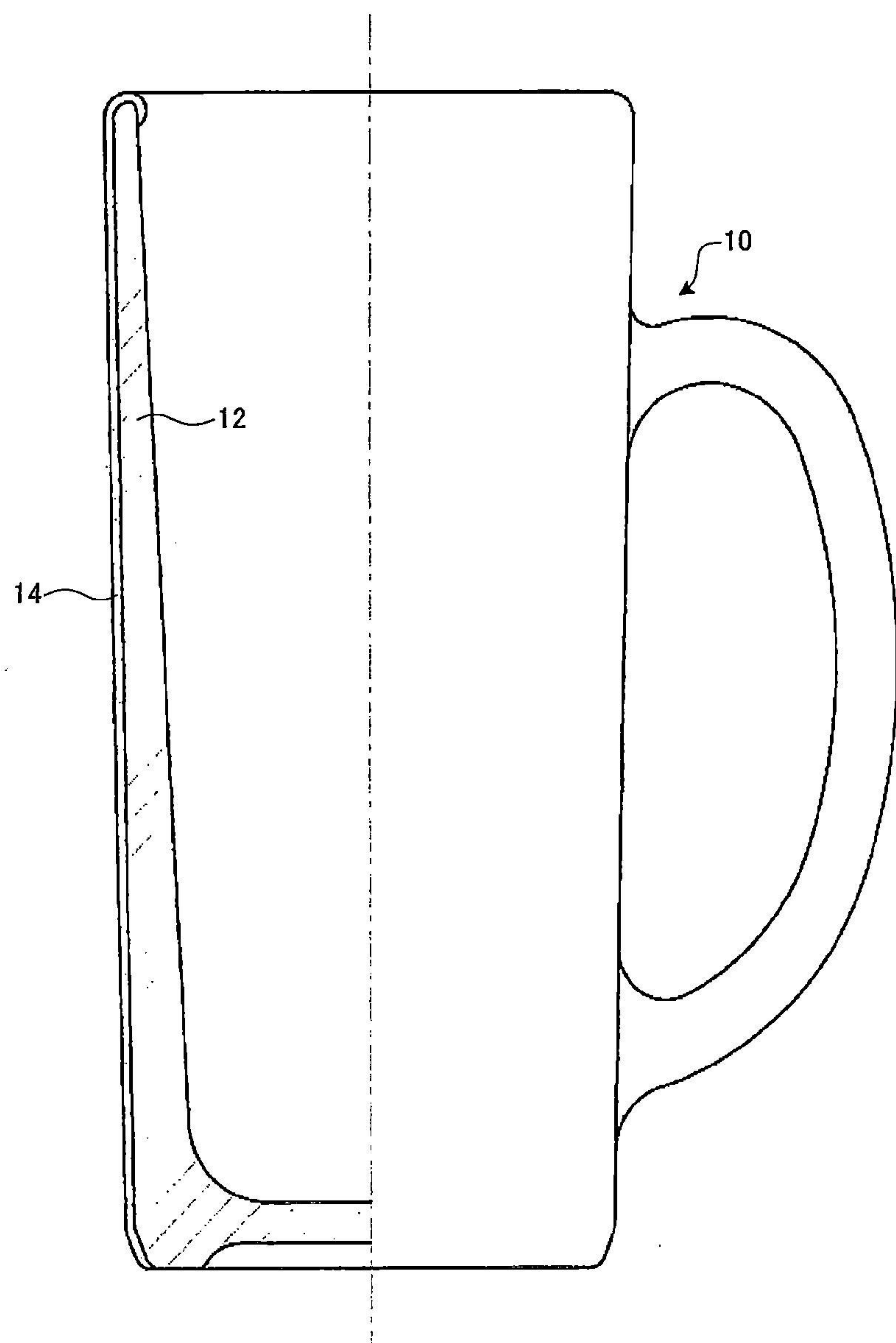


圖 3

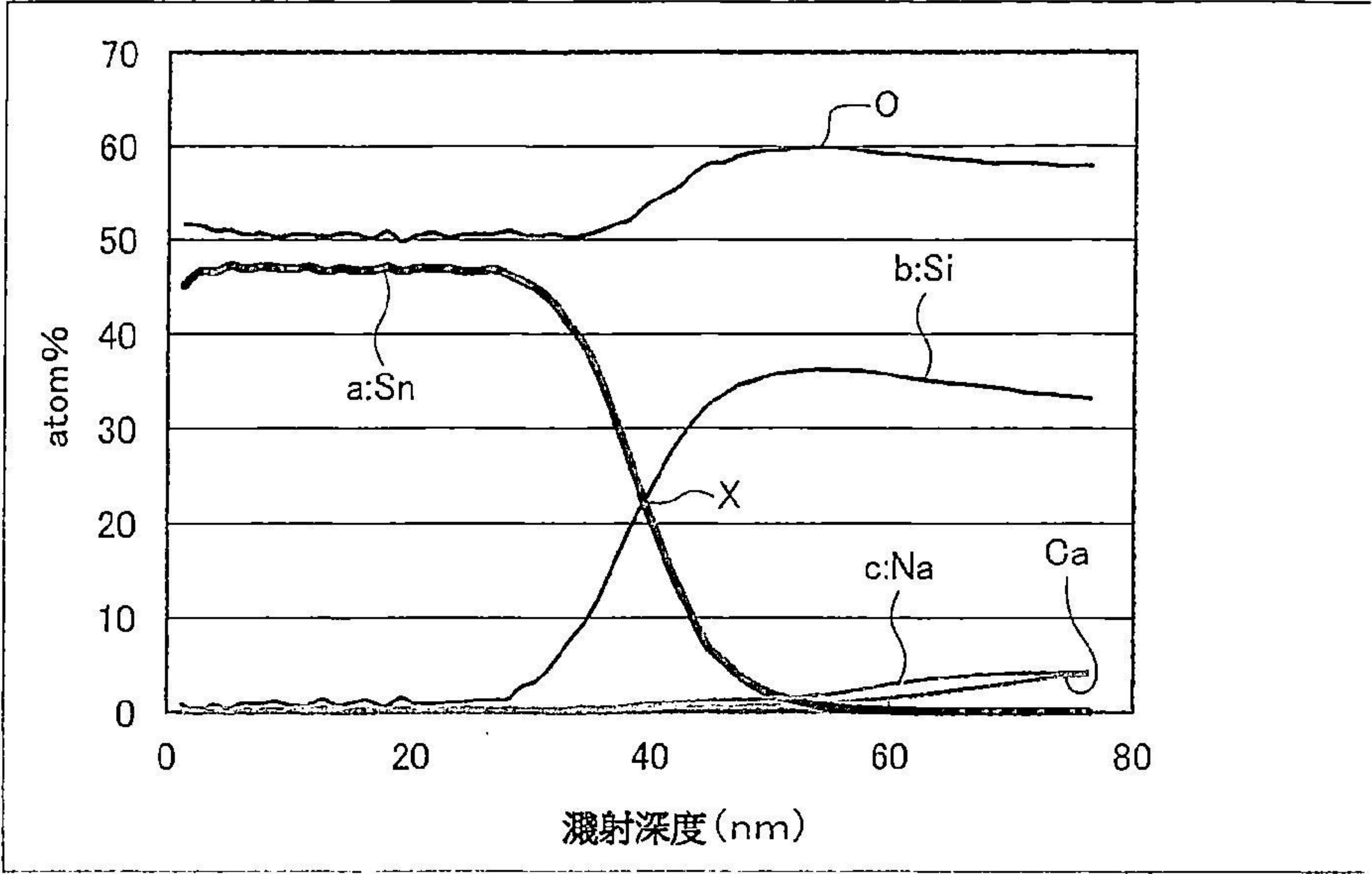


圖 4

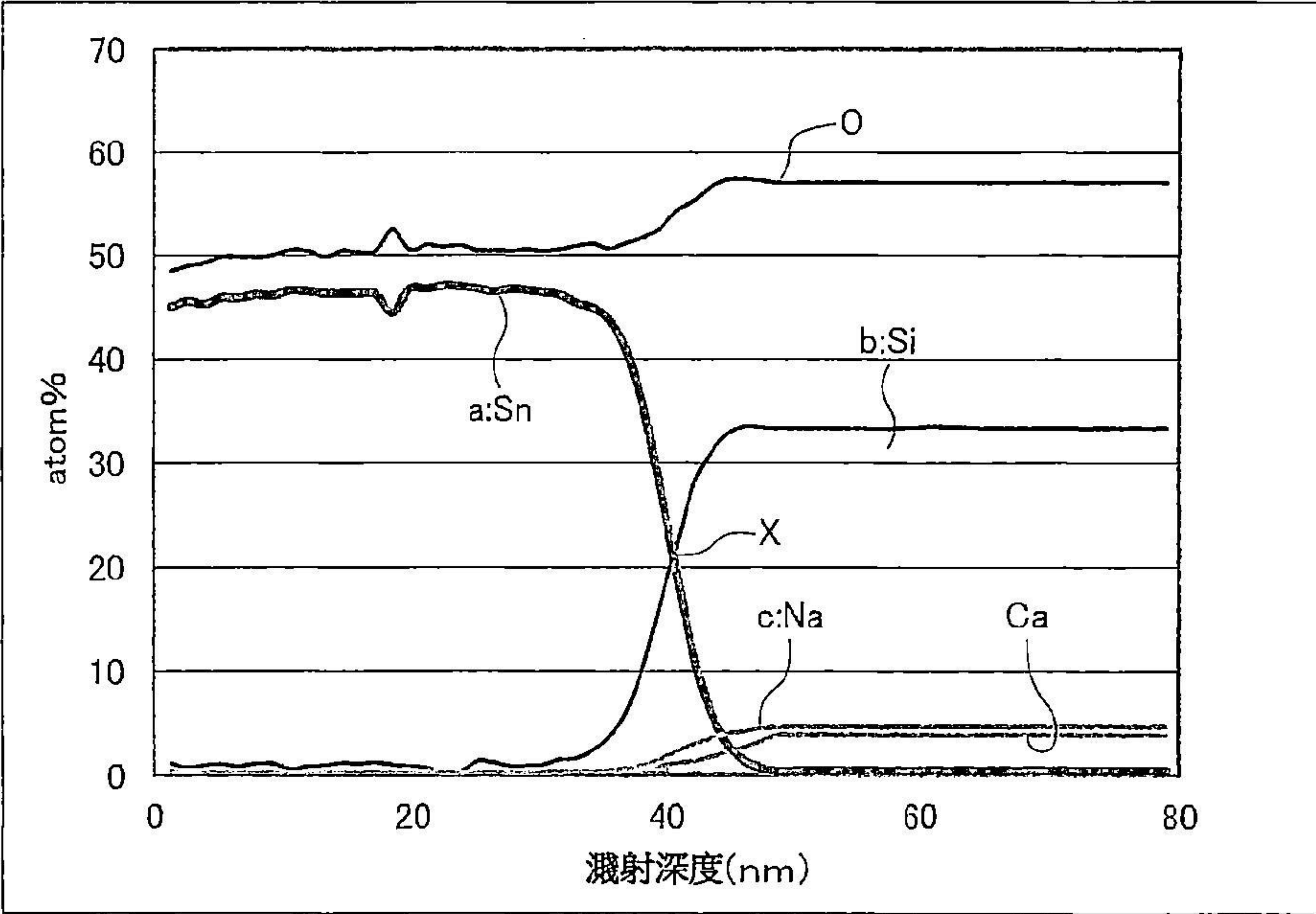


圖 5

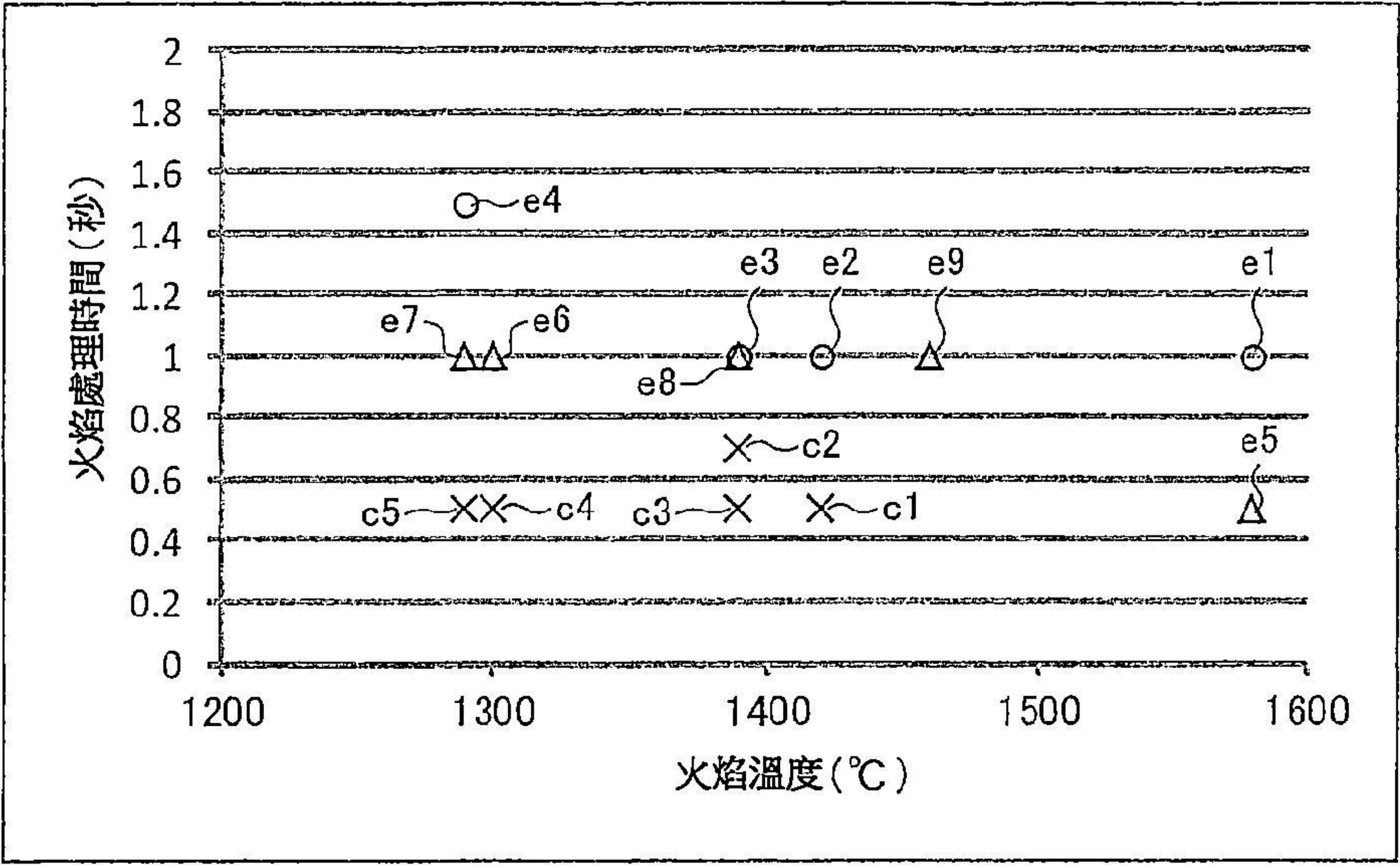


圖 6

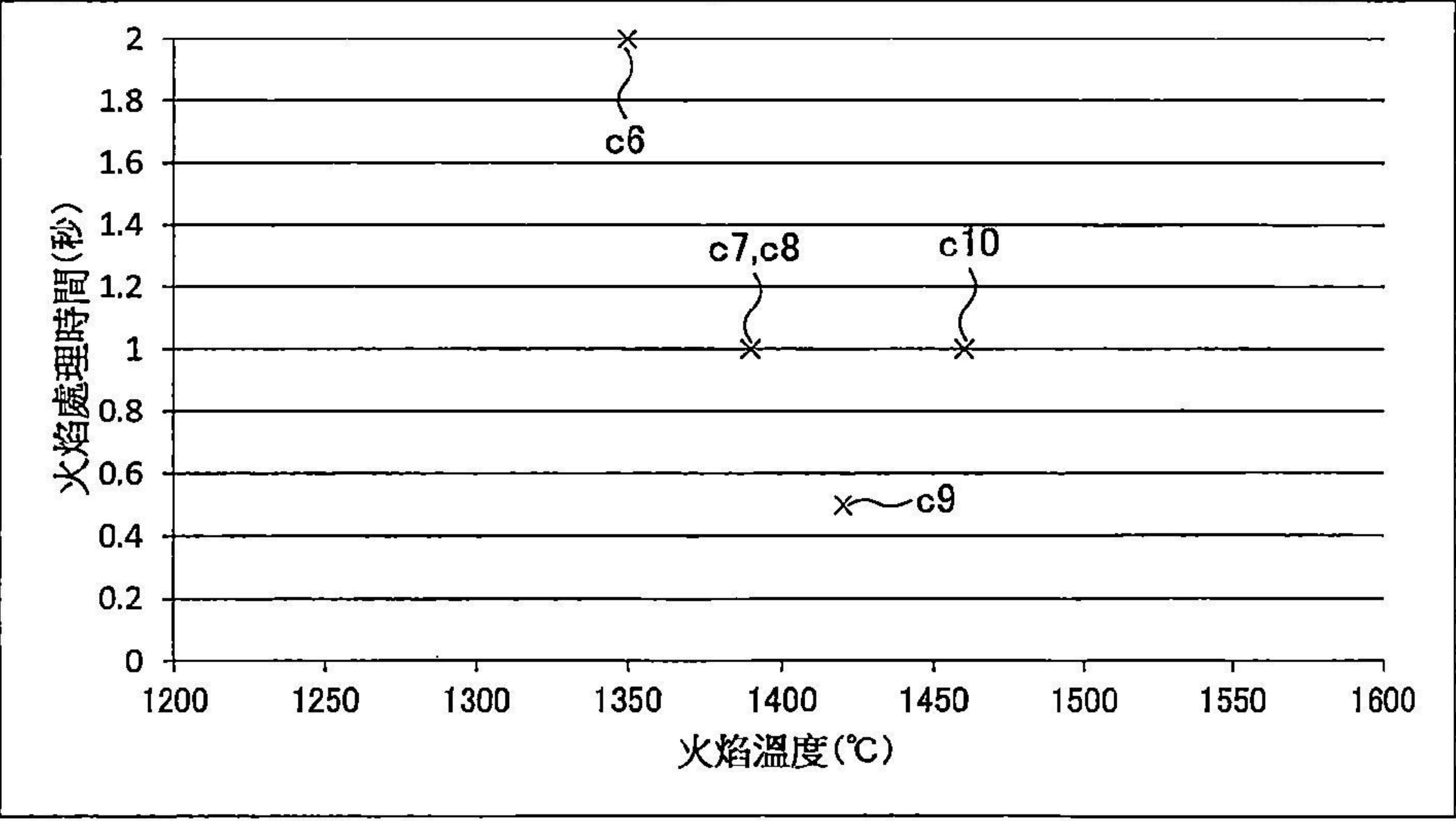


圖 7

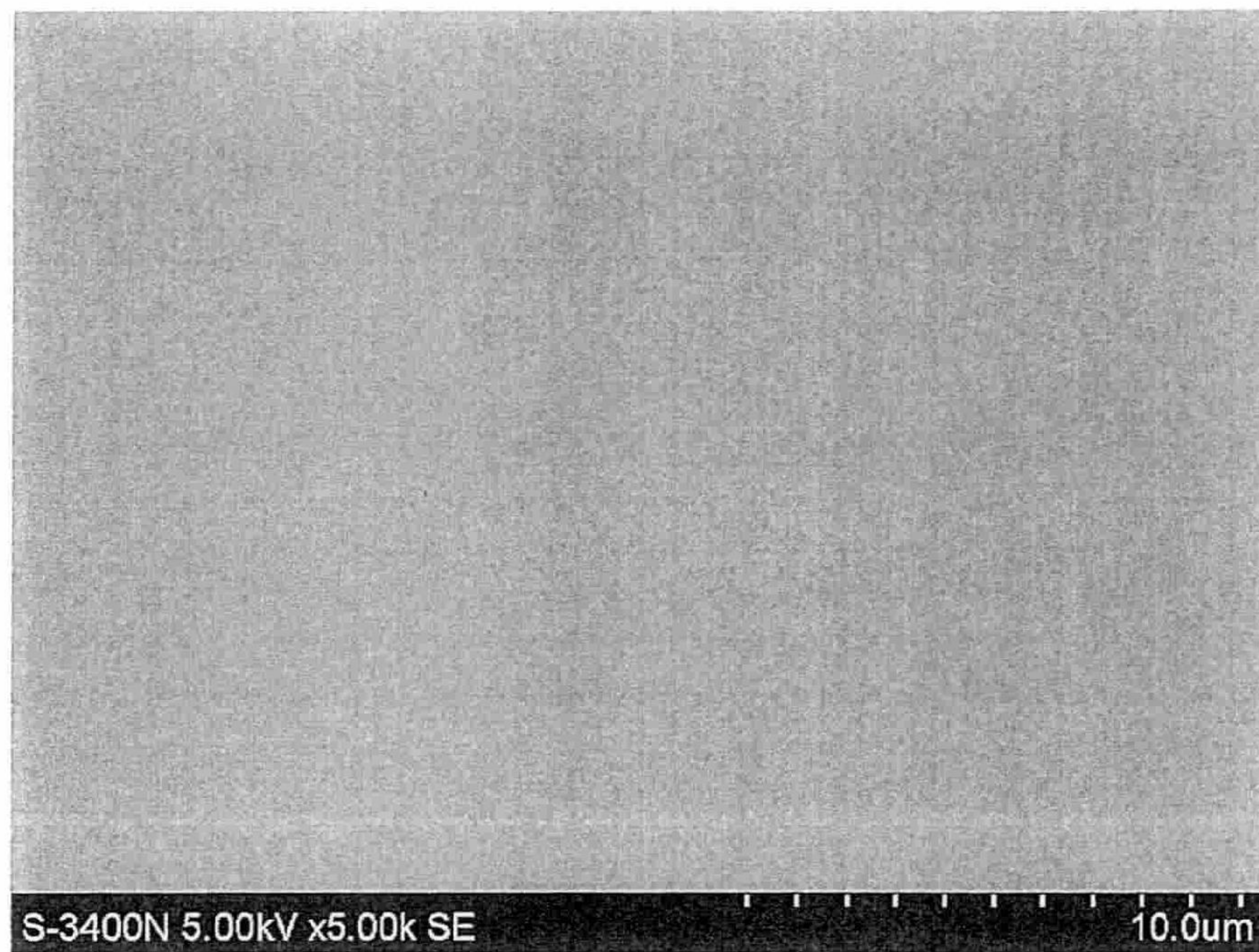


圖 8

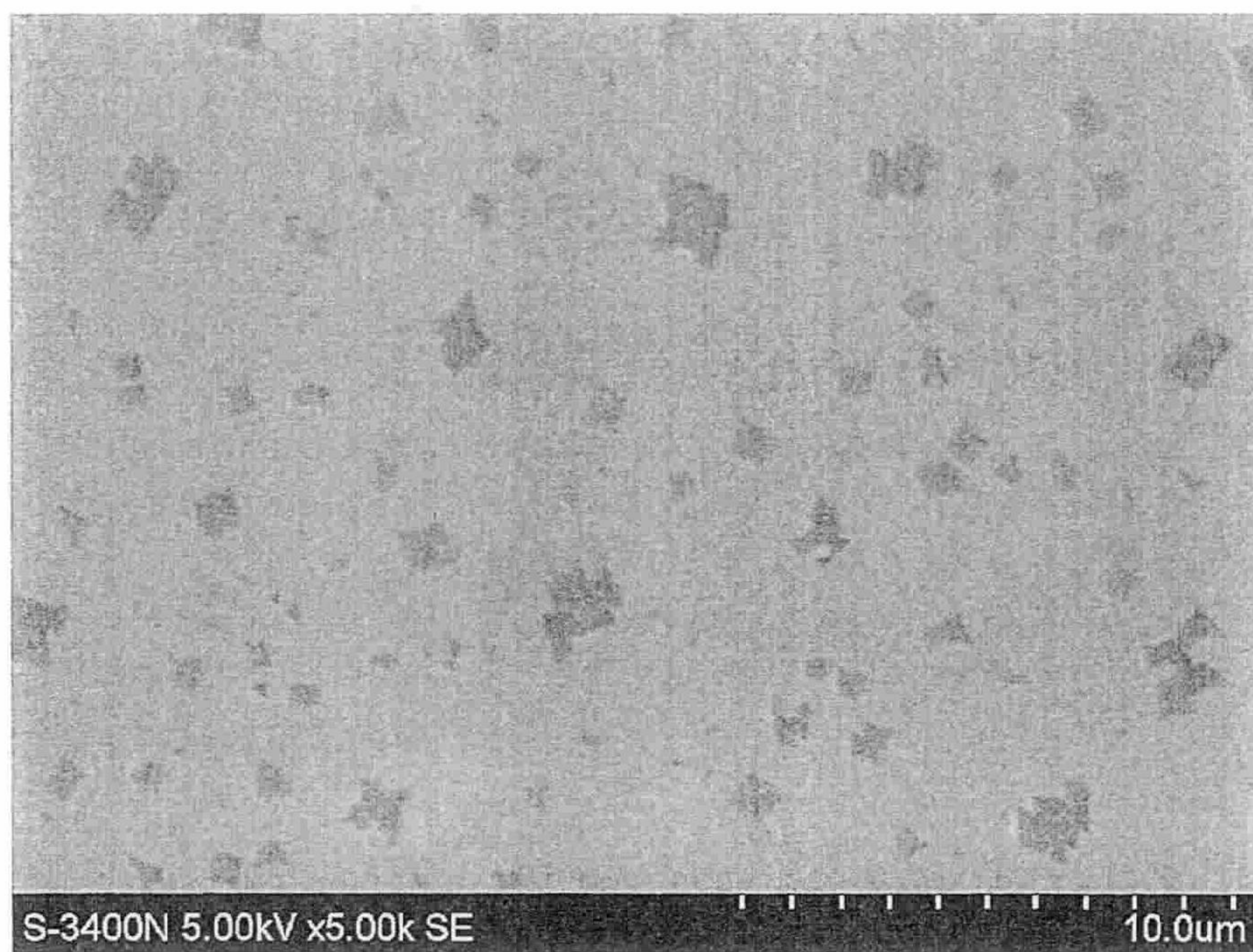


圖 9

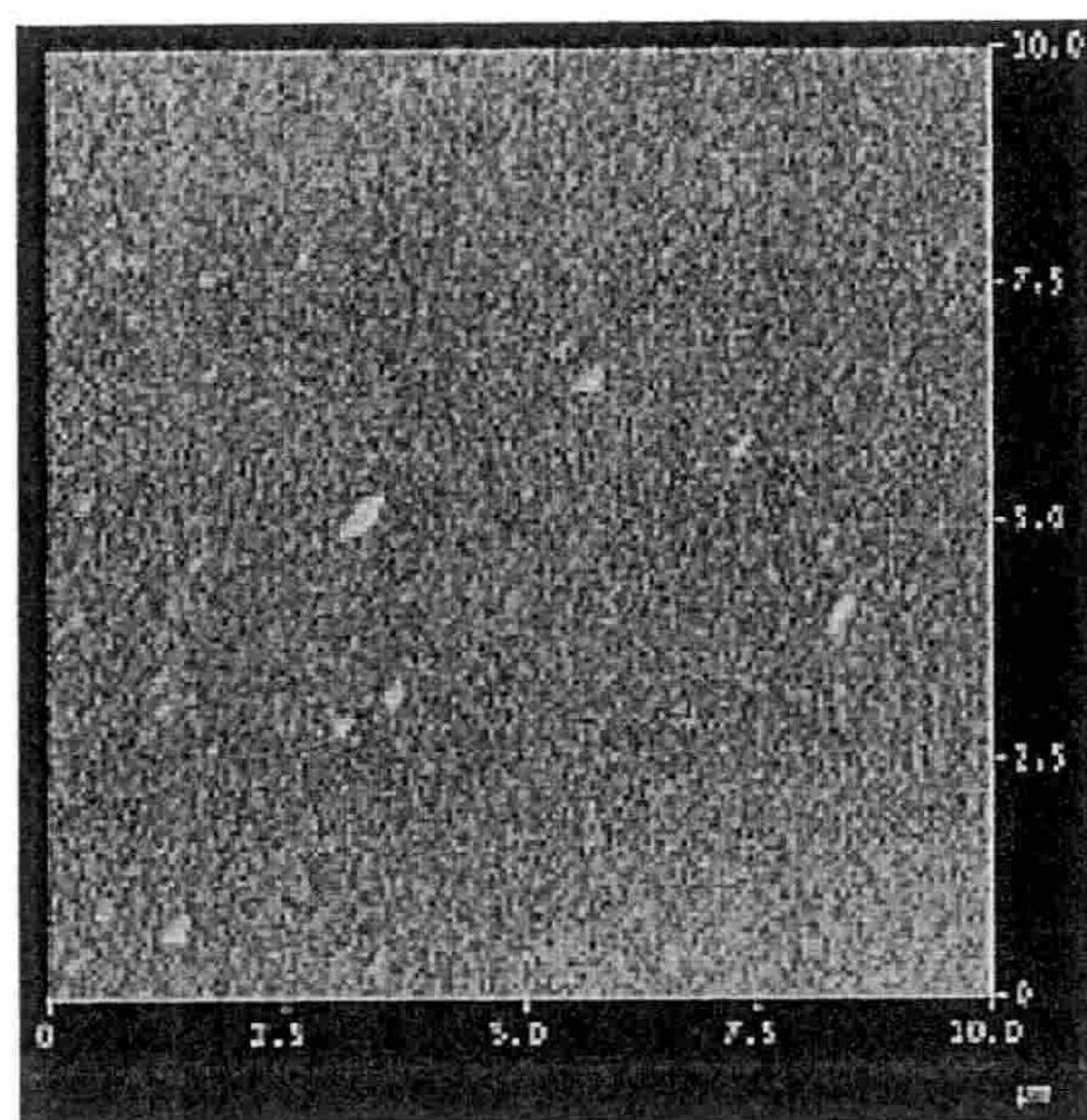


圖 10

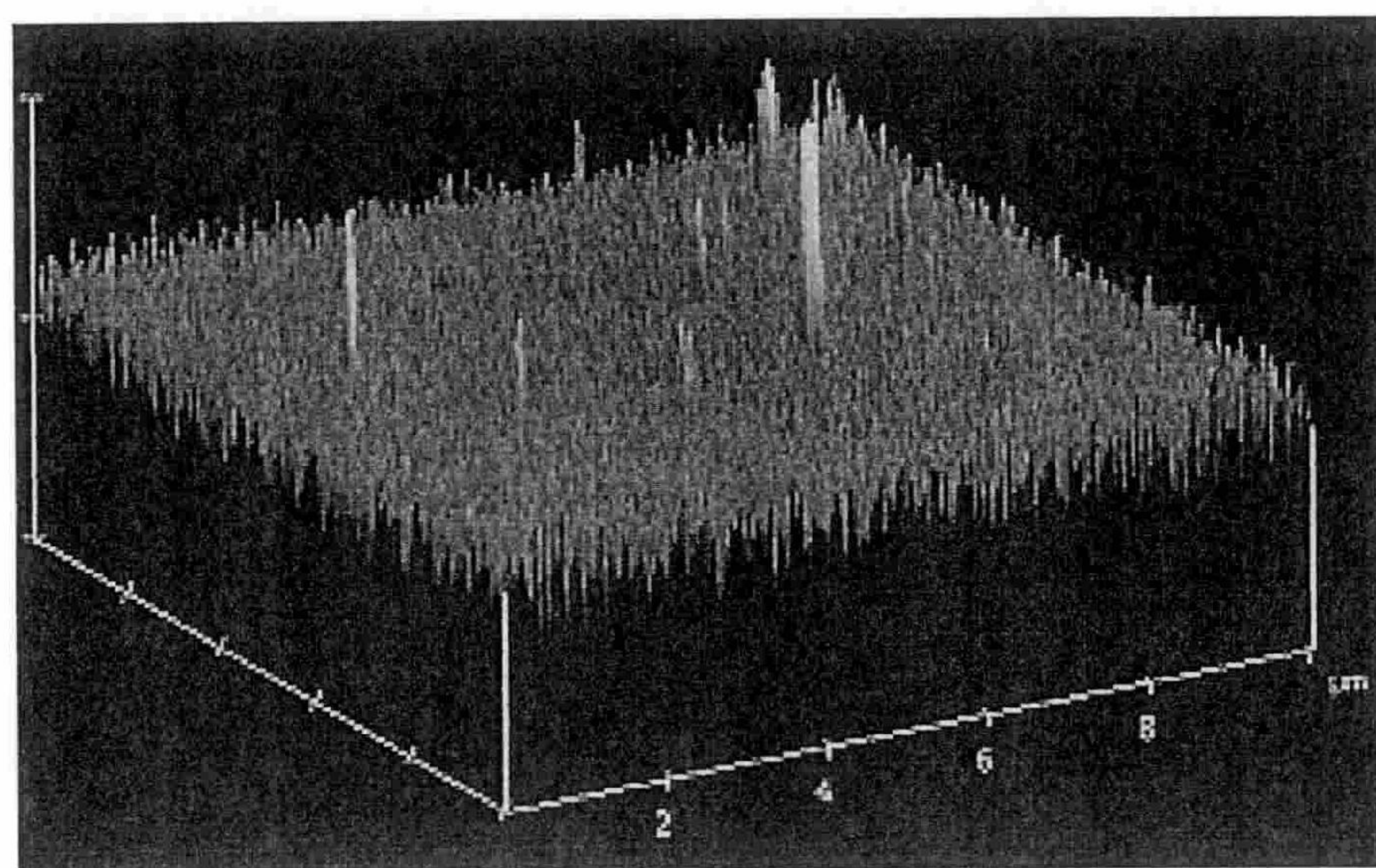


圖 11

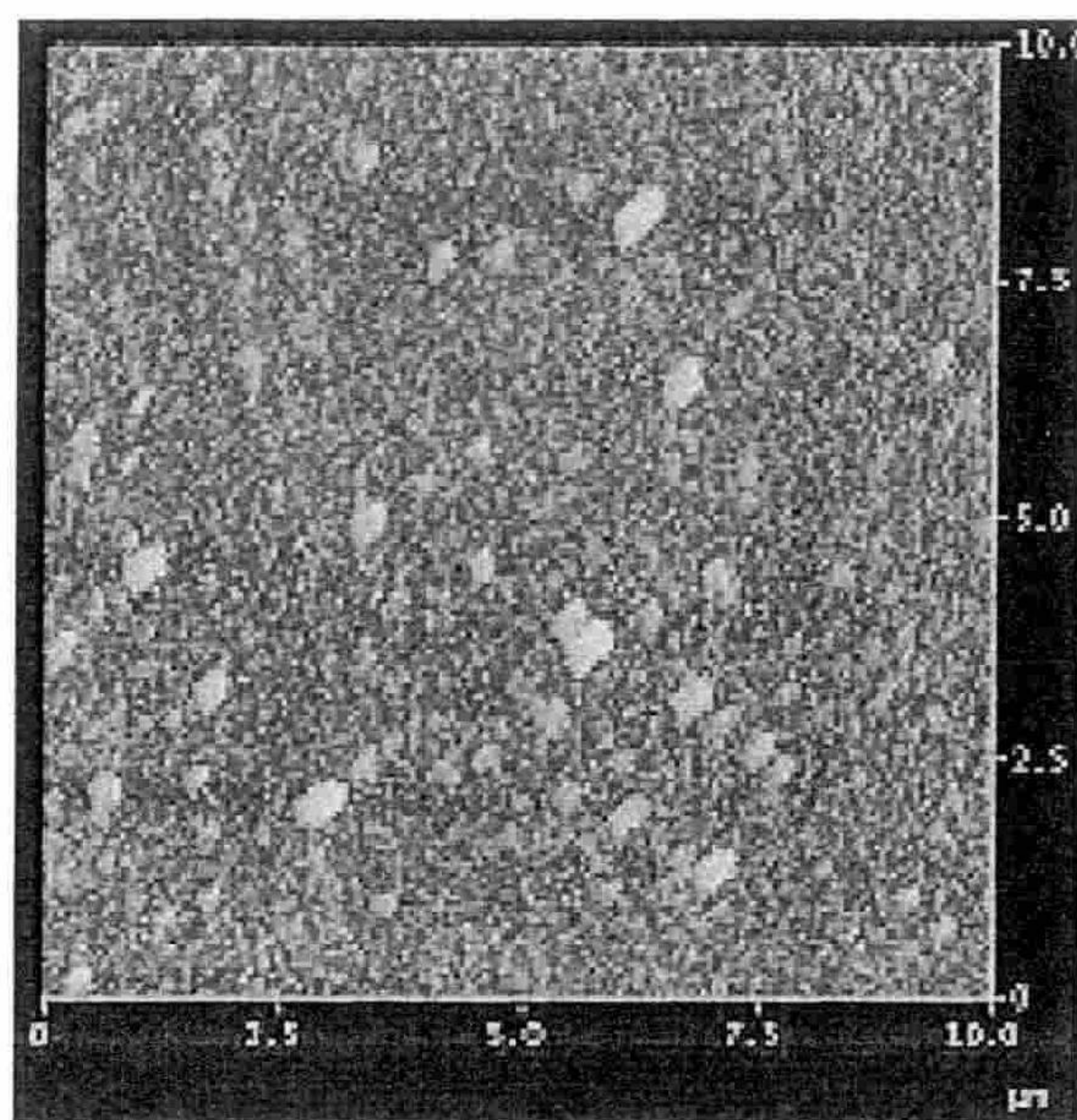


圖 12

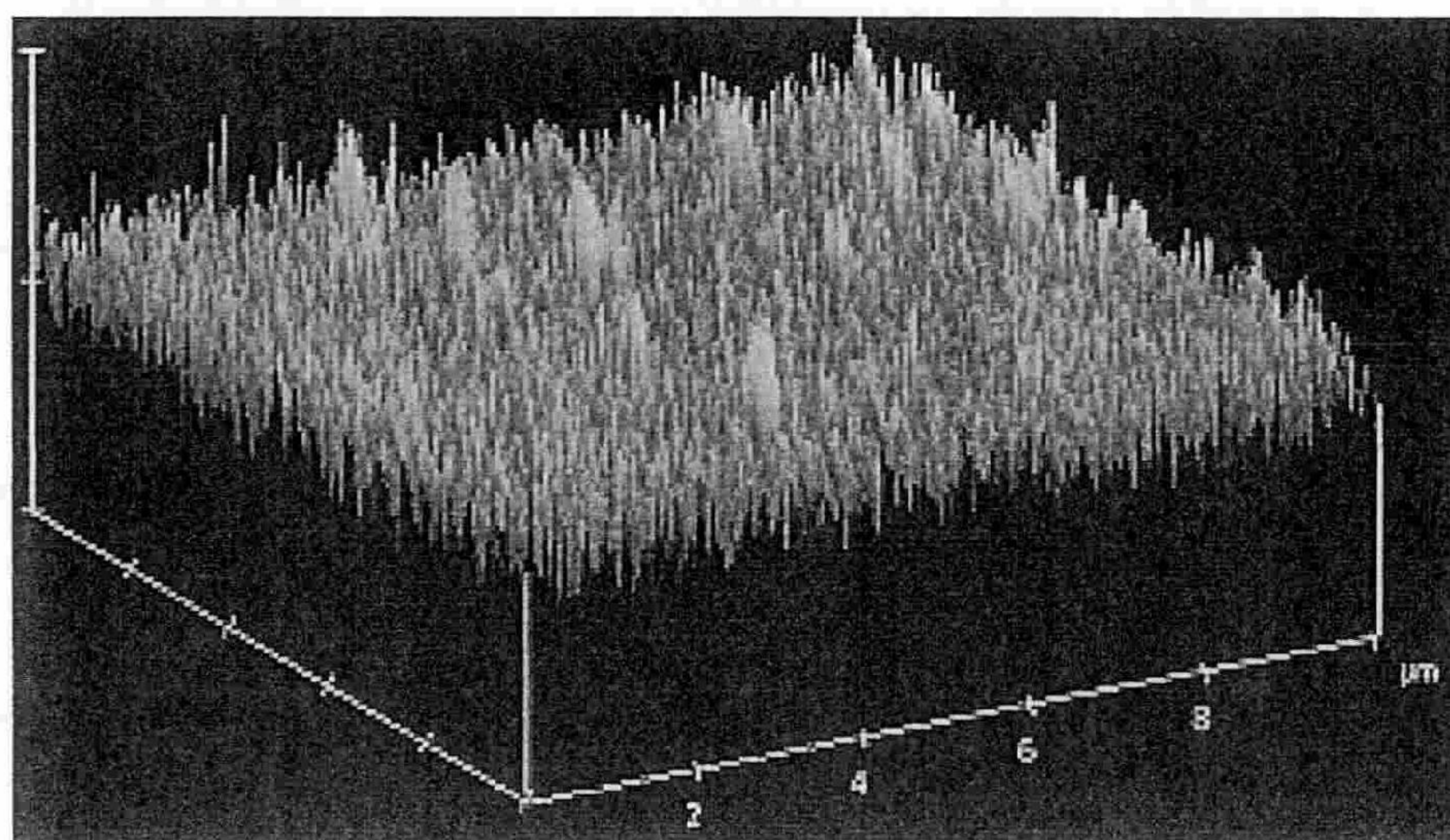


圖 13

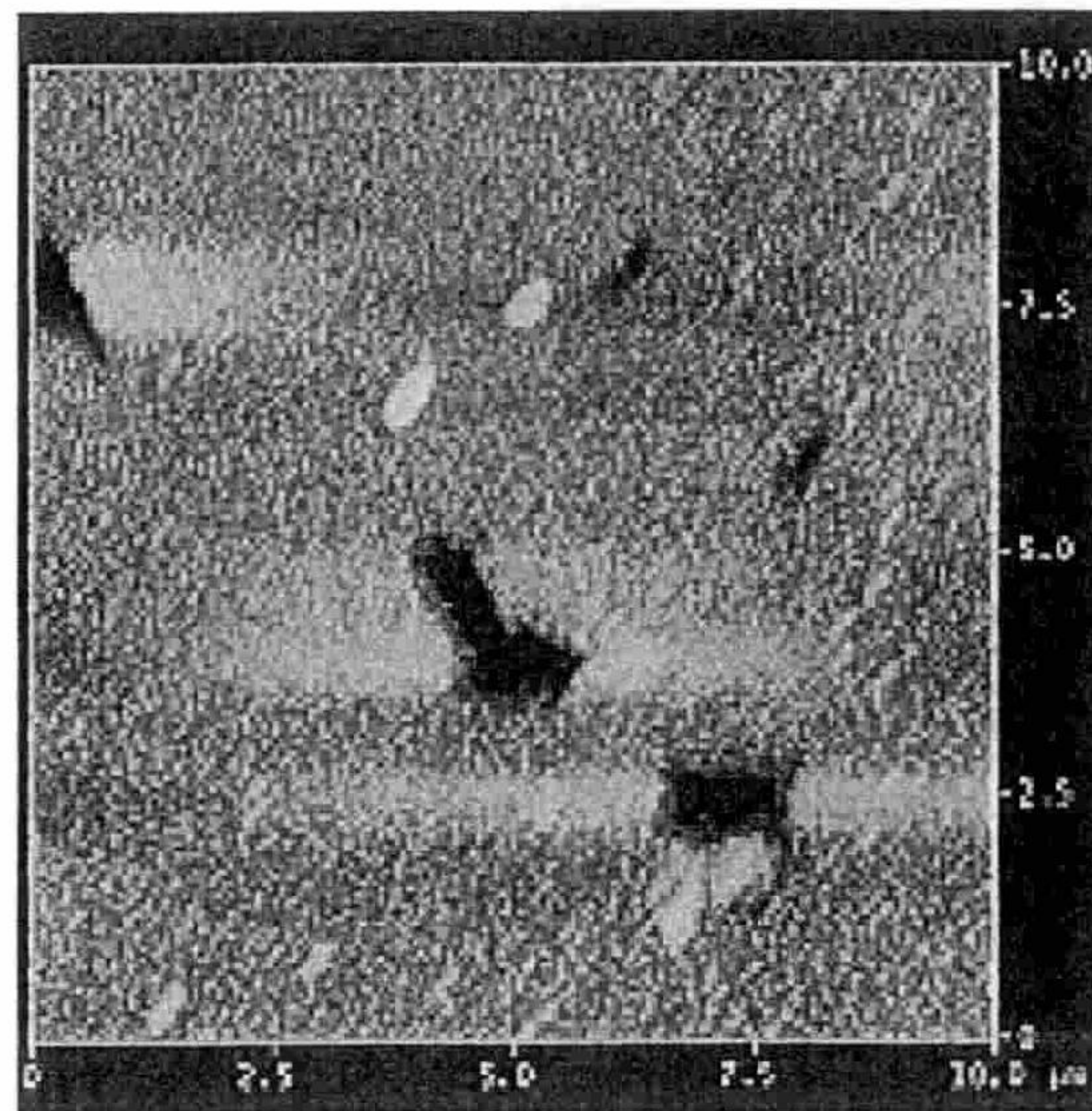


圖 14

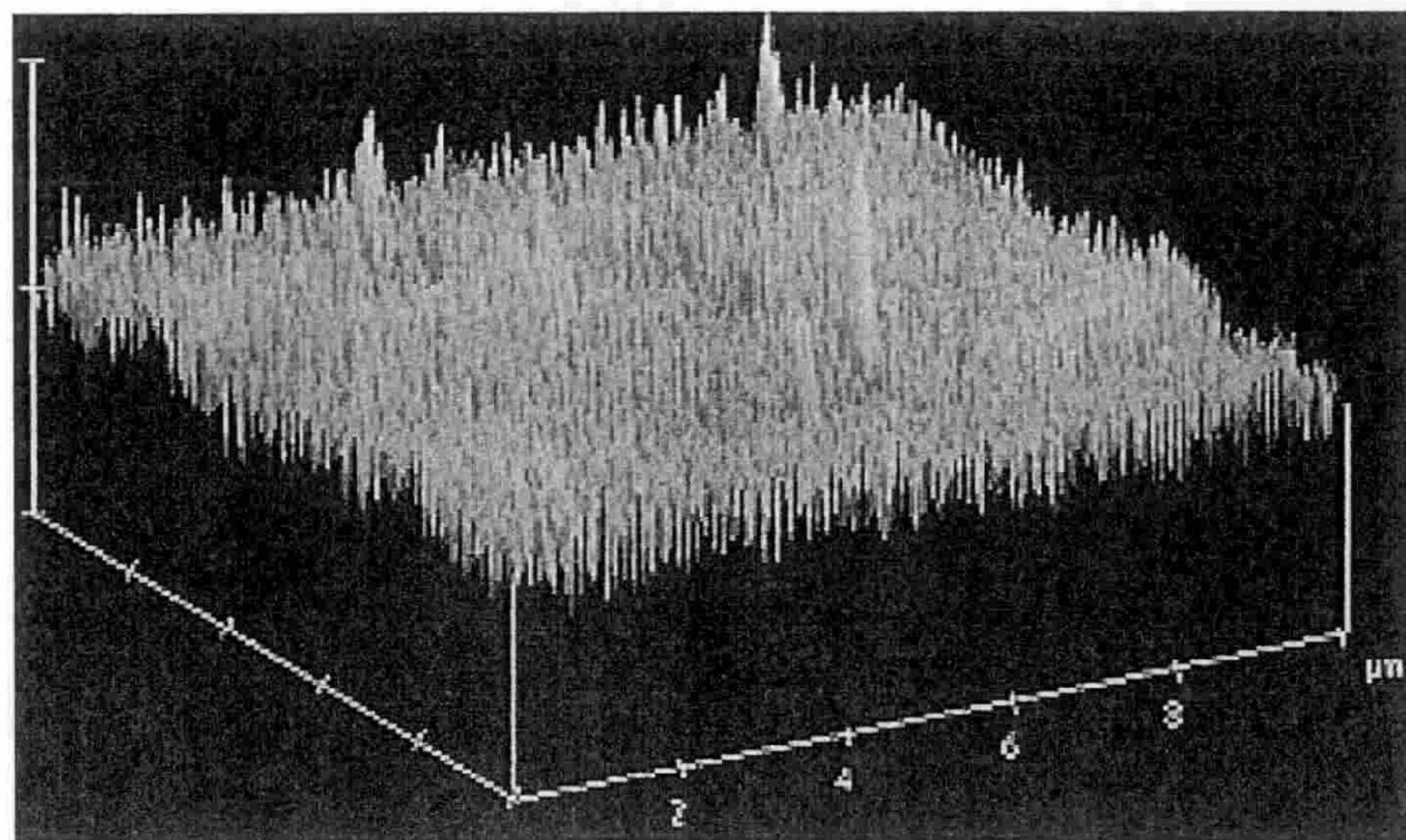


圖 15

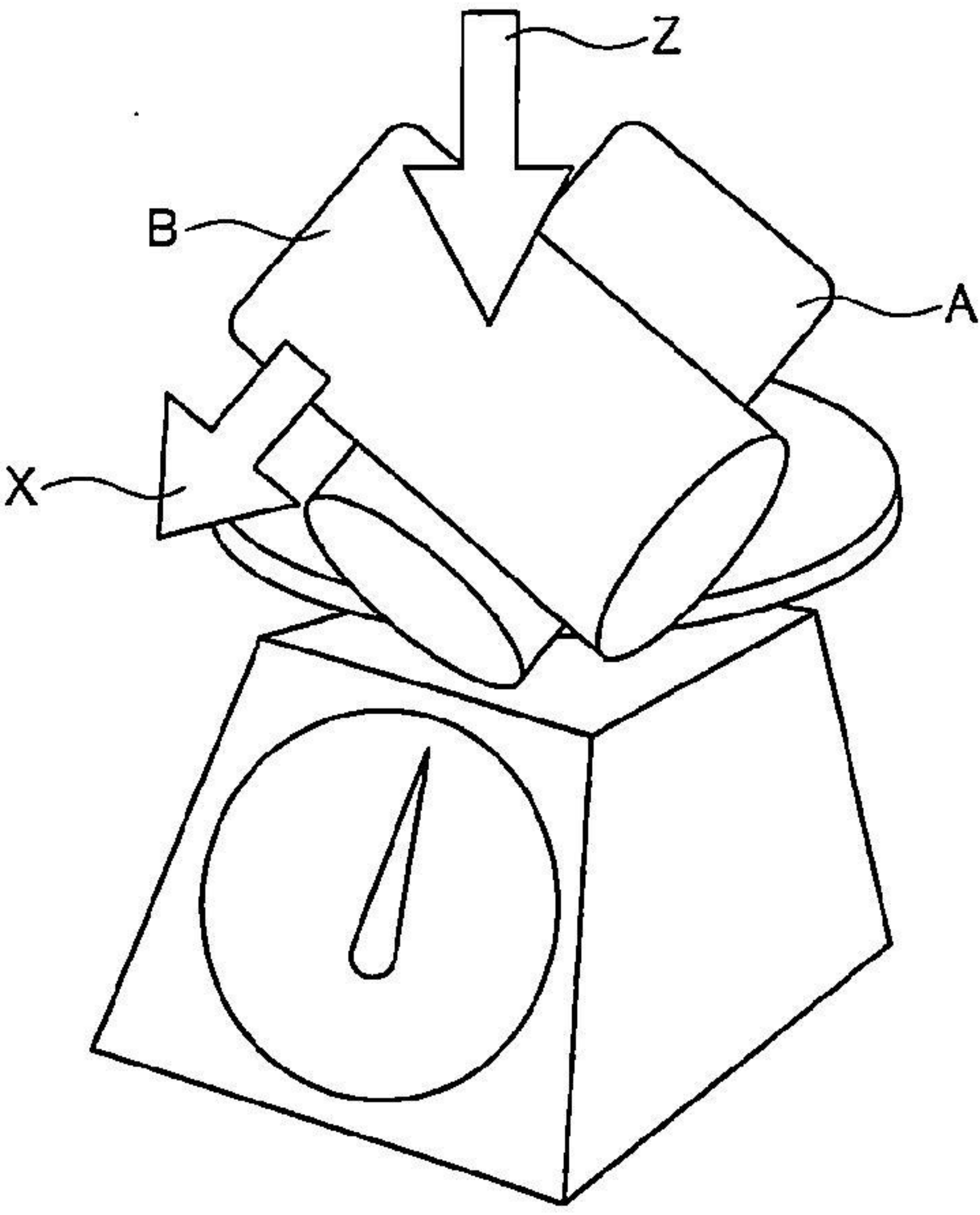


圖 16

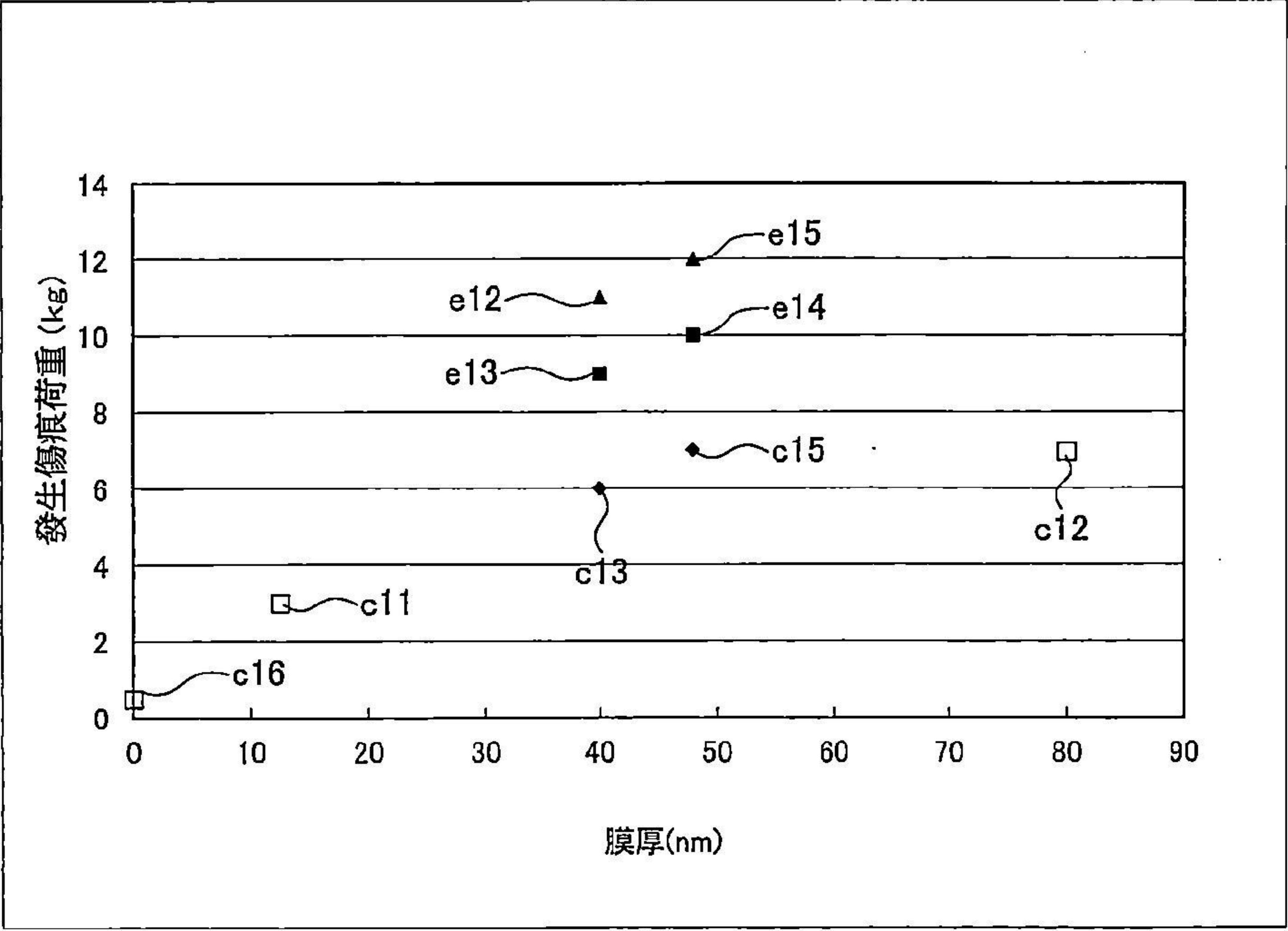


圖 17

