



(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 I606987 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：105112465

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 21 日

(51)Int. Cl. : C03C3/087 (2006.01)

C03C21/00 (2006.01)

C03B25/08 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/21

歐洲專利局

15164371.5

(71)申請人：A G C 歐洲玻璃公司 (比利時) AGC GLASS EUROPE (BE)

比利時

(72)發明人：藍布里奇 湯瑪士 LAMBRICHT, THOMAS (BE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201130755A1

CN 104245612A

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

可化學性回火的玻璃片

CHEMICALLY TEMPERABLE GLASS SHEET

(57)摘要

本發明係關於一種具有無硼及鋰玻璃組合物之玻璃片，該組合物包含呈相對於玻璃總重量表示之重量百分比的以下各者： $65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$ $5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$ $0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5\%$ $3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5\%$ $0 < \text{CaO} < 4.5\%$ $4 \leq \text{MgO} \leq 12\%$ ；且包含以下： $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{CaO})] < 1$ 。

本發明對應於一種容易可化學性回火之鈉矽型玻璃組合物，其比鋁矽酸鹽玻璃更適合大量生產，且因此該組合物可在低成本下且以接近或非常類似於已用於現有大量生產之組合物之基底玻璃/基質組合物獲得。

The invention relates to a glass sheet having a boron- and lithium-free glass composition comprising the following in weight percentage, expressed with respect to the total weight of glass : $65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$ $5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$ $0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5\%$ $3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5\%$ $0 < \text{CaO} < 4.5\%$ $5 \leq \text{MgO} \leq 12\%$; and comprising the following : $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO} + \text{CaO})] < 1$.

The invention corresponds to an easy chemically-temperable soda-silica type glass composition, which is more suited for mass production than aluminosilicate glass, and therefore is available at low cost, and with a base glass/matrix composition that is close to or very similar to compositions already used in existing mass production.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

可化學性回火的玻璃片

CHEMICALLY TEMPERABLE GLASS SHEET

【技術領域】

本發明係關於一種能化學性回火/強化之玻璃片。特定言之，本發明係關於一種能容易化學性回火/強化且廉價及易於生產之玻璃片。

以單片或多層形式的經化學性強化之玻璃片正發現於耐機械性為必需/強制的專門玻璃裝配行業(像交通運輸業(即，航空、汽車)、建造/建築及顯示工業)中漸增之應用。在此等應用中，顯示工業在近年來已成為對經化學性強化之透明玻璃片有需求之巨大市場，該等玻璃片作為用於多種電子裝置(如移動電話、智慧手機、電視、電腦、數位相機等)之保護/防護玻璃、取景窗或(觸控式)螢幕。的確，由於許多該等裝置為可攜帶的，所使用之玻璃機械上請求許多且因此極希望該玻璃能夠經受碰撞及/或破壞，例如在使用及運輸中之刮擦及碰撞。化學性強化在顯示領域甚至更重要，因為此領域需要低厚度(低至小於1 mm)之玻璃片且因為已知化學性強化作為機械強化(超)薄玻璃片之選擇方法。出於重量原因，使用薄玻璃片作為太陽能、熱或光伏打裝置之防護玻璃亦係有利的。

【先前技術】

玻璃製品之化學性強化為熱誘導之離子交換，其包括藉由較大離子(例如鹼性鉀離子)取代玻璃表面層中之較小鹼性鈉離子。由於較大離子「楔」入先前由鈉離子所佔有之小位點，在玻璃中出現表面壓

縮應力增加。此化學性處理通常在精確控制溫度及時間下，藉由將該玻璃浸入包含一種或多種較大離子熔融鹽之離子交換熔融浴中進行。已經如此處理之玻璃製品的斷裂強度因此提升大約與產生之表面壓縮應力相等的值。

儘管如此，在玻璃使用中能影響經化學性強化玻璃之表面的破壞會導致這種強化效應下降且如果該破壞使得在壓縮下之該層洞穿則可甚至消滅該強化效應。結果，視經化學性強化玻璃預期之用途而定，重點在於獲得表面壓縮應力(或「CS」)之高值及/或在壓縮下層厚度之高值(這與所稱的「層深度」或「DoL」參數有關，即引入離子所達到之深度)，該高值理想上至少與玻璃所能承受最大可能缺陷/破壞之深度相同。通常考慮這兩個參數的組合以適當地定義所得機械強度的品質。

尤其，在顯示領域中，當使用「逐件加工方法」來生產經化學性強化之玻璃片時(先進行切割至最終尺寸，然後回火處理)，針對邊緣強度尋求DoL之高值(較佳高於10微米及極佳高於12微米或甚至更佳高於15微米)，同時當使用「片方法」(回火處理後，再進行切割至最終尺寸)時，「中心張力」(定義為 $(CS \cdot DoL) / (玻璃厚度 - 2 \cdot DoL)$)必須保持低值。

對於給定玻璃組合物而言，亦已知該兩個強化參數很大程度上亦視離子交換方法之溫度與時間條件而定。因此，根據已知之擴散定律，在壓縮下之層厚度隨著溫度及離子交換持續時間而增加。但是，溫度越高，由離子交換所誘導之應力鬆弛亦越迅速。同樣，延長處理持續太長週期允許給予應力必要時間來鬆弛且因此導致較少程度之韌化。因此該方法選擇之條件通常存在於最佳溫度與最少持續時間之間的折中來最佳化方法成本。

為了降低化學性強化之成本(限制持續時間及/或溫度來達到壓縮

應力及DoL之搜尋值)，已提議(僅描述或已經在市場上出現)許多「容易可化學性回火」(意指其等特別有利於離子交換)之玻璃組合物，但其等通常具有各種不同之缺陷。

它們中的許多包含源自昂貴原材料及/或相當大地改性玻璃(熔融或成型)之物理性質的成分。已知之一些可化學性回火玻璃組合物包含例如大含量之鋰及/或硼。然而，鋰之缺點為增加玻璃之密度而硼之缺點為有時因硼之蒸發導致形成鉸孔及爐壁/耐火材料腐蝕。此外，兩者均具有會大大增加最終玻璃價格的額外且重大之缺陷，此歸因於其相對應之原材料的高價。

亦已知鋁矽酸鹽型玻璃組合物，諸如例如彼等於美國專利申請案US2012/0196110 A1中所描述者、來自Corning之GORILLA®玻璃產品或來自Asahi Glass Co.生產之DragonTrail®玻璃產品用於化學性回火極有效。然而，其亦有許多缺陷。其等之高溫性質使得它們很難生產(黏度、精煉能力、成形、耐火材料腐蝕)。由於使用一些昂貴之原材料(即，氧化鋁)且由於其生產所需要的高溫(高能量/燃料含量)，故其等之成本相對高。

與鋁矽酸鹽玻璃組合物相反，鈉鈣矽玻璃組合物通常不被視為容易可化學性回火組合物的良好候選者，即使它們便宜得多。

最終，已知(即使稍微)改性玻璃組合物係相當困難的，因為：

- 玻璃生產線，且尤其是浮法生產線，代表相當大之投資且如果組合物造成例如對耐火材料之破壞，則該生產線不可修復；及

- 在生產玻璃時，從一種組合物改為另一種組合物之轉變時間為高度重要之一參數，因為如果時間長，則將大大地負面影響最終玻璃之生產成本。

因此，在顯示領域有市場需求，尤其需求可化學性回火的鈉鈣矽型玻璃組合物，其比鋁矽酸鹽玻璃更適合大量生產，且因此其可在

低成本下且以接近或非常類似於已用現有之大量生產之組合物之基底玻璃/基質組合物獲得。

【發明內容】

本發明之目的尤其是為了改善所引述之缺點及解決技術問題，即，提供一種容易可化學性回火或，換言之，比習知鈉鈣矽玻璃組合物更有利於離子交換的玻璃組合物。

本發明之另一目的在至少一其實施例中為提供一種容易可化學性回火且允許達到強化參數適合用於生產顯示裝置防護玻璃之「逐件加工」方法之玻璃組合物(通常藉由 $DoL > 10$ 至 15 微米獲得邊緣強度)。尤其，在此上下文中本發明之一目的為提供一種容易可化學性回火及允許獲得大的交換深度，同時保持壓縮應力值的玻璃組合物，其導致最佳的玻璃強化。

本發明另一個目的在至少一其實施例為提供一種容易可化學性回火且易於生產的玻璃組合物，尤其是在現有生產經典鈉鈣矽玻璃的生產線上。特定言之，在此上下文中本發明之一目的為提供一種容易可化學性回火且不需要從生產經典鈉鈣矽組合物至可回火組合物經過長轉變時間(及反之亦然)之玻璃組合物。還是在此上下文中，在此上下文中本發明之一目的為提供一種容易可化學性回火且不需要使用與常規生產經典鈉鈣矽玻璃所採用之彼等不同的原材料、技術及/或工業裝置(或，換言之，與經典浮法方法相容)之玻璃組合物。更特定言之，本發明之一目的在其至少一其實施例為提供一種容易可化學性回火且具有目標性質(較低的黏度、較低的工作點溫度、熔點 < 1550 至 1500°C 、硫酸鹽精煉能力、低耐火材料腐蝕、適當的反玻璃化溫度)之玻璃組合物，因而避免鋁矽酸鹽組合物之已知缺陷且製造可與現有生產鈉鈣玻璃之工具相容的組合物。

最後，本發明之另一目的為提供一種簡單、快捷及首要為經濟

的先前技術缺點之解決方案。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

本發明係關於一種具有無硼及鋰玻璃組合物之玻璃片，該組合物包含呈相對於玻璃總重量表示之重量百分比的以下各者：

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5\%$$

$$3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5\%$$

$$0 < \text{CaO} < 4.5\%$$

$$4 \leq \text{MgO} \leq 12\% ;$$

$$\text{且包含以下：} 0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1。$$

因此，本發明基於新穎且創造性方法，由於該方法能夠發現一種針對先前技術缺點之解決方案，尤其是鋁矽酸鹽玻璃之缺點，同時至少部分保留其優點。

本發明者確實已發現可獲得一種廉價且藉由組合入鈉矽玻璃基質、低氧化鋁及CaO含量及在0.88與1之間之指定 $[\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})]$ 容易大量生產之容易可化學性回火的玻璃片。

貫穿全文，當表示範圍時，亦包括端值。另外，如果明確寫出，則在數值範圍內之所有積分及子域值均明確地包括在內。同樣，貫穿全文，呈百分比之含量值為相對於玻璃總重量表示的以重量計之值(亦稱為重量%)。

本發明之其他特徵及優點將由閱讀以下藉由簡單說明及非限制性實例給出之較佳實施例之描述而變得更明白。

本發明玻璃片係由鈉矽玻璃組合物/基質製成，該組合物/基質包

含作為主要組分之 SiO_2 及 Na_2O 及進一步包含 MgO 、 Al_2O_3 等及視情況可選之 CaO 、 K_2O 等。

本發明玻璃片能經化學性回火或，換言之，可離子交換/能進行離子交換。

本發明玻璃片可為藉由浮法方法、拉伸方法、軋製方法或其他任一已知之從熔融玻璃組合物開始製造玻璃片之方法而獲得。根據一較佳實施例，該玻璃片為浮法玻璃片。術語「浮法玻璃片」可理解為意指藉由浮法方法形成的玻璃片，該方法包括在還原條件下，將熔融玻璃倒入熔融錫浴。以一種已知方式，浮法玻璃片包含「錫面」，即，在玻璃體中靠近片材表面之富含錫的一面。術語「富錫」應理解為意指相對於在核心之玻璃組合物錫濃度之增加，該濃度可實質上為或可不為0(缺乏錫)。因此，浮法玻璃片可輕易與由其他玻璃製造方法獲得之片材相區分，尤其是藉由可量測之氧化錫含量，例如，藉由電子微探針至~10微米之深度進行量測。在諸多情況中及作為說明，此含量在1重量%與5重量%之間，在始自表面的前10微米內積分。

本發明玻璃片可具有各種各樣及相對大的尺寸。例如，其可具有範圍上至3.21 m×6 m或3.21 m×5.50 m或3.21 m×5.10 m或3.21 m×4.50 m(「PLF」玻璃片)或同樣，例如3.21 m×2.55 m或3.21 m×2.25 m(「DLF」玻璃片)的尺寸。

本發明玻璃片可具有0.1 mm至25 mm的厚度。在顯示應用情況下，本發明玻璃片宜較佳具有0.1 mm至6 mm之厚度。更佳地，在顯示應用情況下及出於重量之原因，本發明玻璃片之厚度為0.1 mm至2.2 mm。

根據本發明，該玻璃片組合物為無硼。這意味著，硼不是特意加入玻璃批次/原材料中並且，如果硼元素存在，則該玻璃片組合物中之 B_2O_3 含量僅達到包含在生產中不可避免之雜質水平。例如，本發明

玻璃片組合物中之 B_2O_3 含量低於0.01重量%甚至更佳低於0.005重量%。

根據本發明，該玻璃片組合物為無鋰。這意味著，鋰不是特意加入玻璃批次/原材料中並且，如果鋰元素存在，則該玻璃片組合物中之 Li_2O 含量僅達到包含在生產中不可避免之雜質含量。例如，本發明玻璃片組合物之 Li_2O 含量低於0.01重量%甚至更佳低於0.005重量%。

根據本發明，該玻璃片組合物包含： $3 < Al_2O_3 \leq 5$ 重量%。較佳地，該玻璃片組合物包含： $3 < Al_2O_3 < 5$ 重量%。亦較佳地，該玻璃片組合物包含： $4 \leq Al_2O_3 \leq 5$ 重量%，或甚至 $4 \leq Al_2O_3 < 5$ 重量%。或者，該玻璃片組合物包含 $4 \leq Al_2O_3 \leq 4.5$ 重量%。或者，該玻璃片組合物包含 $4.5 \leq Al_2O_3 \leq 5$ 重量%或甚至 $4.5 \leq Al_2O_3 < 5$ 重量%。

根據本發明，該玻璃片組合物包含： $0 < CaO < 4.5$ 重量%。較佳地，該玻璃片組合物包含： $0 < CaO < 4\%$ 。及更佳地， $0 < CaO < 3.5$ 重量%。在一特別佳之實施例中，該玻璃片組合物包含： $0 < CaO < 3$ 重量%或甚至 $0 < CaO < 2$ 重量%。在極佳之實施例中，該玻璃片組合物包含 $0 < CaO < 1.63$ 重量%。在最佳實施例中，該玻璃片組合物包含： $0 < CaO \leq 1.5$ 重量%或甚至 $0 < CaO \leq 1$ 重量%。

根據本發明，該玻璃片組合物包含： $4 \leq MgO \leq 12$ 重量%。較佳地，該玻璃片組合物包含： $5.5 \leq MgO \leq 10$ 重量%及更佳地， $6 \leq MgO \leq 10$ 重量%。

根據本發明，該玻璃片組合物包含： $0 \leq K_2O < 5$ 重量%。較佳地，該玻璃片組合物包含： $0 \leq K_2O \leq 4$ 重量%且更佳地， $0 \leq K_2O \leq 3$ 重量%，甚至更佳 $0 \leq K_2O \leq 2$ 重量%或甚至再更佳 $0 \leq K_2O \leq 1$ 重量%。

根據本發明，該玻璃片組合物包含以下： $0.88 \leq [MgO/(MgO+CaO)] < 1$ 。較佳地，該玻璃片組合物包含以下： $0.9 \leq$

$[\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1$ 。或者，該玻璃片組合物包含以下： $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] \leq 0.98$ 。更佳地，該玻璃片組合物包含以下： $0.90 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] \leq 0.98$ 或甚至更佳 $0.92 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] \leq 0.98$ ，或甚至再更好 $0.92 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] \leq 0.95$ 。

根據本發明之第一實施例，該組合物包含含量在0.002%至1.7重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 形式表示)。較佳地，本發明組合物包含含量在0.002%至0.6重量%範圍且更佳，0.002%至0.2重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 形式表示)。

在一極佳之實施例中，本發明組合物包含含量在0.002%至0.06重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)。小於或等於0.06重量%之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)含量使獲得具有幾乎無可見著色且允許審美設計方面高度靈活性(例如，在智慧手機之一些玻璃元件上白絲印刷不會失真)之玻璃片成為可能。最小值使不過度破壞該玻璃按原樣之成本成為可能，低鐵值通常需要昂貴，很純淨之起始材料且已純化該等材料。較佳地，該組合物包含含量在0.002%至0.04重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)。更佳地，該組合物包含含量在0.002%至0.02重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)。在最佳實施例中，該組合物包含含量在0.002%至0.015重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)。

根據一特別佳之實施例，本發明玻璃片組合物包含呈相對於玻璃之總重量表示之重量百分比的以下各者：

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 3\%$$

$$3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5\%$$

$$0 < \text{CaO} < 3\%$$

$$4 \leq \text{MgO} \leq 12\% ;$$

且包含以下： $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1$ 。

根據此最後實施例，本發明玻璃片組合物較佳包含呈相對於玻璃之總重量表示之重量百分比的以下各者：

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78\%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20\%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 2\%$$

$$4 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5\%$$

$$0 < \text{CaO} < 2\%$$

$$6 \leq \text{MgO} \leq 10\% ;$$

且包含以下： $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1$ 。

根據另一實施例，該玻璃片組合物包含含量低於0.1重量%之ZnO。較佳地，該玻璃片組合物是無ZnO。這意味著鋅元素不是特意加入玻璃批次/原材料中並且，如果鋅元素存在，該玻璃片組合物中之ZnO含量僅達到包含在生產中不可避免之雜質水平。

根據另一實施例，該玻璃片組合物包含含量低於0.1重量%之ZrO₂。較佳地，該玻璃片組合物不含ZrO₂。這意味著鋯元素不是特意加入玻璃批次/原材料中並且，如果鋯元素存在，則該玻璃片組合物中之ZrO₂含量僅達到包含在生產中不可避免之雜質水平。

根據再另一實施例，該玻璃片組合物包含含量低於0.1重量%之BaO。較佳地，該玻璃片組合物不含BaO。這意味著鋇元素不是特意加入玻璃批次/原材料中並且，如果鋇元素存在，該玻璃片組合物中之BaO含量僅達到包含在生產中不可避免之雜質水平。

根據再另一實施例，該玻璃片組合物包含含量低於0.1重量%之SrO。較佳地，該玻璃片組合物不含SrO。這意味著銦元素不是特意加入玻璃批次/原材料中並且，如果銦元素存在，該玻璃片組合物中之SrO含量僅達到包含在生產中不可避免之雜質水平。

根據再另一實施例，該玻璃片組合物包含含量低於0.1重量%之大塊 SnO_2 (大塊含量不包括在浮法玻璃片「錫面」中之 SnO_2)。較佳地，該玻璃組合物無大塊 SnO_2 。這意味著該錫元素不是特意加入玻璃配料/原材料中並且，如果錫元素存在，該玻璃片組合物中之大塊 SnO_2 含量僅達到包含在生產中不可避免之雜質水平。

根據本發明之一較佳實施例，該組合物包含除了鐵、鉻及鈷氧化物之外以低於0.005重量%之總含量之著色組分。此實施例允許控制顏色且因此提供一種主要為顯示應用要求之中性的玻璃片。更佳地，本發明組合物包含除了鐵、鉻及鈷氧化物之外以低於0.003重量%之總含量的著色組分。

有利的是，本發明組合物可進一步包含鉻及/或鈷氧化物。根據一較佳實施例，當本發明組合物包含含量在0.002%至0.06重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)，該組合物可進一步包含總含量在0.001%至0.025重量%之間之鉻及/或鈷氧化物。這意味著該組合物可僅包含鉻、僅包含鈷或包含兩者。此特定組合物使得該玻璃特別適合基於紅外傳輸之觸控技術。

根據本發明之一實施例，該玻璃片經至少一透明且導電薄層塗覆。根據本發明之透明且導電薄層可例如為基於 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 或ITO(氧化銦錫)、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 或亦 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ 之層。

根據本發明之另一有利之實施例，該玻璃片經至少一防反射層塗覆。此實施例在使用本發明玻璃片作為螢幕之正面的情況下顯然是有利的。根據本發明之防反射層可例如為基於具有低折射率之多孔二氧化矽之層或其可以由若干層(堆疊)，尤其是具有低及高折射率且以具有低折射率之層封端的介電材料交替層之堆疊層組成。

根據另一實施例，該玻璃片經至少一防指紋層塗覆或已經處理以減少或防止指紋記錄。此實施例在使用本發明玻璃片作為觸控屏之正

面的情況下亦是有利的。該層或該處理可與沉積於對面上之透明且導電薄層組合。該層可與沉積於相同面上之防反射層組合，該防指紋層位於該堆疊之外部且因此覆蓋該防反射層。

根據還有另一實施例，該玻璃片經至少一層塗覆或已經處理以減少或防止眩光及/或氣泡。這實施例在使用本發明玻璃片作為顯示裝置之正面的情況下當然是有利的。該防眩光或防氣泡處理為例如酸蝕刻，從而產生該玻璃片之經處理面的指定粗糙度。

根據所需之應用及/或性質，根據本發明，其他層/處理可沉積/進行於本發明玻璃片之一面及/或另一面上。

本發明係關於一種經化學性回火的本發明玻璃片。所有先前描述之實施例及較佳組合物範圍亦適用於本發明之經化學性回火的玻璃片。

最終，本發明亦係關於本發明經化學性回火的玻璃片於電子裝置中之用途。

現在僅舉例言之，連同一些非根據本發明之比較實例來進一步描述本發明之實施例。接下來之實例是出於說明目的而提供，且不打算限制本發明之範圍。

實例

根據在下表指定之組合物，將粉狀原材料混合在一起並放置在熔煉坩堝。隨後在電爐中將該原材料混合物加熱升至允許該原材料完全熔融之溫度。

重量%	比較實例1 (SL)	比較實例2 (AS)	比較實例3 (AS)	實例 1	實例 2	實例 3
SiO ₂	72	60.9	68	69.8	68.6	68.9

Al₂O₃	1.3	12.8	4.4	4.1	4.8	4.5
CaO	7.9	0.1	3.7	0.6	1.0	1.0
MgO	4.5	6.7	7.7	8.8	8.6	8.6
Na₂O	13.9	12.2	14.9	16.3	16.7	15.7
K₂O	0	5.9	1.0	0.0	0.0	1.0
Fe₂O₃	0.01	0.02	0	0.01	0.01	0.01
BaO	0	0.2	0	0	0	0
SO₃	0.36	0	0.36	0.36	0.36	0.36
SrO	0	0.2	0	0	0	0
ZrO₂	0	1.0	0	0	0	0

組合物經熔融及均質化之後，將玻璃澆築成數個40*40 mm之小樣品且在退火爐中退火。隨後，將該等樣品拋光至類似於浮法玻璃之表面狀態(鏡面拋光)。針對各組合物生產數個樣本。比較實例1之組合物對應於根據申請專利當時之技術水平的經典鈉鈣(SL)玻璃，比較實例2之組合物對應於市售之鋁矽酸鹽玻璃，及比較實例3之組合物對應於根據申請專利當時之技術水平的另一種鋁矽酸鹽玻璃。實例1至3之組合物對應於根據本發明之組合物，其組合低氧化鋁及低氧化鈣含量，且MgO/(MgO+CaO)之比率高於0.88且低於1。

化學性回火

將上段所製備之樣品在相同時間及相同條件下經化學性回火。將不同組合物之樣品放置在盒中，預熱，然後浸入420℃之熔融

KNO₃(>99%)浴中持續220分鐘。離子交換之後，將該樣品冷卻下來並洗滌。隨後，表面壓縮應力(CS)及經交換層之深度(DoL)可藉由光彈性測定術量測。下表匯總根據本發明之組合物1至3及比較實例1至2之組合物之每一者的10個隨機樣品的平均CS及DoL值。

	比較實例 1(SL)	比較實例 2(AS)	比較實例3 (AS)	實 例1	實 例2	實例 3
表面壓縮應 力(Mpa)	846	884	888	856	888	878
交換層深度 (μm)	7.1	36.1	11.4	17.7	17.0	17.7

彼等結果顯示，組合相當低含量之Al₂O₃及CaO且高於0.88且低於1之[MgO/(MgO+CaO)]比率提供低成本且易於可生產之組合物，這允許顯著改良經交換層深度，同時保持高表面壓縮應力且因此增加玻璃強化。

此外，本發明組合物之DoL值極適合用於生產顯示裝置之防護玻璃之「逐件加工」方法(較佳高於10微米且極佳高於12微米或甚至更佳高於15微米)。

其他性質

使用Fluegel模型(*Glass Technol.: Europ. J. Glass Sci. Technol. A* 48 (1): 13–30 (2007)；及*Journal of the American Ceramic Society* 90 (8): 2622 (2007))，基於玻璃組合物評估根據本發明之實例1至4以及比較實例1至2之組合物的以下性質：

- 在1200℃及1400℃下評估之玻璃熔融密度；
- 經「熔點溫度T₂」之黏度；
- 「工作點溫度T₄」；
- 反玻璃化溫度T₀；
- 熱膨脹係數(CET)；

在常規方式中：

熔點溫度T2較佳至多1550℃，更佳至多1520℃，最佳至多1500℃。

工作點溫度T4較佳至多1130℃，更佳至多1100℃，最佳至多1070℃。

反玻璃化溫度T0較佳至多T4，更佳至多T4-20℃，最佳至多T4-40℃。

熱膨脹係數較佳至多9.6及更佳至多9.5。

	比較實例 1 (SL)	比較實例2 (AS)	比較實例 3(AS)	實例 1	實例2	實例 3
玻璃熔融密度 (1200℃)	2.37	2.32	2.36	2.33	2.33	2.33
玻璃熔融密度 (1400℃)	2.34	2.32	2.34	2.32	2.32	2.32
熔點T2 (℃)	1463	1602	1486	1489	1488	1493
工作點T4 (℃)	1037	1124	1053	1054	1052	1055
反玻璃化溫度 T0 (℃)	994	951	994	970	951	988
熱膨脹係數 @210℃ (10 ⁻⁶ /K)	9.15	9.68	9.49	9.30	9.46	9.47

根據本發明之組合物極適合藉由浮法方法及同時使用現有生產鈉鈣玻璃之熔爐工具形成，因為：

- 其等之熔點溫度T2低於1500℃，且其與經典鈉鈣玻璃(比較實例1)可相當及相比於鋁矽酸鹽玻璃(比較實例2)顯著更低；
- 其等之工作點溫度T4低於1100℃，且其與經典鈉鈣玻璃(比較實例1)可相當及相比於鋁矽酸鹽玻璃(比較實例2)更低；
- 其等之反玻璃化溫度T0合適，因為低於工作點溫度T4；
- 其等之玻璃密度非常接近鈉鈣玻璃及鋁矽酸鹽玻璃(比較實例1至2)，因此避免/限制在組合物改變(轉變)過程中之密度缺陷。

此外，本發明組合物具有以已知方式達到用於後續化學性回火恰當之值(限制分化的冷卻變形現象)之熱膨脹係數。更具體而言，本發明組合物顯示比鋁矽酸鹽玻璃更佳(較低)的CET值且因此對分化的

冷卻問題比AS玻璃更不敏感。

最後，本發明組合物允許在其製造/熔融過程中得到硫酸鹽精煉能力，這多虧硫酸鹽的足夠溶解性及合適之高溫黏度。

【符號說明】

無

發明摘要

※ 申請案號：105112465

※ 申請日：105.4.21

※ IPC 分類：C03C3/087(2006.01)
C03C21/00(2006.01)
C03B25/08(2006.01)

【發明名稱】

可化學性回火的玻璃片

CHEMICALLY TEMPERABLE GLASS SHEET

【中文】

本發明係關於一種具有無硼及鋰玻璃組合物之玻璃片，該組合物包含呈相對於玻璃總重量表示之重量百分比的以下各者：

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20 \%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5 \%$$

$$3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5 \%$$

$$0 < \text{CaO} < 4.5 \%$$

$$4 \leq \text{MgO} \leq 12 \%$$

且包含以下： $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1$ 。

本發明對應於一種容易可化學性回火之鈉矽型玻璃組合物，其比鋁矽酸鹽玻璃更適合大量生產，且因此該組合物可在低成本下且以接近或非常類似於已用於現有大量生產之組合物之基底玻璃/基質組合物獲得。

【英文】

The invention relates to a glass sheet having a boron- and lithium-free glass composition comprising the following in weight percentage, expressed with respect to the total weight of glass :

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20 \%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5 \%$$

$$3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5 \%$$

$$0 < \text{CaO} < 4.5 \%$$

$$5 \leq \text{MgO} \leq 12 \%$$

and comprising the following : $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1$.

The invention corresponds to an easy chemically-temperable soda-silica type glass composition, which is more suited for mass production than aluminosilicate glass, and therefore is available at low cost, and with a base glass /matrix composition that is close to or very similar to compositions already used in existing mass production.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無圖

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種具有無硼及鋰玻璃組合物之玻璃片，該組合物包含呈相對於玻璃總重量表示之重量百分比的以下各者：

$$65 \leq \text{SiO}_2 \leq 78 \%$$

$$5 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 20 \%$$

$$0 \leq \text{K}_2\text{O} < 5 \%$$

$$3 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5 \%$$

$$0 < \text{CaO} < 4.5 \%$$

$$4 \leq \text{MgO} \leq 12 \%$$

且包含以下： $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1$ 。

2. 如請求項1之玻璃片，其中該組合物包含： $0 < \text{CaO} < 2$ 重量%。
3. 如請求項2之玻璃片，其中該組合物包含含量在0.002%至1.7重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)。
4. 如請求項3之玻璃片，其中該組合物包含含量在0.002%至0.06重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)。
5. 如請求項4之玻璃片，其中該組合物包含含量在0.002%至0.02重量%範圍之全鐵(以 Fe_2O_3 之形式表示)。
6. 如請求項1至5中任一項之玻璃片，其中該組合物包含： $4 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$ 重量%。
7. 如請求項6之玻璃片，其中該組合物包含： $4 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 4.5$ 重量%。
8. 如請求項5之玻璃片，其中該組合物包含： $4.5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 5$ 重量%。
9. 如請求項1至5中任一項之玻璃片，其中該組合物包含： $0 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 4$ 重量%。

10. 如請求項1至5中任一項之玻璃片，其中該組合物包含以下： $0.9 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] < 1$ 。
11. 如請求項1至5中任一項之玻璃片，其中該組合物包含以下： $0.88 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] \leq 0.98$ 。
12. 如請求項11之玻璃片，其中該組合物包含以下： $0.9 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] \leq 0.98$ 。
13. 如請求項12之玻璃片，其中該組合物包含以下： $0.92 \leq [\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{CaO})] \leq 0.98$ 。
14. 如請求項1至5中任一項之玻璃片，其經化學性回火。
15. 一種如請求項1至14中任一項之玻璃片於電子裝置中之用途。