

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4284445号
(P4284445)

(45) 発行日 平成21年6月24日(2009.6.24)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 3/091 (2006.01)

C O 3 C 3/091

C O 3 C 3/085 (2006.01)

C O 3 C 3/085

C O 3 C 21/00 (2006.01)

C O 3 C 21/00 1 O 1

請求項の数 11 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-543554
 (86) (22) 出願日 平成10年4月9日(1998.4.9)
 (65) 公表番号 特表2000-516903(P2000-516903A)
 (43) 公表日 平成12年12月19日(2000.12.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1998/000721
 (87) 国際公開番号 W01998/046537
 (87) 国際公開日 平成10年10月22日(1998.10.22)
 審査請求日 平成17年4月11日(2005.4.11)
 (31) 優先権主張番号 97/04508
 (32) 優先日 平成9年4月11日(1997.4.11)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者

サンゴバン グラス フランス
 フランス国, 92400 クループボワ,
 アベニュー ダルザス, 18

(74) 代理人

弁理士 石田 敬

(74) 代理人

弁理士 吉田 維夫

(74) 代理人

弁理士 戸田 利雄

(74) 代理人

弁理士 西山 雅也

(74) 代理人

弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物及び化学強化されるガラスで製造された基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラスリボンにすることを意図するガラス組成物であって、以下の成分を以下の割合で含むことを特徴とするガラス組成物：

S i O₂ 55 ~ 71 重量%A l₂O₃ > 2 重量%、< 10 重量%、

M g O 4 ~ 11 重量%

但し A l₂O₃ < 5 重量% のとき M g O 8 ~ 11 重量%N a₂O 9 ~ 16 . 5 重量%K₂O 4 ~ 10 重量%、B₂O₃ < 2 % 重量、ここで、重量割合で N a₂O / K₂O < 1 . 8 を満たす、ガラス組成物。

【請求項 2】

アルカリ金属酸化物の重量割合の合計が 23 % 未満であることを特徴とする、請求項 1 に記載のガラス組成物。

【請求項 3】

アルカリ度が 15 未満であり、ここでアルカリ度とは溶解したアルカリ性物質のミリグラムでの平均質量を意味することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のガラス組成物。

【請求項 4】

C a O が不純物の形でのみ存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のうちの 1 つに記載

のガラス組成物。

【請求項 5】

融解スズ浴にガラスをキャストするフロート法を使用してガラスリボンにできることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のうちの 1 つに記載のガラス組成物。

【請求項 6】

膨張係数が $9.0 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ よりも大きいことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のうちの 1 つに記載のガラス組成物。

【請求項 7】

徐冷温度 T_s が 500 を超えることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のうちの 1 つに記載のガラス組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のうちのいずれか 1 つに記載の組成物がフロートタイプのプラントでガラスにされ、そして次にカリウムイオン交換によって $350 \sim 500$ の温度で少なくとも 24 時間処理されガラス基材を成形することを特徴とする、ガラス基材を製造する方法。

【請求項 9】

マトリックスが請求項 1 ~ 7 のうちの 1 つに記載の組成物の 1 つのものの条件を満たすガラス基材であって、 200 ミクロンを超える表面交換深さまで表面イオン交換によって強化され、且つ 400 MPa を超える圧縮表面応力を持つことを特徴とする、ガラス基材。

【請求項 10】

マトリックスが請求項 1 ~ 7 のうちの 1 つに記載の組成物の 1 つのものの条件を満たすガラス基材であって、 50 ミクロンを超える表面交換深さまで表面イオン交換によって強化され、且つ 700 MPa を超える圧縮表面応力を持つことを特徴とする、ガラス基材。

【請求項 11】

積層複合窓ガラスの製造への請求項 9 または 10 に記載のガラス基材の使用。

【発明の詳細な説明】

本発明はガラスリボン (glass ribbon) にすることができる組成物に関する。本発明のガラス組成物はより詳しくは航空機用の窓タイプの用途を意図するが、そのような用途に限定されない。

航空機用タイプの用途に関して、本発明はより詳しく言えば、化学強化をした後でかなりの深さにわたって高い圧縮応力を示すことができる窓ガラスを意図する。

これらの用途、特に飛行機又はヘリコプターの窓ガラスについて言えば、機械的強度に関する要求は、強化操作を単純に例えば自動車の窓ガラスのための通常のような熱的手段によるのではなく一般に化学的手段によって行わようなものである。化学強化は他の非常に要求の厳しい用途、例えば装甲車両、鉄道車両、海上の乗り物のための、又は自動車のための、窓等の用途にも使用することができる。

熱強化の場合と同じで化学強化はガラスの表面を圧縮することからなり、処理によって発生する圧縮表面応力の強度とほぼ同じ量でガラスの破壊強さを増加させる。この場合、前記応力はガラス表面層のアルカリ金属イオンの一部を、ガラス網状構造に入り込むかさがより大きい他のイオンで置換することによって発生する。

窓ガラス全体に力が働く、例えば与圧される操縦室で空気による圧力が働く場合、及びより動的な力、例えば鳥の衝突の場合、その衝撃は、広がって表面欠陥を示す面からガラスを破壊し始めさせることがある非常に大きい力を発生させ、機械的強化の質は、一方で圧縮表面応力の値によって、他方で処理された深さによって規定される。従って現実的には、化学強化操作の目的は、処理されるガラス製品の表面層を、非常に深い深さ、少なくとももありえる最も深い欠陥の深さと等しい深さにわたり、非常に高い圧縮応力下に置くことである。

所定のガラス組成物では、交換される深さはイオン交換処理の時間及びそれを行う温度に依存する。しかしながら、温度の上昇は結果として応力緩和速度の増加をもたらす、従って低い破壊応力をもたらす。同様に処理時間を延長しすぎることは、結果として不十分な程度の強化をもたらす、緩和に必要な時間を応力に与えてしまう。

10

20

30

40

50

これらを考慮して、従来の窓ガラス組成物よりもイオン交換するのにより好ましい、特に数時間を超えない処理時間でより深い交換深さ得ることを可能にする新しいガラス組成物が開発された。例えばフランス特許出願公開第2,128,031号明細書は、従来の工業的なガラスで一般に見られる酸化物を使用し、重量割合で示す以下の組成を満たすシリカ-ソーダガラスを提供する。

SiO ₂	65.0	-	76.0 %
Al ₂ O ₃	1.5	-	5.0 %
MgO	4.0	-	8.0 %
CaO	0.0	-	4.5 %
Na ₂ O	10.0	-	12.0 %
K ₂ O	1.0	-	4.0 %
B ₂ O ₃	0.0	-	4.0 %

10

これらの元素は前記ガラスの少なくとも96重量%に相当し、更に重量割合で $CaO / [CaO + MgO] = 0 \sim 0.45$ 、及び $K_2O / [Na_2 + K_2O] = 0.05 \sim 0.35$ を満たす。

前記組成物は24時間後に、通常の窓ガラスで得られる深さの1.8~3.3倍の強化深さを得ることを可能にする。

しかしながらフランス特許出願公開第2,128,031号明細書ではイオン交換工程は比較的短く、系統的に最大で24時間に限定されており、それは最大で約100ミクロン（処理温度は400）に達する強化層の厚さを可能にする。しかしながら特に航空機用の用途では、この厚さはより厚く、例えば約300ミクロンでなければならず、これは従来のガラス組成物に関して先に述べた問題に逆戻りする。

20

そのようなガラス組成物は長時間、典型的に少なくとも72時間及び特に10日超又は15日超の処理にも適当であり、場合によっては処理が約20日を超えてもよく、その結果、それを使用して非常に満足できる強度レベル、例えば少なくとも400MPaの圧縮表面応力を維持しながら、かなりの深さ、例えば200ミクロン以上までイオン交換によって強化されたガラス製品を得ることができることも、ヨーロッパ特許第0,665,822号明細書に既に示されている。このように、その組成がフランス特許出願公開第2,128,031号明細書で知られる配合を満たし、そして処理深さが少なくとも200ミクロンの場合に圧縮表面応力が少なくとも400MPa及び好ましくは500MPaになるような温度でイオン交換による強化処理をされたガラス製品、あるいは処理深さが75ミクロンの場合に圧縮表面応力が少なくとも650MPaになるガラス製品が記載されている。

30

指標として示すと、行われる処理が例えば415の温度で18日間ならば圧縮表面応力は約500MPaで交換深さは約265ミクロンである。目的とする用途でより浅い処理深さが許容されるならば、前記の場合とほぼ同じ時間でより低い温度（例えば350）の処理を使用して、実質的により高い強化レベル、例えば約700MPa以上の圧縮表面応力を得ることもできる。この場合は処理深さは約80ミクロンである。

得られる機械的特性は満足できるが、結局それらは比較的長い強化処理時間を必要とするようである。

40

更に機械的特性に関する要求とは別に、より特に航空機用の窓ガラスの場合に、良い耐薬品性、特に良い耐加水分解性を得ることが必要である。これはガラス工業の炉の生産能力と比較するとこのタイプのガラス製品の消費量が比較的少ないからであり、従って前記ガラスの特性を維持したまま数年間までのこともある期間ガラスを保持することが望ましい。

従って本発明の目的は、結果として航空機用の窓ガラスタイプの用途に必要とされるような応力をもたらす化学強化を受ける能力と合わせて、良い耐加水分解性を持ち、これらの応力を得るのに必要な処理時間が既知の組成物のそれよりも短いガラス組成物を提供することである。

ガラスリボンにすることを意図した以下の重量割合で以下の成分を含むガラス組成物によ

50

って、この目的は本発明で達成される。

SiO_2 55 - 71 %

Al_2O_3 > 2 %

MgO 4 - 11 %、但し $\text{Al}_2\text{O}_3 < 5 \%$ ならば $> 8 \%$

Na_2O 9 - 16.5 %

K_2O 4 - 10 %

好ましくは本発明の組成物は、重量割合で $\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O} < 1.8$ 、好ましくは < 1.4 を満たす。これらの好ましい組成物はより短い処理時間でさえ、結果として従来技術のそれと同等の満足できる応力を得ることを可能にする。これは、これらの組成物がより大きい応力緩和なしで、強化操作の間のより良い拡散を可能にするためだと考えられる。

前記組成物は、実際において、特に航空機用途の目的のために、良い耐加水分解性と化学強化をされる能力を組み合わせるという利点を持つ。

本発明の好ましい態様では、アルカリ金属酸化物の重量割合の合計は 23 % 未満、好ましくは 21 % 未満である。多すぎるアルカリ金属酸化物の含有量は耐加水分解性を低下させる。

Na_2O 含有量は有利には 14 % 未満及び K_2O 含有量は好ましくは 7 % 超である。酸化物 Na_2O 及び K_2O は本発明のガラスの融点及び高温での粘度を許容限界内に維持することを可能にする。前記の割合でこれら 2 つの酸化物が同時に存在することは、ガラスの耐薬品性、より特に耐加水分解性、並びに抵抗率をかなり増加させることを可能にする。

更に発明者らは組成物を、有利には 15 未満、好ましくは 10 未満のアルカリ度を持つとして定義する。

本発明に関して SiO_2 含有量は約 71 % を超えてはならない。これを超えると、バッチの熔融及びガラスの清澄は炉の耐熱材の摩耗を促進させる高温を必要とする。55 % 未満では、本発明のガラスは十分に安定ではない。最も簡単に融解して、その粘度がガラスを最も良く熔融金属浴に浮かべることができるのに適し、そして良い耐加水分解性及び化学強化への優れた適性を示す本発明のガラスは、60 ~ 65 % の SiO_2 を含む。

MgO 成分は好ましくは 7 % を超える。この元素はこれらのガラス組成物の熔融に貢献して高温での粘度を改良し、及びガラスの耐加水分解性を増加させるのにも貢献する。他のアルカリ土類元素が組成物に存在してもよいが、化学強化にとって有害な化合物である CaO は 0.5 重量 % 未満の含有量で不純物の形でのみ存在することが好ましい。

アルミナは安定剤として働く。この酸化物はガラスの耐薬品性をある程度まで増加させる。ガラスを融解できないようにし、及び高温でのガラスの粘度を許容できない高いレベルまで増加させる恐れがあるので、 Al_2O_3 含有量は 18 % を超えてはならない。有利にはそれは 14 % 未満である。

本発明のガラス組成物は更に酸化物 B_2O_3 を含むことができる。 B_2O_3 含有量は 4 % を超えない。なぜならばこれを超える値では、ガラス製造の間にアルカリ金属酸化物存在下でのホウ素の気化がかなり大きくなり、耐熱材の腐食をもたらすことがあるからである。更に、より多い B_2O_3 含有量はガラスの質を低下させる。2 % を超える含有量で B_2O_3 がガラス組成物中に存在する場合、 Al_2O_3 は有利には 10 % 超である。

本発明の好ましい態様では、 B_2O_3 含有量は 2 % 未満であり、この場合 Al_2O_3 含有量は 10 % 未満である。

特に自動車の窓ガラスタイプの用途では、ガラス組成物は着色剤を更に含有してもよく、これらは例えば酸化鉄、酸化クロム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化セレン等である。本発明はまた、意図される用途に依存して当業者に知られる原理によって適合させることができる光透過率及びエネルギー透過率を持つガラス組成物を提供する。有利には光透過率は 71 % を超える。

フロートプロセスにおける成形範囲はガラスの粘度が 1585 ポアズ ($\log = 3.2$) ~ 5000 ポアズ ($\log = 3.7$) になる温度範囲に相当することを思い出すと、本発明の組成物の中で選択されるものは成形範囲が約 1050 ~ 1150 である。

より好ましくは、使用される組成物は液相線温度 (T_{liq}) より高い粘度 $\log = 3$.

10

20

30

40

50

5に相当する温度を持ち、これら2つの温度の差は好ましくは10よりも大きく、及び好ましくは20よりも大きい。この様にして、失透の危険性なしにフロートプロセスを使用してガラスを得ることができる。

本発明の組成物が示すもう1つの特性は、膨張係数が $90 \times 10^{-7} \text{ } ^{-1}$ を超えることである。この特徴は、これらの組成物が熱強化を受けるに適切であることを示す。

より特に航空機用のタイプの用途では、窓ガラスは例えば熱分解によって付着した層で覆われる。本発明は有利には、許容できない応力の緩和をもたらさずにそのような皮膜が付着することを可能にする組成物を提供する。有利には、本発明の組成物は500超、好ましくは540超のより高い(upper)徐冷温度 T_g 。(Horst Scholzeによる著書「ガラス」で定義された膨張曲線上の点)を持つ。

10

本発明の主題は、マトリックスが前記組成の1つを満たし航空機タイプの用途を目的としてイオン交換による強化をされたガラス基材でもある。当業者にとって、本発明の組成物は意外にも、前記の最新の従来技術よりも短い強化処理で十分な圧縮表面応力を持ち、前記圧縮応力の緩和は、そのような処理時間に対して当業者が考えるほど大きくない。実際、化学強化の後で少なくとも400MPaに等しい圧縮応力レベルを持ち、意図した用途に適切なガラス基材を得ることが可能である。

本発明の第一の態様では、ガラス基材は表面イオン交換によって200 μm を超える表面交換深さまで強化され、400MPaを超える圧縮表面応力を持つ。

もう一つの態様では、ガラス基材は表面イオン交換によって50 μm を超える表面交換深さまで強化され、700MPaを超える圧縮表面応力を持つ。

20

本発明は更に、ガラスをフロート型プラントで成形し、そして次に350～500の温度でカリウムイオン交換によって少なくとも24時間基材を処理することからなるガラス基材を得る方法を提供する。

本発明の更なる詳細及び有利な特徴は、本発明に関して提示される例によって以下で明らかになる。

以下の配合(重量割合によって示す)を満たす様々なガラスマトリックスで試験を行った。

例1は従来技術の組成物を示し、航空機用途の必要基準を満たす。例1の組成物はヨーロッパ特許第0,665,822号明細書を説明する例である。

	例. 1	例. 2	例. 3	例. 4	例. 5	例. 6
SiO ₂	66.66	62.00	61.05	66.1	67	63.5
Al ₂ O ₃	4.59	8.65	8.05	7.5	2.8	6
MgO	6.89	7.74	7.90	4.35	10.05	9
CaO	—	0.39	0.36	—	—	—
Na ₂ O	12.2	10.90	12.55	15.85	10.15	12
K ₂ O	6.16	9.48	9.50	5.2	9.4	9.5
B ₂ O ₃	3.44	0	0	0.15	0.1	—
その他	0.06	0.84	0.59	0.85	0.5	—
T _s	550	544	549	518	549	551
α (20-300°C) 10 ⁻⁷ °C ⁻¹	93.4	101.7	108.4	111.8	101.7	107.8
T _{logη-2} (°C)	1483	1551	1504	1500	1507	1500
T _{logη-3.5} (°C)	1126	1214	1164	1135	1167	1165
T _{liq} (°C)	880	>1100	>1100	980	1020	>1100

表の最後の3列は温度を示し、その1番目の列は融解浴の温度である粘度 $\log \eta = 2$ に対応する温度、その2番目の列はガラスが溶融金属浴に入る選択された温度である粘度 $\log \eta = 3.5$ に対応する温度、そして最後にその3番目の列は液相線温度 (T_{liq}) に対応する温度である。

この最初の情報は既に、本発明のこれらのガラス組成物がフロート技術を使用して得られるガラス基材を構成してもよいことを示す。

次の表は硝酸カリウム浴中での様々なタイプの強化処理を示し、ここでは処理の温度及び期間を変化させる。これらの様々な処理を、例2で定義される本発明の組成物に行った。

10

20

30

	処理温度	時間 (日数)	表面応力 (MPa)	深 さ (ミクロン)
1	380℃	2	600	90
2	406℃	2	560	125
3	406℃	9	500	255
4	406℃	15	460	320
5	425℃	2	490	160
6	425℃	8	430	315
7	425℃	12	410	375
8	460℃	2	400	265
9	460℃	8	300	510
10	460℃	12	270	630

10

20

2 番目の表は組成物 3、4、5 及び 6 の例についての処理を示す。

	処理温度	時間 (日数)	表面応力 (MPa)	深 さ (ミクロン)
3	406℃	15	475	365
4	406℃	10	260	330
5	406℃	15	455	320
6	406℃	15	430	345

30

前記の表は、本発明の組成物が硝酸カリウム浴でのイオン交換に特に好ましいことを示す。本発明のガラスが航空機用途に十分な交換深さについて非常に高い圧縮応力レベルを得ることを可能することが疑いもなく明らかである。予想される破壊強さの値の減少は実際に処理時間の増加とともに確認されるが、応力緩和の始まりによるこの減少は小さくなく結果として小さい値である。

以下の表で、例 1 の組成物に行った化学強化処理を例 2 の組成物に行った様々な処理と比較する。

組成物		例. 1	例. 2	例. 2	例. 2	例. 2
化学強化処理	時間 (日)	12	12	15	8	6
	温度 (°C)	425	425	406	425	425
表面応力 (MPa)		450	410	460	430	470
深 さ (ミクロン)		260	375	320	315	290

この表に照らして、少なくとも例 1 の組成物を使用して得られる結果と同様に申し分なく又はそれらより良好である結果を本発明の組成物がもたらすことが分かる。

加えて、425 での 6 日間の処理は、例 1 のような組成物を使用する 425 での 12 日間の処理で得られる結果よりも良い結果をもたらすことが分かる。後者の結果は航空機用タイプの用途に申し分ないと考えられる。従って、本発明の組成物はより短い処理時間、従ってより安い費用で例 1 の結果と同等の結果を得ることを可能にすることが明らかに分かる。

以下の表は本発明のガラスの耐加水分解性を表す。この表は本発明の組成物の残留物及びアルカリ度を与え、これらの値は粒状ガラスの水による温浸によって得られる。

粒状ガラスの水による温浸又は「DGG」は、粒子の大きさが 360 ~ 400 ミクロンの粉碎したガラス 10 g を 100 mL の水に浸漬して 5 時間煮沸することからなる方法である。素早い冷却の後で溶液を濾過して、そして規定された体積の濾過液を蒸発させて乾燥させる。得られた乾燥物質の重量から、水に溶解したガラス、又は残留物の量を計算することが可能である。この量はミリグラムで表わす。このときの初期のガラス質量は相対密度の 4 倍に等しい(すなわち、相対密度が 2.5 ならば 10 g)。

アルカリ度に関しては、これは溶解したアルカリ性物質のミリグラムでの平均質量である。このときの初期のガラス質量は相対密度の 4 倍に等しい。

	1	2	3	4	5	6
残留物	15.3	15.4	20.2	30.7	26.7	23.5
アルカリ度	4.2	5	8.9	15	8.5	9

更に本発明の窓ガラスは局所的な損傷に対する非常に高い耐性、例えば小さく硬い粒子の衝撃に対する耐性を示すことが分かる。

添付した図の曲線はこの特性を示す。これらの曲線は 70 × 70 mm の試験片に行った試験から得られた。試験は三点曲げ試験、すなわち半径 20 mm の円上に配置された等距離にある 3 つのボールからなる支持体上で直径 10 mm の 1 mm 円環体のリングによって負荷をかける試験を使用して破壊係数を測定することからなる。それぞれのタイプの試験片に欠陥ができた後で破壊係数も測定する。これを行うために、ビカー針入を所定の負荷(3 ~ 100 N)で試験の間に伸張する試験片の面の中心において行う。縦軸に破壊係数(MPa)及び横軸に針入の負荷(N)を取る 4 つの曲線を表す図に結果を示す。

曲線 1 は強化していないソーダ - 石灰ガラスで作られた試験片で行った試験の結果を示す。

曲線 2 は 425 で 12 日間強化した例 1 のガラスで作られた試験片で行った試験の結果を示す。

曲線 3 は 406 で 10 日間強化した例 4 のガラスで作られた試験片で行った試験の結果

10

20

30

40

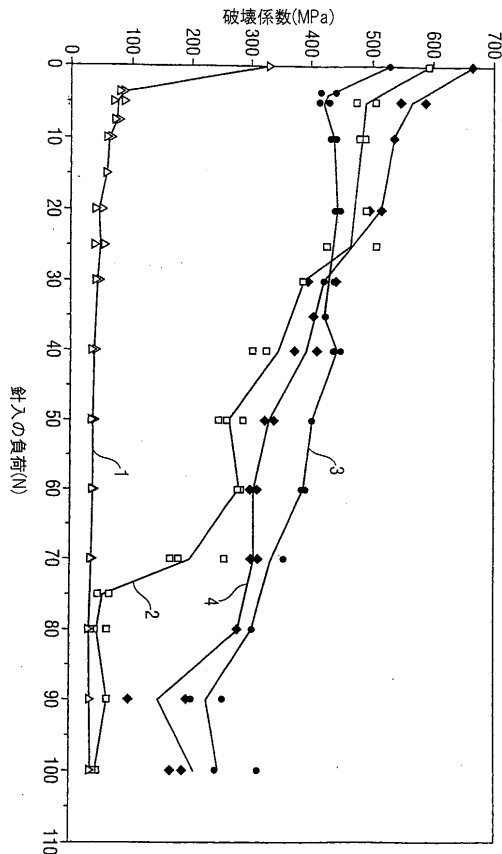
50

を示す。

曲線 4 は 406 で 15 日間強化した例 5 のガラスで作られた試験片で行った試験の結果を示す。

これらの曲線は、通常のソーダ - 石灰ガラスと比較して化学的に強化されたガラスの優れた性能を示す。例 1 と比較してそれらは同等の又は、特に例 4 及び例 5 で針入の負荷が大きい場合に優れた性能でさえも示す。

本発明の窓ガラスは最も特定して言えば複合窓ガラス、例えば航空機の風防ガラスに応用される。より一般的には、それは航空機用の任意の用途又は強化ガラスの任意の通常の用途、特に自動車の窓ガラス、装甲窓ガラス又は鉄道窓ガラスに使用される。



フロントページの続き

- (72)発明者 ショピネ, マリー エレーヌ
フランス国, 7 5 0 1 8 パリ, リュ ドゥエム, 9 0
- (72)発明者 ルイエ, エリザベス
フランス国, 9 2 6 0 0 アスニエレス, リュ ドゥ ラルマ, 3 2 ビス
- (72)発明者 グーム, オリビエ
フランス国, 9 2 3 0 0 レバリュイ ペレ, リュ ボルタイエ, 3 1

審査官 若土 雅之

- (56)参考文献 特開昭 6 1 - 1 0 1 4 3 3 (J P , A)
国際公開第 9 4 / 0 0 8 9 1 0 (W O , A 1)
米国特許第 0 3 7 7 2 1 3 5 (U S , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C03C 1/00 - 14/00
C03C 15/00 - 23/00
INTERGLAD