

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月14日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/006538 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01) *G09F 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069211
- (22) 国際出願日: 2015年7月2日(02.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-140052 2014年7月7日(07.07.2014) JP
特願 2015-096288 2015年5月11日(11.05.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加瀬 準一郎(KASE Junichiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 森 一倫(MORI Kazutomo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). ラムブリッシュ トーマ(LAMBRICHT Thomas); B-1348 ルーヴァン ラヌーヴ アヴニユジャン モネ4 エージーシー グラス ユーロップ内 Louvain-la-Neuve (BE).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外 (EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京

都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: GLASS SHEET FOR PIGMENT PRINTING, PIGMENT-PRINTED GLASS SHEET, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 顔料プリント用ガラス板、顔料プリントガラス板、その製造方法および画像表示装置

(57) Abstract: Provided are: a glass sheet for pigment printing which exhibits excellent adhesiveness with respect to a pigment to be printed thereon, and which is capable of providing a low-cost cover glass having high strength; and a pigment-printed glass sheet obtained by printing a pigment on a prescribed glass sheet. This glass sheet for pigment printing includes, expressed in oxide mass percent, 60-75% of SiO₂, 2-12% of Al₂O₃, 2-11% of MgO, 0-10% of CaO, 0-3% of SrO, 0-3% of BaO, 10-18% of Na₂O, 0-8% of K₂O, and 0-4% of ZrO₂. Alternatively, this glass sheet for pigment printing includes, expressed in oxide mass percent, 60-75% of SiO₂, 1.5-12% of Al₂O₃, 6-12% of MgO, 0-4.5% of CaO, 0-3% of SrO, 0-3% of BaO, 10-18% of Na₂O, 0-8% of K₂O, and 0-4% of ZrO₂.

(57) 要約: プリントされた顔料との密着性に優れ、かつ、高強度で低価格なカバーガラスを提供することができる、顔料プリント用ガラス板、および所定のガラス板に顔料をプリントした顔料プリントガラス板等を提供する。酸化物基準の質量百分率表示でSiO₂を60~75%、Al₂O₃を2~12%、MgOを2~11%、CaOを0~10%、SrOを0~3%、BaOを0~3%、Na₂Oを10~18%、K₂Oを0~8%、ZrO₂を0~4%含有する顔料プリント用ガラス板。または、酸化物基準の質量百分率表示でSiO₂を60~75%、Al₂O₃を1.5~12%、MgOを6~12%、CaOを0~4.5%、SrOを0~3%、BaOを0~3%、Na₂Oを10~18%、K₂Oを0~8%、ZrO₂を0~4%含有する顔料プリント用ガラス板。



WO 2016/006538 A1

明 細 書

発明の名称：

顔料プリント用ガラス板、顔料プリントガラス板、その製造方法および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、顔料プリント用ガラス板、所定のガラス基板の少なくとも片面に顔料がプリントされてなる顔料プリントガラス板、当該顔料プリントガラス板の製造方法および前記顔料プリントガラス板を含む画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、タブレットＰＣ、スマートフォンおよび電子書籍リーダー等に見られるように携帯型の情報端末の需要が増加しており、これら携帯機器のディスプレイ面、および一部の機器ではその裏面には、カバーガラスとして、白色若しくは黒色またはその他の色の顔料が、カバーガラスの内側となる面にプリントされた化学強化ガラスが用いられている（例えば、特許文献１、特許文献２参照）。

[0003] 顔料が内側にプリントされたカバーガラスは、情報端末等を保護しているだけでなく、これらの機器の外観を、光沢を持った高級感ある見栄えにしている。また、パターン処理された複数層の顔料のプリントを重ね合わせるにより、ブランドまたは製品のロゴマーク等の表示、センサー等の窓および周囲の縁取り模様等を、カバーガラス上に形成することが行われている。

[0004] このようなカバーガラスは、例えば、次のようなプロセスで製造されている。まず、ガラス板を切断し、エッジ加工して、素板基板とする。素板基板には必要に応じて研磨またはエッチング加工が施されることもある。この基板を更にカバーガラス用ガラスの寸法に切断し、必要な孔明け加工または外周形状加工などを行う。なお、カバーガラス寸法への切断は、次に述べる化

学強化処理またはプリント処理の後に行われることもある。

- [0005] 素板基板またはカバーガラス（以下、まとめて「ガラス基板」ともいう）に対して化学強化処理を施し、その強度を向上させる。化学強化処理の方法としては低温型イオン交換法、高温型イオン交換法、表面結晶化法、脱アルカリ法などが挙げられる。
- [0006] これらのうち、ガラス表層のアルカリイオンをより大きなイオンに置換し、表面に圧縮応力を形成する方法である低温型イオン交換法が広く実施されている。一般的には、ガラス基板を340～550℃の硝酸カリウム熔融塩に浸漬することで、ガラス中のナトリウムイオン（ Na^+ ）をイオン半径の大きいカリウムイオン（ K^+ ）に交換する。
- [0007] このように化学強化処理を受けるガラス基板には、 Al_2O_3 を例えば14質量%以上といった高含有量で含むアルミノシリケートガラスまたはソーダライムガラスのガラス板が使用されている。前記アルミノシリケートガラスは、化学強化処理用に組成設計されたガラスであり、化学強化処理により高強度が達成できるが、その製造には高価な原料を使い、高温で熔解する必要があるため、高価格である。
- [0008] 一方、ソーダライムガラスは通常の窓ガラスと同じ組成のガラスであり、安価に製造されるが、化学強化処理でアルミノシリケートガラスと同等の高強度を得ることは困難である。
- [0009] 化学強化ガラスの強化特性は、一般に、表面圧縮応力（CS；Compressive stress）と圧縮応力深さ（DOL；Depth of layer）で表現されている。通常のソーダライムガラスを素板ガラスとして化学強化処理を施した場合、一般的にはCSが500～600MPa、DOLが6～10 μm となる化学強化ガラスが得られる。また、アルミノシリケートガラスを素板ガラスとして化学強化処理を施した場合、CSが700～850MPa、DOLが20～100 μm となる化学強化ガラスが得られる。
- [0010] 上記の化学強化処理を施されたガラス基板について、続いてその片面に所

望の顔料プリントを施す。ガラス基板のプリントには一般的にはスクリーン印刷が用いられている。ガラス基板を、スクリーン印刷機に設置し、ロゴマーク等のパターンが形成されるように顔料インクを複数層塗り重ねることにより、プリントが行われる。

[0011] プリント後は、熱硬化性の顔料インクであれば60～150℃程度の温度で加熱し、UV硬化インクであれば紫外線（UV）を照射してプリントされた顔料インクを硬化させる。プリントと硬化の処理は必要に応じて複数回繰り返される。こうして出来上がったカバーガラスは、顔料のプリント面を内側にして携帯機器に組み込まれる。

[0012] ここで、カバーガラス上にプリントされた顔料が、カバーガラスを携帯機器等に取り付ける前の洗浄工程または携帯機器として一定期間使用した後に剥離してしまうことがある。顔料プリントの剥離は、ロゴマーク、センサー窓、縁取り模様などを形成する顔料の積層部の界面部分から発生することが多く、機器の外観上の不具合は著しいものになる。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：国際公開第2013／146438号

特許文献2：国際公開第2012／026290号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 上記のカバーガラスからのプリントされた顔料の剥離に関して、従来顔料の組成またはその他の物理的性質を調節することで、この問題を解決することが検討されているが、それらの検討により顔料をプリントした直後の付着力が向上しても長期間使用後の剥離防止には十分ではなかった。

[0015] また、携帯機器は使用者が誤って落下させることがあるので、落下事故に対して強度を保証できるカバーガラスが求められる。このカバーガラスの素材として、上記のアルミノシリケートガラスは高強度が得られるが高価格で

あり、ソーダライムガラスは低価格であるが強度は劣っているという問題点がある。

[0016] そこで本発明は、プリントされた顔料との密着性に優れ、かつ、高強度で低価格なカバーガラスを提供することができる、顔料プリント用ガラス板、および所定のガラス板に顔料をプリントした顔料プリントガラス板等を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、家屋の窓などで問題になるガラスのヤケが、顔料がプリントされたカバーガラスにおいても起きており、これが顔料の剥離の原因となり得ることを見出した。

[0018] そこで本発明者らは、ガラスのヤケの起こりにくいガラス板の組成を検討し、同時に、化学強化処理により高強度が達成できて、しかもアルミノシリケートガラスのように高価にならない組成も検討し、本発明を完成するに至った。

[0019] すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を2～12%、 MgO を2～11%、 CaO を0～10%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～8%、 ZrO_2 を0～4%含有する顔料プリント用ガラス板。

(2) 前記顔料プリント用ガラス板における Al_2O_3 の含有量が3～12%である、(1)に記載の顔料プリント用ガラス板。

(3) 前記顔料プリント用ガラス板における CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0.05～2.2である、(2)に記載の顔料プリント用ガラス板。

(4) 前記顔料プリント用ガラス板における Al_2O_3 の含有量が2～3.6%であり、 CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0～0.75である、(1)に記載の顔料プリント用ガラス板。

(5) 酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を

1. 5～12%、MgOを6～12%、CaOを0～4.5%、SrOを0～3%、BaOを0～3%、Na₂Oを10～18%、K₂Oを0～8%、ZrO₂を0～4%含有する顔料プリント用ガラス板。

(6) 前記顔料プリント用ガラス板におけるAl₂O₃の含有量が1.5～3%であり、CaOとMgOとの質量割合(CaO/MgO)が、0～0.67である、(5)に記載の顔料プリント用ガラス板。

(7) 化学強化処理が施された、(1)～(6)のいずれか1項に記載の顔料プリント用ガラス板。

(8) フロート法によって成形された、(1)～(7)のいずれか1項に記載の顔料プリント用ガラス板。

(9) 酸化物基準の質量百分率表示でAl₂O₃を2～12%含むガラス基板の少なくとも片面に顔料がプリントされてなる、顔料プリントガラス板。

(10) 酸化物基準の質量百分率表示でAl₂O₃を3～12%含むガラス基板の少なくとも片面に顔料がプリントされてなる、顔料プリントガラス板。

(11) 前記ガラス基板がさらに、酸化物基準の質量百分率表示でSiO₂を60～75%、MgOを2～11%、CaOを0～10%、SrOを0～3%、BaOを0～3%、Na₂Oを10～18%、K₂Oを0～8%、ZrO₂を0～4%含有する、(9)または(10)に記載の顔料プリントガラス板。

(12) 前記ガラス基板におけるAl₂O₃の含有量が3～12%であり、CaOとMgOとの質量割合(CaO/MgO)が、0.05～2.2である、(9)～(11)のいずれか1項に記載の顔料プリントガラス板。

(13) 前記ガラス基板におけるAl₂O₃の含有量が2～3.6%であり、CaOとMgOとの質量割合(CaO/MgO)が、0～0.75である、(9)または(11)に記載の顔料プリントガラス板。

(14) 酸化物基準の質量百分率表示でSiO₂を60～75%、Al₂O₃を1.5～12%、MgOを6～12%、CaOを0～4.5%、SrOを

0～3%、BaOを0～3%、Na₂Oを10～18%、K₂Oを0～8%、ZrO₂を0～4%含有するガラス基板の少なくとも片面に顔料がプリントされてなる、顔料プリントガラス板。

(15) 前記ガラス基板におけるAl₂O₃の含有量が1.5～3%であり、CaOとMgOとの質量割合(CaO/MgO)が、0～0.67である、(14)に記載の顔料プリントガラス板。

(16) 前記ガラス基板が化学強化処理を施されている、(9)～(15)のいずれか1項に記載の顔料プリントガラス板。

(17) (1)～(8)のいずれか1項に記載の顔料プリント用ガラス板を準備する工程と、該顔料プリント用ガラス板の少なくとも片面に顔料をプリントする工程とを含む、顔料プリントガラス板の製造方法。

(18) (9)～(16)のいずれか1項に記載の顔料プリントガラス板を含む画像表示装置。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、プリントされた顔料との密着性に優れ、かつ、高強度で低価格なカバーガラスを提供することができる、顔料プリント用ガラス板、および所定のガラス板に顔料をプリントした顔料プリントガラス板等を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、実施例における、実施例1、比較例1および比較例2の未強化ガラス板についての密着性試験の結果を示す。

[図2]図2は、実施例における、実施例1、比較例1および比較例2の強化ガラス板についての密着性試験の結果を示す。

[図3]図3は、実施例における、実施例1および比較例1のガラス板について行ったHaze試験の結果を示す。

[図4]図4は、実施例における、実施例2～5、比較例3および比較例4のガラス板（ヤケ無し）について行った密着性試験の結果を示す。

[図5]図5は、実施例における、実施例2～5、比較例3および比較例4のガ

ラス板（ヤケ有り）について行った密着性試験の結果を示す。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の顔料プリント用ガラス板、顔料プリントガラス板、顔料プリントガラス板の製造方法および画像表示装置について、詳細に説明する。

[0023] [顔料プリント用ガラス板]

本発明者らは上述の通りガラス板からのプリントされた顔料の剥離の原因を突き止め、様々な組成のガラス基板に顔料をプリントし、プリントされた顔料の前記基板への密着性を評価し、ガラス組成を一定の範囲とすることで顔料とガラスの接着力が強固になることを見出した。

[0024] 具体的には、本発明の顔料プリント用ガラス板は、酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を2～12%、 MgO を2～11%、 CaO を0～10%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～8%、 ZrO_2 を0～4%含有している（以上の成分の合計は100%以下であり、また通常95%以上である）。

[0025] また、本発明の顔料プリント用ガラス板のもうひとつの形態は、酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を1.5～12%、 MgO を6～12%、 CaO を0～4.5%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～8%、 ZrO_2 を0～4%含有している（以上の成分の合計は100%以下であり、また通常95%以上である）。

[0026] 以下では、本発明において顔料プリント用ガラス板の組成を前記の範囲に限定した理由を説明する。なお、本明細書において、本発明の顔料プリント用ガラス板および後述する顔料プリントガラス板における各構成成分（本発明の必須成分および後述する任意の成分）の含有量は、その酸化物基準の質量百分率で表示するものとし、それらは蛍光X線分析およびICP発光法、原子吸光法、滴定法などの湿式分析により求めることができる。

[0027] <ガラス組成>

(SiO_2 : 60～75%)

SiO_2 は、ガラス微細構造の中で網目構造を形成する成分として知られており、ガラスを構成する主要成分である。本発明の顔料プリント用ガラス板において、 SiO_2 の含有量は、60%以上であり、好ましくは63%以上、より好ましくは65%以上、さらに好ましくは67%以上である。また、 SiO_2 の含有量は、75%以下であり、好ましくは73%以下、より好ましくは71%以下である。

[0028] SiO_2 の含有量が60%未満ではガラスとしての安定性および耐候性が確保できず、一方、 SiO_2 の含有量が75%を超えると、顔料プリント用ガラス板の製造工程におけるガラスの溶解性および成形性が不十分となる。

[0029] (Al_2O_3 : 2~12%、または1.5~12%)

Al_2O_3 は、ガラスのヤケを防止して顔料のプリントのガラス板との密着性を高め、前記プリントがガラス板から剥離するのを抑制する作用があり、化学強化処理におけるイオン交換性能を向上させる作用もある。ガラス板の耐候性を向上させる成分としても知られている。

[0030] 本発明の顔料プリント用ガラス板における Al_2O_3 の含有量は、2%以上であり、好ましくは3%以上であり、より好ましくは3.6%以上、さらに好ましくは4.2%以上、特に好ましくは4.6%以上である。また、 Al_2O_3 の含有量は、12%以下であり、好ましくは9%以下、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは7%以下である。

[0031] Al_2O_3 の含有量が2%未満では、顔料の剥離を抑制することができず、また化学強化処理による強度の上昇も不十分であり、一方 Al_2O_3 の含有量が12%を超えると、顔料プリント用ガラス板を製造する際のガラスの高温粘性と失透温度が上昇し、ソーダライムガラス生産ラインでのガラスの溶解性および成形性が劣ることになり、ガラス板の製造コストの上昇につながる。

[0032] 本発明の顔料プリント用ガラス板のもうひとつの形態における、 Al_2O_3 の含有量は、1.5%以上であり、好ましくは1.8%以上、さらに好ましくは2%以上である。ガラス板中の MgO の含有量が6%以上で、かつ Ca

Oの含有量が4.5%以下のときは、より少ない Al_2O_3 の含有量であっても、顔料の剥離を抑制することができる。

[0033] (MgO: 2~11%または6~12%)

MgOは、ガラスのヤケを防止して顔料のプリントのガラス板との密着性を高め、前記プリントがガラス板から剥離するのを抑制するのに有効な成分であり、本発明において必須の成分である。また、MgOは他のアルカリ土類酸化物と比較して化学強化処理におけるイオン交換を促進し、DOLを深くする効果がある。

[0034] 本発明の顔料プリント用ガラス板におけるMgOの含有量は、2%以上であり、好ましくは3%以上、より好ましくは3.6%以上である。また、MgOの含有量は、11%以下であり、好ましくは10%以下、より好ましくは9%以下である。MgOの含有量が2%未満では、顔料の剥離を有効に防止することができない。一方、MgOの含有量が11%を超えると、ガラス熔解時の失透温度が上昇してしまう。

[0035] 本発明の顔料プリント用ガラス板のもうひとつの形態における、MgOの含有量は、6%以上であり、好ましくは7%以上、より好ましくは8%以上である。このときのMgOの含有量は、12%以下であり、好ましくは11%以下である。

[0036] ガラス板中のMgOの含有量が6%以上であると、より少ない Al_2O_3 の含有量であっても、顔料の剥離を抑制することができる。また、MgOが12%以下であれば、 Al_2O_3 など他の成分の組成を調整することで失透温度上昇を抑制することができる。

[0037] (CaO: 0~10%または0~4.5%)

CaOは、ガラスを安定化させる成分であり、耐薬品性を向上させる。例えば家屋または輸送機械の窓ガラスが使用され得るような高湿度環境では、CaO成分がガラス表面に炭酸カルシウムとして析出し、いわゆる白ヤケと呼ばれる変質層を形成する。一方でCaOは、ガラスのヤケのより大きな原因である Na^+ イオンが炭酸ナトリウムとして析出するのを防止する作用も併

せ持っている。

[0038] 本発明においては、CaOは必須の成分ではないが、顔料プリント用ガラス板に含有される場合には、自身の白ヤケとなる作用よりも、他の成分とあわせた炭酸ナトリウムの生成によるヤケを防止して顔料の剥離を抑制する作用が強く表れる。

[0039] 本発明の顔料プリント用ガラス板の耐薬品性を向上させるためには、CaOの含有量を好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上、さらに好ましくは2%以上、特に好ましくは3%以上とする。また、CaOが白ヤケとなって顔料を剥離させるのを抑制する観点からは、CaOの含有量は10%以下であり、好ましくは8%以下、より好ましくは6%以下、さらに好ましくは3.5%以下である。

[0040] 本発明の顔料プリント用ガラス板のもうひとつの形態における、CaOの含有量は、4.5%以下であり、好ましくは4%以下、より好ましくは3.5%以下、さらに好ましくは3%以下である。ガラス板中のCaOの含有量が4.5%以下であると、より少ないAl₂O₃の含有量であっても、顔料の剥離を抑制することができる。

[0041] (SrO : 0~3%)

SrOは本発明の顔料プリント用ガラス板において必須ではないが、白ヤケを防止して顔料の剥離を抑制し、ガラスの高温粘性を下げ、失透温度を下げるなどの作用を有する。なお、SrOは白ヤケを防止する作用があるものの、自身が炭酸ストロンチウムとしてガラス板表面に析出する傾向もあるため、プリントされた顔料の剥離を抑制するためには、その含有量を多くしないことが好ましい。本発明において、顔料プリント用ガラス板が含有する場合のSrOの含有量は、3%以下、好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下である。

[0042] (BaO : 0~3%)

BaOは本発明の顔料プリント用ガラス板において必須ではないが、白ヤケを防止して顔料の剥離を抑制し、ガラスの高温粘性を下げ、失透温度を下

げる作用を有する。また、BaOはガラスの比重を重くする作用があるため、ガラスの軽量化を意図する場合には含有しないことが好ましい。本発明において、顔料プリント用ガラス板が含有する場合のBaOの含有量は、3%以下、好ましくは2%以下、より好ましくは1%以下である。

[0043] (Na_2O : 10~18%)

Na_2O はガラスの高温粘性と失透温度を効果的に下げ、ガラスの熔解性および成形性を向上させる成分であり、本発明の顔料プリント用ガラス板において必須の構成成分である。カバーガラスは通常化学強化処理を施されているが、 Na_2O はこの処理でイオン交換により表面圧縮応力層を形成するのに必要な成分である。

[0044] 例えば、家屋または輸送機械の窓ガラスが使用され得るような高温高湿環境では Na^+ イオンがガラス表面から抜けだし、ガラス表面にいわゆる青ヤケと呼ばれる変質層が形成される。カバーガラスでは、顔料はカバーガラスの情報端末等に組み込まれる面にプリントされ、実質的に外気から遮断されるのでヤケが生じるとは考えられていなかった。

[0045] 今般本発明者らの検討によると、カバーガラスにおいてもこれが発生し、ガラスから抜けだした Na^+ イオンが顔料と反応し、顔料とガラス板との密着性が低下して、顔料の剥離の原因となっているものと考えられる。

[0046] このような利点と不利点を併せ持つ Na_2O の本発明の顔料プリント用ガラス板における含有量は、10%以上であり、好ましくは12%以上、より好ましくは13%以上である。また、 Na_2O の含有量は、18%以下であり、好ましくは17%以下、より好ましくは16%以下である。

[0047] Na_2O の含有量が10%未満では、ガラスの高温粘性と失透温度が高くガラス板製造には不適切な状態となり、また、イオン交換によりガラス板表面に所望の表面圧縮応力層を形成することができない。一方、 Na_2O の含有量が18%を超えると、プリントされた顔料が剥離しやすくなる。

[0048] (K_2O : 0~8%)

K_2O は本発明の顔料プリント用ガラス板において必須ではないが、ガラス

中の Na^+ イオンの移動を抑制し、顔料の剥離を防止する効果があるため含有してもよい。一方、 K_2O が多くなりすぎるとイオン交換効率が悪くなり化学強化処理での強度向上が小さくなる。またガラスの熱膨張係数が大きくなるため、表面にプリントされた顔料とガラス板の膨張係数の差が大きくなり、顔料がガラス板から剥離し易くなる。

[0049] 以上の観点から、 K_2O を含有する場合の本発明の顔料プリント用ガラス板におけるその含有量は、8%以下であり、好ましくは6%以下、より好ましくは4%以下である。顔料が加熱硬化時にガラス板から剥離するのを抑えるためには、 K_2O の含有量を2%以下とすることが好ましく、より好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下とする。

[0050] (ZrO_2 : 0~4%)

ZrO_2 は本発明の顔料プリント用ガラス板において必須ではないが、一般に、ガラスの耐候性を向上させる成分として知られており、また、顔料の剥離を抑制するために有効な成分である。また、化学強化処理でCSを向上させる成分でもある。しかし、 ZrO_2 の含有量が多くなりすぎるとガラス熔解時に脈理または未熔融物等の欠点が出やすくなる。以上の観点から、本発明の顔料プリント用ガラス板が含有する場合は、 ZrO_2 の含有量は4%以下であり、1%以下であることが好ましい。

[0051] (アルカリ土類金属 (RO) : 6~12%)

以上説明したアルカリ土類金属 (RO)、すなわち MgO 、 CaO 、 SrO および BaO は、ガラスの耐候性を向上させ、ガラスのヤケを防止し、プリントされた顔料のガラス板からの剥離を抑制するために有効な成分である。

[0052] 顔料の剥離を有効に防止するため、本発明の顔料プリント用ガラス板におけるROの含有量の合計は、通常6%以上であり、好ましくは7%以上、より好ましくは8%以上である。一方、ROはガラス中のアルカリイオンの移動を阻害する成分であるため、ガラスを有効に化学強化処理する観点から、ROの含有量の合計は通常12%以下であり、好ましくは11.3%以下、

より好ましくは10.6%以下である。

[0053] [CaOとMgOとの質量割合 (CaO/MgO)]

また、本発明の顔料プリント用ガラス板においては、CaOとMgOの比率もヤケの防止を通じて顔料の剥離を抑制するのに重要で、MgOの割合を増やしていくことがヤケ防止に有効である。

[0054] このような観点から、前記ガラス板におけるCaOとMgOとの質量割合 (CaO/MgO) は、好ましくは0.05～2.2、より好ましくは0.05～1.0、さらに好ましくは0.1～0.4である。Al₂O₃の含有量が3～12%の場合にはこのような質量割合であることが好ましい。

[0055] 前記ガラス板におけるAl₂O₃ (上述の通りガラスのヤケを防止する作用を有する) の含有量が2～3.6%と比較的低い場合には、ヤケをそれ以外の成分により十分に防止するため、前記CaOとMgOとの質量割合は0～0.75であることが好ましい。

[0056] 同様な観点から、本発明の顔料プリント用ガラス板のもうひとつの態様において、Al₂O₃の含有量が1.5～3%のときは、前記CaOとMgOとの質量割合は0～0.67であることが好ましい。

[0057] (Al₂O₃、MgOおよびCaO)

本発明において、Al₂O₃、MgOおよびCaOは、以上説明したとおり化学強化処理による強度の増加、およびヤケの防止に重要な成分である。これらの成分の本発明の顔料プリント用ガラス板における好ましい含有量およびCaO/MgOの質量割合の組合せは、以下の通りである。

[0058] [表1]

表1

	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/MgO
好ましい割合1	2～3.6%	0～4.5%	6～11%	0～0.75
好ましい割合2	3～7%	0.5～6.5%	4～10%	0.05～1.6
好ましい割合3	4～10%	1～8%	3.6～9%	0.11～2.2
好ましい割合4	4.7～12%	3～9%	2.5～8%	0.38～3.6
好ましい割合5	1.5～3%	0～4%	6～12%	0～0.67

[0059] <その他の構成成分>

本発明の顔料プリント用ガラス板は本質的に以上説明した成分からなるが

、本発明の目的を損なわない範囲で、以下に説明するその他の成分を含有してもよい。前記ガラス板がそのような成分を含有する場合、それら成分の含有量の合計は５％以下（酸化物基準の質量百分率表示である）であることが好ましく、より好ましくは３％以下、さらに好ましくは１％以下である。

[0060] なお、以下に説明するその他の成分のほか、ガラス板の分野で慣用されているその他の金属成分、またはガラス板の製造環境で混入する可能性のある各種不可避免の不純物が本発明の顔料プリント用ガラス板に含まれてもよいことはもちろんである。

[0061] (SO_3)

SO_3 は熔融ガラスの清澄剤である。通常、そのガラス板中の含有量は原料から投入される量の半分以上となる。本発明の顔料プリント用ガラス板中の SO_3 の含有量は、通常０．０２％以上であり、好ましくは０．０５％以上であり、より好ましくは０．１％以上である。また、 SO_3 の含有量は、通常０．４％以下であり、好ましくは０．３５％以下であり、より好ましくは０．３％以下である。

[0062] SO_3 の含有量が０．０２％以上であると、十分に清澄し泡欠点を抑制でき、一方、 SO_3 の含有量が０．４％以下であると、ガラス中に発生する硫酸ナトリウムの欠点を抑制できる。

[0063] (FおよびCl)

この他、本発明の顔料プリント用ガラス板は、清澄作用のあるガス成分として、FおよびClを含んでもよい。これらの成分を含む場合は、これらの含有量は合計で１％以下である。

[0064] (Fe_2O_3)

Fe_2O_3 は自然界および生産ラインのあらゆるところに存在するため、その含有量をゼロにすることが極めて困難な成分である。本発明の顔料プリント用ガラス板における Fe_2O_3 の含有量は、典型的には０．００５％以上である。

[0065] 酸化状態にある Fe_2O_3 が黄色の着色原因となり、還元状態にあるFeO

が青色の着色原因となることが知られており、両者のバランスでガラスは緑色に着色することが知られている。

[0066] ガラスに白色顔料をプリントするときには、ガラスの着色を抑えるため、 Fe_2O_3 の含有量を低くすることが好ましい。前記ガラス板における Fe_2O_3 の含有量は通常0.2%以下であり、好ましくは0.15%以下、より好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下である。

[0067] (TiO_2)

TiO_2 はガラスの天然原料中に多く存在し、黄色の着色源となることが知られている。本発明の顔料プリント用ガラス板に白色顔料をプリントする場合には、 TiO_2 の含有量を低く抑えることが好ましい。以上の点から TiO_2 の前記ガラス板における含有量は、通常0.2%以下であり、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.05%以下である。

[0068] (ZnO)

ZnO はガラスの高温での熔融性を向上する作用を有し、たとえば本発明の顔料プリント用ガラス板において2%まで含有されてもよい。しかし、フロート法で前記ガラス板を製造する場合には、 ZnO はフロートバスで還元されて製品欠点となるので、含有しないことが好ましい。

[0069] (B_2O_3)

B_2O_3 は高温でのガラスの熔融性またはガラス強度を向上させる成分であり、本発明の顔料プリント用ガラス板に1%未満の範囲で含有してもよい。一般的には、 Na_2O または K_2O のアルカリ成分と B_2O_3 を同時に含有すると揮散が激しくなり、熔解槽の煉瓦を著しく浸食するので、前記ガラス板は B_2O_3 を実質的に含有しないことが好ましい。

[0070] (Li_2O)

Li_2O はガラスの歪点を低くして応力緩和を起こりやすくし、その結果安定した表面圧縮応力層を得られなくする成分であるので、本発明の顔料プリント用ガラス板はこれを含含有しないことが好ましく、含有する場合であってもその含有量は1%未満であることが好ましく、より好ましくは0.05%

未満、特に好ましくは0.01%未満である。

[0071] <顔料プリント用ガラス板>

本発明の顔料プリント用ガラス板は、上記の組成を有し、顔料をプリントすると顔料とガラス板との密着性が優れているので顔料がガラス板から剥離しにくく、また化学強化処理により強度を大きく高めることができ、さらに安価に製造することができるため低価格とすることができるが、その理由は以下のとおりである。

[0072] 本発明者らは、組成の異なるガラス板を用意し、それらのガラス板に顔料をプリントし、ガラス板と顔料の密着性（接着力）を評価することにより、ガラス組成と顔料の接着力に相関があること、特にガラスのヤケと顔料の剥離が相関することを見出した。

[0073] ガラスは、長期間の保管または高温高湿の環境に曝されることで表面が変質する。ガラスのヤケは特に家屋などの窓ガラスで問題となるが、表面が白く曇る現象は白ヤケとして知られている。ガラスの白ヤケは、ガラス中のカルシウム成分が抜けて、炭酸カルシウムとして表面に付着することにより発生する。

[0074] また、ガラス面に反射した光に干渉色が現れる現象は青ヤケとして知られており、ガラス中のナトリウム成分が抜けて、表層付近で屈折率が変わることによって発生する。白ヤケ、青ヤケともにガラス中の一部の成分が、表面から抜け出すことにより光学的な変化が引き起こされた結果発生するものである。

[0075] 本発明者らは、ヤケ難い組成のガラスではプリントされた顔料が剥離しにくく、ヤケ易い組成のガラスではプリントされた顔料が剥離し易いことを見出した。ガラスのヤケはガラス組成と相関があり、ガラス中の Al_2O_3 を増量するとヤケ防止の効果が表れる。また CaO と MgO の比率で MgO の割合を増やしていくことがヤケ防止に有効であり、その好ましい範囲は上述の通りである。

[0076] ヤケ難いガラスで、プリントされた顔料の接着力が向上する理由は次のように考えられる。顔料の剥離は、ガラス中のナトリウム等の成分が顔料に拡

散し、顔料が変質することで引き起こされる。ヤケ難いガラスでは、ガラスからナトリウム等の成分が溶出しにくいため、顔料が変質しにくく、顔料とガラスの接着力が強固に維持されるものと考えられる。

[0077] そして、上記のとおり、本発明の顔料プリント用ガラス板は、化学強化処理による強度の向上効果を高める Al_2O_3 および MgO といった成分を含んでいることから、化学強化処理を施すことにより優れた強度を達成することができる。

[0078] Al_2O_3 の含有量が高くなるとガラス板の製造時の熔融ガラスの粘性が高くなり、熔融温度を上昇させる必要が出てくるので製造コストが増加してガラス板製品が高価なものとなる。

[0079] 本発明においては、 Al_2O_3 の含有量は前記の熔融ガラスの粘性が問題となるほどに高くない程度のもに抑えられているので、通常のソーダライムガラスに近い製造コストで安価に製造することができる。

[0080] 次に、本発明の顔料プリント用ガラス板の備える特性について説明する。なお、当該ガラス板の強度については、後述する化学強化処理の項にて説明する。

[0081] (熱膨張係数)

通常のソーダライムガラスの熱膨張係数は、 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲において、一般的に $85 \times 10^{-7} \sim 94 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ である。顔料をプリントするガラスでは、熱膨張係数は、例えば画像表示装置に使用される他の部材との熱膨張係数のミスマッチによる応力発生を防ぐため、従来の値から大きく変動しないことが求められる。

[0082] そこで本発明の顔料プリント用ガラス板の熱膨張係数は、 $83 \times 10^{-7} \sim 101 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ であることが好ましく、より好ましくは $85 \times 10^{-7} \sim 95 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ である。なお、本明細書において熱膨張係数とは、 $50 \sim 350^\circ\text{C}$ の平均線熱膨張係数として求めた数値である。

[0083] <顔料プリント用ガラス板の製造方法>

次に、本発明の顔料プリント用ガラス板の製造方法について説明する。

[0084] (ガラス板の製造)

前記顔料プリント用ガラス板は、当該ガラス板の組成となるようにガラス原料を熔解槽に仕込んで、当該原料を加熱熔融し、形成された熔融ガラスを必要に応じて清澄（脱泡）し、そしてフロート法、フュージョン法、ロールアウト法およびスロットダウンドロー法など、既知のガラス成形方法によって、前記熔融ガラスを平板形状に成形・冷却することで、製造することができる。

[0085] 製造された顔料プリント用ガラス板に対して、後述する化学強化処理等を施すことができる。なお本発明においては、ガラス板の量産性および製造コストの観点から、前記ガラス成形方法のうちフロート法が好適である。

[0086] 前記ガラス成形方法により本発明の顔料プリント用ガラス板となる、前記の組成のガラスは、以下の特性を有している。

[0087] [T_2 ($\log \eta = 2$ の温度)]

前記のガラスは、製造特性、商品特性の両面で、フロート窯で製造される通常のソーダライムガラスから容易に変更可能であることが好ましい。通常のソーダライムガラスで、ガラス熔解時の高温粘性の基準となる $\log \eta = 2$ の温度 T_2 は、一般に $1445 \sim 1475^\circ\text{C}$ である。

[0088] これに対して T_2 の上昇がプラス 50°C くらいまでの範囲であれば、通常のソーダライムガラスを熔解していた生産窯で本発明の顔料プリント用ガラス板を製造可能である。従って当該ガラスは、 T_2 が 1520°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 1505°C 以下である。

[0089] [T_4 ($\log \eta = 4$ の温度)]

通常のソーダライムガラスで、フロート法によるガラス成形時のもう一つの高温粘性の基準となる $\log \eta = 4$ の温度 T_4 は、一般に $1020 \sim 1050^\circ\text{C}$ である。これに対して T_4 の上昇がプラス 40°C 程度までの範囲であれば、通常のソーダライムガラスを成形していた生産窯で容易に本発明の顔料プリント用ガラス板を製造可能である。前記ガラス板の成形における高温粘性について、 T_4 が 1090°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 10

75℃以下である。

[0090] (失透温度)

フロート法でガラスを製造する際には、前述の T_4 と失透温度を比較して失透発生の危険性が判断される。一般にガラスの失透温度が T_4 より15℃高い温度以下であれば、フロート法で失透の発生なしにガラス板を製造可能である。同様な観点から、前記ガラスの失透温度は好ましくは T_4 以下、より好ましくは T_4 より10℃以上低い温度である。

[0091] (比重)

通常のソーダライムガラスは、室温(25℃)での比重が2.480～2.505である。本発明の顔料プリント用ガラス板および通常のソーダライムガラスを同一の窯で交互に生産することを考えると、これらの間の比重の変動が0.030以下であると、生産するガラスを変更する際の組成変更を行い易い。すなわち本発明の顔料プリント用ガラス板の比重は、2.450～2.535であることが好ましい。

[0092] (歪点およびガラス転移温度 T_g)

後述するとおり本発明の顔料プリント用ガラス板には化学強化処理を施し、化学強化処理として低温型イオン交換法が好ましく採用されるが、その処理においては、ガラスの歪点を基準に有効な処理温度を決定することができる。一般に低温型イオン交換法は、歪点より50～100℃低い温度で実施されている。通常のソーダライムガラスの歪点は、490～520℃である。

[0093] 本発明の顔料プリント用ガラス板の化学強化処理は、従来のソーダライムガラスについて行われているのと同じ低温型イオン交換法を好ましく適用するため、当該ガラス板を構成するガラスの歪点が480～540℃であることが好ましく、より好ましくは、490～530℃である。

[0094] なお、歪点の測定は熟練した技術を必要とするため、ガラス板の熱膨張係数を測定してそれからガラス転移温度 T_g を求め、これで代用することがある。一般に T_g は歪点よりも約40℃高い温度となる。そこで、本発明の顔

料プリント用ガラス板の T_g は、 $520\sim 580^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $530\sim 570^{\circ}\text{C}$ である。

[0095] (切断加工)

本発明においては、上述の通り顔料プリント用ガラス板は好ましくはフロート法で成形されるが、この方法でガラス板を成形すれば、フロート成形幅の連続したリボン状のガラス板が得られ、これを所定の形状に切断する。

[0096] 切断は、カバーガラス等の所定の最終製品の寸法になるように行ってもよいし、所定の、後述する化学強化処理または顔料のプリントが行いやすい寸法になるように行って素板とし、これに対して化学強化処理等を施した後（または、さらに後述する顔料のプリント等を行った後）、最終製品の寸法に切断してもよい。

[0097] 切断方法としては、通常ホイールチップカッターによるスクライブとブレイクを適用することが可能であり、レーザーによる切断も可能である。ガラス強度を維持するため、切断後に切断エッジの面取り加工を施してもよい。面取りは、機械的な研削加工でもよいし、フッ酸等の薬液で処理する方法で行ってもよい。

[0098] また、上記最終製品として、例えば、タブレットPCおよびスマートフォン等の携帯機器、並びに液晶テレビおよびPCモニタ等の筐体が挙げられる。このような最終製品の平面形状は一般的に矩形であるが、本発明の顔料プリント用ガラス板の平面形状はこれに限られるものではなく、例えば、矩形以外に円形、楕円形、三角形、五角形および六角形などの多角形等が可能である。

[0099] さらに、本発明の顔料プリント用ガラス板は、その利用用途に応じて耳孔またはキー操作孔などの孔部を有していてもよい。

[0100] このような孔部を形成するための孔あけ加工または外周形状加工は、通常のホイール切断またはレーザー切断の他、研削加工若しくはサンドブラスト等の機械加工により実施してもよいし、またはエッチングのような化学加工により実施してもよい。

[0101] さらに、本発明の顔料プリント用ガラス板は、平板形状であってもよいし、所定の加工を施して曲面形状の板としてもよい。さらに板表面は平滑であってもよいし、アンチグレア処理の様な凹凸を形成してもよい。

[0102] (化学強化処理)

本発明の顔料プリント用ガラス板に対しては、通常、化学強化処理が施される。化学強化処理は、従来公知の方法、例えば、低温型イオン交換法、高温型イオン交換法、表面結晶化法または脱アルカリ法によって行うことができる。本発明においては、ガラス板を硝酸カリウム塩の熔融液に浸漬する等によって、ガラス板中の Na^+ イオンと熔融塩中の K^+ イオンを交換することによりガラス板表面に圧縮応力層を形成する低温型イオン交換法が好適である。

[0103] 低温型イオン交換法は、例えば、 $340\sim550^{\circ}\text{C}$ の硝酸カリウム熔融塩中にガラス板を5分～20時間浸漬することによって行うことができる。イオン交換処理を行うための熔融塩としては、例えば、硝酸カリウム塩等のアルカリ硝酸塩、および塩化カリウム塩等のアルカリ塩化物塩などが挙げられる。これらの熔融塩は単独で用いてもよいし、複数種を組み合わせ用いてもよい。また、化学強化特性を調整するために、ナトリウムを含む塩を熔融塩に混ぜてもよい。

[0104] 本発明において、以上説明した低温型イオン交換法を始めとした化学強化処理の処理条件は、特に限定されず、顔料プリント用ガラス板の特性および熔融塩等を考慮して最適な条件を選択すればよい。

[0105] 本発明の顔料プリント用ガラス板に化学強化処理を施すことにより、その表面に圧縮応力層が形成される。当該ガラス板は上述の通り Al_2O_3 または MgO を、化学強化処理による強度の増強効果が大きく表れる所定の組成で含有しているので、前記表面圧縮応力層のCSは通常 600MPa 以上であり、 650MPa 以上であることが好ましく、 700MPa 以上であることがより好ましい（なお、CSは通常 900MPa 以下である）。なお、CSの値は、表面応力計（例えば、折原製作所製FSM-6000）を利用して

測定することができる。

[0106] また、化学強化処理を施したガラス板の使用時に表面圧縮応力層の深さを超える傷がつくとガラス板の破壊につながるため、表面圧縮応力層は深いことが好ましい。すなわち、化学強化処理された本発明の顔料プリント用ガラス板のDOLは、通常8 μm 以上であり、10 μm 以上であることが好ましく、より好ましくは12 μm 以上である。また、化学強化処理後のガラス板の切断を可能とするためには、DOLは30 μm 以下であることが好ましく、20 μm 以下であることがより好ましい。なお、DOLの値は、表面応力計（例えば、折原製作所製FSM-6000）を利用して測定することができる。

[0107] 化学強化処理を施すことによって、本発明の顔料プリント用ガラス板の強度が向上するだけでなく、ヤケが発生しにくくなり、顔料の剥離が抑制される。耐ヤケ性の評価は、具体的には、化学強化処理が施されていない本発明の顔料プリント用ガラス板を50mm×50mmに切断し、これを硝酸カリウムの熔融塩に温度420℃で150分間浸漬して化学強化し、得られたガラス試料を洗浄後、温度60℃、湿度95%の恒温恒湿槽に入れて高温高湿環境に240時間曝露し、その後ガラス試料を恒温恒湿槽から取り出してヘイズを測定することで行うことができる。

[0108] 本発明の顔料プリント用ガラス板は、ヘイズメーター（スガ試験機株式会社製 Haze Computer HZ-2）で測定したヘイズが、好ましくは5.0%以下であり、より好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは2.0%以下である。

[0109] 上述の通り、本発明の顔料プリント用ガラス板は、化学強化処理前に切断することが可能であるし、その処理後、またはさらに後述する顔料をプリントした後に切断することもできる。化学強化処理を施したガラス板を切断することは技術的に困難であったが、現在ではそのようなガラス板を切断する方法も開発されており、本発明においても問題なく採用可能である。

[0110] 本発明の顔料プリント用ガラス板に対しては、表面傷を除去するための研

磨またはエッチングを行ってもよく、また、表面にアンチグレア処理、反射防止処理、抗菌処理などを施すための薬液処理またはコーティングを施してもよい。これらの処理は、化学強化処理および顔料をプリントする前後のいずれの段階で行ってもよい。

[0111] 〔顔料プリントガラス板〕

次に、本発明の顔料プリントガラス板について説明する。当該顔料プリントガラス板は、所定のガラス基板の少なくとも片面に顔料をプリントすることで得られる。上述の通り、本発明の顔料プリント用ガラス板は、所定の組成を有し、化学強化処理によりその強度を大きく高めることができ、安価に製造することができる。また、本発明の顔料プリント用ガラス板に顔料をプリントした場合、顔料とガラス基板との密着性が高く顔料が剥離しにくいので、前記のガラス基板として好適に採用可能である。

[0112] なお、顔料の剥離を抑制する目的を達成する観点からは、顔料プリントガラス板を構成するガラス基板は Al_2O_3 を2～12%含めばよく、3～12%含むことが好ましい。顔料プリントガラス板のもうひとつの好ましい形態として、ガラス基板の MgO 含有量が6%以上、かつ CaO 含有量が4.5%以下のときは、当該ガラス基板は Al_2O_3 を1.5～12%含むことが好ましい。また、その他の強度および製造コストもあわせると、前記ガラス基板として本発明の顔料プリント用ガラス板を採用することが好ましい。

[0113] ＜顔料のプリント＞

本発明においてガラス基板にプリントされる顔料としては、無機および有機顔料のいずれも特に制限なく使用可能である。

[0114] 前記無機顔料としては、例えば、酸化亜鉛、チタニア、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、合成スメクタイト、酸化マグネシウム、チタンブラック、カーボンブラック、酸化鉄、銅－クロム複合酸化物、銅－クロム－亜鉛複合酸化物、アイアン・オキサイド・イエロー、ニッケルニトロソイエロー、マダーレーキ、銅アゾメチンイエロー、アルカリブルー、弁柄、酸化クロム、チタンイエロー、コバルトブルー、セルリアンブルー、コ

バルトグリーン、ビリジアン、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、リトポン、黄鉛、モリブデートオレンジ、クロム酸亜鉛、硫酸カルシウム、鉛白、群青、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、エメラルドグリーン、紺青および金属粉などが挙げられる。

[0115] 前記有機顔料としては、例えば、モノアゾピグメント、キナクリドン、ジスアゾピグメント、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、フラバンスロンイエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスロンブルー、チオインジゴボルドー、ペリノンオレンジ、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド178、ペリレンマルーン、ジオキサジンバイオレット、イソインドリノンイエロー、キノフタロンイエロー、イソインドリノンイエローおよび朱などが挙げられる。

[0116] 本発明において使用される顔料の粒子径に特に制限はないが、通常、平均粒径で1 μm 以下であり、好ましくは約0.02~0.5 μm である。この範囲であると、顔料の分散性が良好で顔料凝集による外観不良を防ぎ、また顔料プリント部位の遮光性に優れる。なお、前記平均粒径は、光拡散法により測定した値である。

[0117] 顔料は、ガラス基板へのプリント性を向上させる為に、通常希釈用溶剤、レベリング剤、消泡材等の添加剤と混合した顔料組成物としてプリントする。また塗膜の強度を上げる為に、前記組成物には無機または有機バインダーを混合してもよい。

[0118] 前記希釈用溶剤としては、例えば、イソプロパノールおよびエタノール等の極性溶媒、並びにキシレンおよびトルエン等の非極性溶媒が挙げられる。

[0119] 前記レベリング剤としては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンおよびアクリル系共重合物が挙げられる。

[0120] 前記消泡材としては、例えば、シリコーン系消泡材が挙げられる。前記バインダーとしては、例えば、アルコキシシラン架橋物等の無機バインダー並びにアクリル樹脂およびエポキシ樹脂系化合物等の有機バインダーが挙げられる。

- [0121] 顔料がプリントされた部位の色の濃さ、または黒色顔料であれば遮光性は、顔料塗膜中の顔料の含有量以外に、塗膜の膜厚により調整することができる。
- [0122] そして、本発明の顔料プリントガラス板は好ましくは各種画像表示装置のカバーガラスとして利用されるが、カバーガラスとなるガラス基板への印刷方式は一般的にはスクリーン印刷であり、本発明でもこれが好ましく採用される。なお、本発明においてスピコート、フローコート、グラビアコート等のその他の印刷方法を採用してもよいことはもちろんである。
- [0123] 通常スクリーン印刷では、スクリーン印刷機に付属した位置合わせ治具に前記ガラス基板（好ましくは本発明の顔料プリント用ガラス板）を1枚ずつ装填して、顔料を塗っていく。例えば顔料をプリントした後に、ガラス基板を治具から取り外し、熱硬化インキであれば60～150℃程度の温度で加熱し、UV硬化インキであれば指定積算エネルギーの紫外線（UV）を照射して硬化させる。
- [0124] また、この操作を繰り返して顔料を塗り重ねることも可能であり、このように顔料の層を複数層積層することで、例えば、社名および製品名のロゴ、タッチパネル等のアイコン、各種センサー窓、画面周りの縁取り並びに裏面の押さえ印刷などを施すことができる。
- [0125] なお上述のとおり、顔料のプリントをした後にガラス基板を切断加工してもよく、この場合には、大面積のガラス基板に一度にスクリーン印刷を実施し、そして切断することで多数のカバーガラスなどの最終製品を製造することができる。
- [0126] さらに、上述の通り、顔料をプリントする前後のガラス基板に対して、研磨、エッチングまたはアンチグレア処理などを施すことができる。これらの他、アンチフィンガープリント処理またはブルーライトカットなどの波長選択吸収コーティングを施してもよい。これらの各種処理は、好ましくは顔料プリントガラス板の顔料印刷面の反対面に行われ、また、顔料をプリントする前後のいずれの段階で行ってもよい。

[0127] <顔料プリントガラス板の用途>

本発明の顔料プリントガラス板は、上述の通り顔料の剥離が抑制されており安価に製造可能であり、またガラス基板が化学強化処理を施されている場合には強度にも優れるので、例えば各種画像表示装置のカバーガラスとして好適である。

[0128] 前記画像表示装置としては、例えば、タブレットPC、ノートPC、スマートフォンおよび電子書籍リーダー等の携帯情報機器、カメラ、ゲーム機および携帯音楽プレーヤー等の電子機器、液晶テレビ、PCモニタ並びに自動車インパネなどが挙げられる。

[0129] これらの画像表示装置においてカバーガラスとして用いられる本発明の顔料プリントガラス板は、通常、その顔料プリント面が画像表示装置において内側を向くように組み込まれる。このため前記ガラス板における顔料は外気からは実質的に遮断されているので、大気中の水蒸気に由来するヤケは実質的に発生しないものと考えられる。

[0130] しかしながら顔料はそのプリントの際に、上述の通り通常希釈用溶剤などと混合されて使用されている。そのためこの溶剤中にガラス板中のナトリウム等が溶出して、これにより顔料が変質し、顔料とガラス板との密着性が低下し、そして顔料が剥離するものと考えられる。

[0131] 従来カバーガラスにおいてヤケは着目されていなかったものであるが、今般本発明者らは、これにおいてもヤケの現象が起き、そしてこれが顔料の剥離の原因となっているものと考え、これを有効に防止でき、しかも化学強化処理による強度の向上と製造コストも並立させた顔料プリント用ガラス板および顔料プリントガラス板を提供したものである。

実施例

[0132] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0133] 〔評価方法〕

以下の実施例および比較例において、各種特性は以下の方法で評価した。

[0134] (1) 比重

比重はアルキメデス法で測定した。

[0135] (2) 熱膨張係数

熱膨張係数はTMA（熱機械分析）により、50～350℃の平均線熱膨張係数として求めた。

[0136] (3) ガラス転移温度（ T_g ）

ガラス転移温度はTMAにより測定した。

[0137] (4) 歪点

歪点はファイバーエロンゲーション法により測定した。

[0138] (5) 高温粘性

粘度が $10^2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ （ $\log \eta = 2$ ）となる温度（ T_2 ）、および粘度が $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ （ $\log \eta = 4$ ）となる温度（ T_4 ）は、回転式粘度計を用いて測定した。

[0139] (6) 失透温度（ T_L ）

失透温度は、ガラス試料を乳鉢で2mm程度のガラス粒に粉碎し、このガラス粒を白金ボートに並べて置き、温度傾斜炉中において5℃刻みで24時間熱処理した。結晶が析出しているガラス粒の温度の最高値を失透温度とした。

[0140] (7) 表面圧縮応力（CS）および圧縮応力層深さ（DOL）

表面圧縮応力および圧縮応力層深さは、折原製作所社製表面応力計FSM-6000にて測定した。これらの測定に必要な光弾性定数は円板圧縮法（「円板圧縮法による化学強化用ガラスの光弾性定数の測定」、横田良助、窯業協会誌、87 [10]、1979年、p. 519-522）により測定し、屈折率は分光計を用い、最小偏角法により測定した。

[0141] [実施例1、比較例1および比較例2]

下記表2に酸化物基準の質量百分率表示で示した組成のガラス板をフロート窯で作製した。珪砂、ソーダ灰、ドロマイト、長石および芒硝をガラス原料として用い、得られるガラスの組成が表2に示されるものとなるように窯

に仕込み、天然ガス燃焼で熔解し、フロートバスで厚さ約 0.7 mm のガラスリボンに成形し、実施例 1、比較例 1 および比較例 2 のガラス板を得た。

[0142] なお、表 2 の組成は各々のガラス板を 100 μm 研磨して測定した蛍光 X 線による分析値である。実施例 1 および比較例 1 のガラス板については、ガラス板の比重、熱膨張係数、 T_g 、歪点、高温粘性 (T_2 および T_4)、失透温度 (T_L)、光弾性定数および屈折率を測定した。結果を表 2 に併せて示す。

[0143] さらに実施例 1 および比較例 1 のガラス板に化学強化処理を施した。当該処理では、実験試薬の硝酸カリウム塩を使用し、420℃の温度で150分間浸漬処理した。処理後のガラス板のCSおよびDOLの測定結果を表 2 に示す。

[0144] [表2]

表 2

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
(質量%)	SiO ₂	68.4	72.0	72.2
	Al ₂ O ₃	4.95	1.86	1.35
	CaO	7.25	7.82	7.82
	MgO	4.10	4.69	4.49
	Na ₂ O	14.6	13.0	13.8
	K ₂ O	0.20	0.31	0.06
	TiO ₂	0.13	0.07	0.02
	Fe ₂ O ₃	0.116	0.104	0.010
	SO ₃	0.26	0.19	0.32
	Total	100.01	100.04	100.07
	RO	11.35	12.51	12.31
CaO/MgO		1.77	1.67	1.74
比重		2.502	2.495	—
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		91	88	—
ガラス転移温度 (°C)		552	553	—
歪点 (°C)		512	511	—
T ₂ (°C)		1473	1471	—
T ₄ (°C)		1042	1039	—
T _L (°C)		1025	1020	—
光弾性定数 (nmcm/MPa)		27.1	27.1	—
屈折率		1.518	1.518	—
CS (MPa)		799	698	—
DOL (μm)		8.9	7.4	—

* ROはアルカリ土類金属の合計値である。以下同じ。

[0145] 比較例 1 は通常のソーダライムガラス、比較例 2 は高透過ソーダライムガラスである。表 2 に示すように、実施例 1 のガラス板は比較例 1 の通常のソーダライムガラスのガラス板とほぼ同じ物性を有していることがわかった。

[0146] さらに、実施例 1 の化学強化したガラス板は、比較例 1 の通常のソーダライムガラスのガラス板に同じ化学強化処理をして得られる化学強化ガラス板よりも、DOL が 1.5 μm 深く、CS が約 100 MPa 向上していることが分かった。

[0147] なお、ここでは化学強化処理に高純度の硝酸カリウム塩を使用している。一方、工業的なガラス板の生産では同じ硝酸カリウム塩を繰り返し使用しているため、イオン交換によりガラスから出てきた Na 成分が 0.5 ~ 1.0 質量% くらい混入している。

[0148] Na が混入した硝酸カリウム塩を使用して化学強化すると、高純度の硝酸カリウム塩で化学強化した場合に比べて CS の値は低下する。表 2 の CS の値は、同じ温度と時間の化学強化処理を工業的に施して得られる値と比べて約 100 MPa 高い値となっている。

[0149] [顔料の密着性試験 1]

上記表 2 に記載のガラス板に顔料をスクリーン印刷法によりプリントし、ガラスに対する顔料の密着性評価を行った。顔料のガラスへのプリント手順、および密着性の評価方法を以下に示す。

[0150] <試験用ガラス基板の準備>

上記表 2 の実施例 1、比較例 1 および 2 のガラス基板について、上記の化学強化処理を行っていないものを行ったものを用意し、これらを 60℃ に温度調整したアルカリ洗浄液（横浜油脂工業株式会社製：セミクリーン KG）に 10 分間浸漬した。

[0151] ガラス基板を取り出し、イオン交換水にてリンス処理を行い、イオン交換水が入った超音波洗浄機で 10 分間洗浄処理を行った。その後、ドライエアーにて水分除去を行い、試験用ガラス基板を作成した。

[0152] <顔料組成物の調製>

GLS-HF（黒）98質量%、GLSガラス用補強剤1質量%、およびZ-705溶剤1質量%（全て帝国インキ製造株式会社製）を混合・攪拌し、プリント用の顔料組成物を調製した。

[0153] <印刷（密着性試験用顔料プリントガラス板の作製）>

上記プリント用の顔料組成物を用いて、スクリーン印刷機（#300メッシュ）により上記で作製した試験用ガラス基板上に印刷を行った。印刷後、前記試験用ガラス基板をクリーンオーブンに投入し、10分間130℃で顔料組成物の加熱硬化を行い、密着性試験用顔料プリントガラス板を作製した。

[0154] <密着性試験>

前記で作製した密着性試験用顔料プリントガラス板を、チャンバー内雰囲気（55℃/95%RH）に調整した恒温恒湿試験器内に72時間投入した。前記ガラス板を取り出し、顔料プリント膜の外観変化の有無をマイクロ스코ープにて確認した。

[0155] その後、顔料プリントの試験用ガラス基板に対する密着性をJIS-K5600-5-6 [1mm幅で10×10、セロハンテープ剥離（クロスカット法）]（1999年）にて評価した。

[0156] 密着性評価についてはマス目の剥離数（剥離無では0/100と記載）と共に、マイクロ스코ープで密着性試験部の外観、およびカッターによる切り線部の剥離幅をマイクロ스코ープにより評価した（密着性試験前の、切り線のみを入れた時の線幅は45～50μmであった）。

[0157] <未強化ガラス板の密着性試験の結果>

未強化の密着性試験用顔料プリントガラス板についての結果を下記表3および図1に示す。表3および図1に示すように、実施例1のガラス板は比較例1と比較し、切り線を起点とした切り線内側（マス目内）の顔料の剥離が少ない結果となった。比較例2に関しては、マス目部分の欠損が多く認められた。

[0158]

[表3]

表 3	実施例 1		比較例 1		比較例 2	
	膜外観変化 (マイクロスコープ 100倍)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	
	クロスカット膜剥離 (マイクロスコープ 25倍)	4/100	12/100	24/100		
	クロスカット線幅 (μm) (マイクロスコープ 100倍)	109	122	149		

[0159] <強化ガラス板の密着性試験の結果>

化学強化した密着性試験用顔料プリントガラス板についての結果を下記表 4 および図 2 に示す。表 4 および図 2 に示すように、実施例 1 のガラス板は比較例 1 および 2 と比較し、切り線近傍の顔料剥離は若干認められるものの全体として非常に少なく、一方比較例 1 および 2 では切り線部分を起点としたマス目内の顔料剥離が多く認められた。

[0160]

[表4]

表 4	実施例 1	比較例 1	比較例 2
	膜外観変化 (マイクロスコープ 100倍)	変化なし	変化なし
クロスカット膜剥離 (マイクロスコープ 25倍)	0/100	14/100	8/100
クロスカット線幅 (μm) (マイクロスコープ 100倍)	124	149	148

[0161] <H a z e 試験>

実施例 1 と比較例 1 のガラス板を 5 0 m m × 5 0 m m に切断し、各々 6 枚を用意した。そのうち各 3 枚を硝酸カリウムの熔融塩に温度 4 2 0 °C で 1 5 0 分間浸漬して化学強化し、残りの各 3 枚は未化学強化とした。

[0162] これらのガラス試料を洗浄後、温度 6 0 °C、湿度 9 5 % の恒温恒湿槽に入れ高温高湿環境に曝露し、ガラス表面にヤケを発生させた。定期的にガラス試料を取り出し、ヘイズメーター（スガ試験機株式会社製 H a z e C o m p u t e r H Z - 2 ）でガラス試料に発生したヘイズを測定した。なお、曝露試験開始後は、ガラス試料を洗浄せずにヘイズを測定した。

[0163] 測定結果を下記表 5 および図 3 に示す。ここで示されているヘイズの値は、3 枚のガラス試料の平均値である。表 5 および図 3 に示すように、未化学強化または化学強化したガラス同士を比較すると、実施例 1 のガラス板は比較例 1 のガラス板よりもヘイズが低く、ヤケ難いガラスであることが分かった。

[0164]

[表5]

表 5

例番号	曝露時間 (hr)		0	22	48	94	164	237	356	426
	強化有無	HAZE [%]	HAZE [%]	HAZE [%]	HAZE [%]	HAZE [%]	HAZE [%]	HAZE [%]	HAZE [%]	HAZE [%]
実施例 1	有	0.2	0.2	0.2	0.3	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8
	無	0.2	0.2	0.2	0.5	1.2	2.0	3.5	4.9	4.9
比較例 1	有	0.2	0.2	0.2	0.5	1.2	1.5	2.8	3.5	3.5
	無	0.2	0.2	0.2	0.5	1.2	3.1	9.2	13.1	13.1

[0165] 表5および図3に示すように、化学強化の前後で比較すると、いずれのガラス板も化学強化したガラス板でヘイズが低くなっており、イオン交換処理によりガラスがヤケ難くなっていることが分かった。

[0166] 以上の各試験の結果と、実施例1のガラス板の Al_2O_3 量は4.95%であり、比較例1および2のガラス板に比べて高いことから、この Al_2O_3 量の相違により、実施例1のガラス板は化学強化処理で形成される圧縮応力層により表面圧縮応力が大きく向上し、かつ、ヤケ難くなり、プリントした顔料が剥離しにくくなっていることが分かった。

[0167] [実施例2～10、比較例3および比較例4]

下記表6および7の組成のガラスをるつぼ熔解で作製した。硅砂、ソーダ灰、ドロマイト、長石、芒硝、その他の酸化物、炭酸塩、水酸化物等、一般に使用されているガラス原料を適宜選択し、前記の組成のガラスとして500gとなるように秤量した。秤量した原料を混合し、白金製るつぼに入れ、1480～1500℃の抵抗加熱式電気炉に投入し、3時間熔融し、脱泡、均質化した。

[0168] 得られた熔融ガラスを型材に流し込み、 $T_g + 50^\circ C$ の温度で1時間保持した後、 $0.5^\circ C/\text{分}$ の速度で室温まで冷却し、ガラスブロックを得た。このガラスブロックを切断、研削し、最後に両面を鏡面に加工して、サイズが50mm×50mm、厚みが約3mmである板状ガラスを得た。

[0169] なお表6および7の組成は、蛍光X線法で組成分析した結果である。表6および7の比重、熱膨張係数、ガラス転移温度、高温粘性、屈折率および光弾性定数は、ガラス組成からの回帰計算により求めた値である。

[0170] さらに、表6および7に記載のガラス板を、実験試薬の硝酸カリウム塩を使用し、420℃の温度で150分間浸漬処理することで化学強化処理した。処理後のガラス板のCSおよびDOLの測定結果を表6および7に併せて示す。

[0171] 実施例のガラス板は全てCSが800MPaを超えており、多くのものが900MPaを超えており、比較例のものよりCSが100MPa以上大き

く、さらにDOLも大きい。

[0172] また、前記の化学強化処理前の表6および7に記載のガラス板を研磨し、そしてそのガラス板を温度60℃、湿度95%の恒温恒湿槽に入れ240時間高温高湿環境に曝露し、その研磨面にヤケを発生させた。表6および7にヤケを発生させた後のヘイズの値を示す。

[0173] [表6]

表6

		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例3	比較例4
(質量%)	SiO ₂	68.1	69.1	69.5	69.4	71.9	73.4
	Al ₂ O ₃	5.08	4.60	4.61	4.80	1.81	0.69
	CaO	7.00	3.73	2.23	1.19	8.10	8.24
	MgO	4.18	7.11	8.15	9.11	4.54	4.64
	Na ₂ O	15.1	14.9	15.0	15.0	13.0	12.6
	K ₂ O	0.15	0.12	0.12	0.12	0.31	0.15
	SO ₃	0.31	0.28	0.25	0.23	0.27	0.27
	Fe ₂ O ₃	0.094	0.090	0.091	0.093	0.097	0.015
	TiO ₂	0.04	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04
	Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	RO	11.2	10.8	10.4	10.3	12.6	12.9
CaO/MgO		1.67	0.52	0.27	0.13	1.78	1.78
比重		2.500	2.471	2.458	2.452	2.486	2.478
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		92.9	88.9	87.7	86.6	88.1	86.7
T _g (°C)		557	562	561	565	554	552
T ₂ (°C)		1457	1478	1488	1494	1457	1459
T ₄ (°C)		1043	1062	1072	1078	1043	1043
高温高湿曝露後のヘイズ (%)		2.0	2.3	1.0	1.5	13.3	52.3
CS (MPa)		870	900	912	929	755	711
DOL (μm)		8.4	9.7	10.7	11.3	5.8	5.6
屈折率		1.518	1.512	1.510	1.508	1.518	1.513
光弾性定数 (nmcm/MPa)		27.1	27.3	27.5	27.7	27.1	27.0

[0174]

[表7]

表 7

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
(質量%)	SiO ₂	66.5	66.9	67.9	63.6	64.9
	Al ₂ O ₃	5.54	6.79	5.82	7.71	5.96
	CaO	1.02	2.01	1.01	2.23	3.20
	MgO	7.25	7.84	8.78	5.85	5.31
	SrO	0.020	0.020	0.020	0.230	2.380
	ZrO ₂	2.72	<0.01	<0.01	1.94	0.98
	Na ₂ O	16.6	16.2	16.2	16.0	13.0
	K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	2.18	3.93
	SO ₃	0.25	0.28	0.23	0.31	0.29
	Fe ₂ O ₃	0.031	0.015	0.016	0.020	0.018
	TiO ₂	0.020	0.010	0.010	0.020	0.010
	Total	100.0	100.1	100.0	100.1	100.0
	RO	8.3	9.9	9.8	8.3	10.9
CaO/MgO		0.14	0.26	0.12	0.38	0.60
比重		2.500	2.474	2.460	2.517	2.526
熱膨張係数 (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		91.3	90.7	90.2	99.3	100.8
T _g (°C)		572	567	562	564	544
T ₂ (°C)		1493	1485	1483	1483	1482
T ₄ (°C)		1090	1069	1069	1077	1069
高温高温曝露後のヘイズ (%)		0.8	1.0	0.5	0.3	0.6
CS (MPa)		967	959	929	940	826
DOL (μm)		14.2	12.4	13.2	15.7	13.6
屈折率		1.517	1.510	1.508	1.518	1.517
光弾性定数 (nmcm/MPa)		27.9	27.4	27.6	27.4	27.1

[0175] 表 6 および表 7 に示すように、実施例のガラス板は、ヘイズが 0.3～2.3% でヤケ難いことが分かった。一方比較例のガラス板はヘイズが 10% 以上であり、ヤケ易いことが分かった。

[0176] [顔料の密着性試験 2]

上記表 6 に記載のガラス板に顔料をスクリーン印刷法によりプリントし、ガラス板に対する顔料の密着性試験を行った。顔料のガラス板へのプリント手順、および密着性試験方法については上記表 2 のサンプル試験内容と同じとした。

[0177] なお、密着性試験は、以下の操作でガラス板にヤケを発生させる操作を行

う前と後で行った。すなわち、前記ガラス板を温度 60℃、湿度 95%の恒温恒湿槽に入れ 240 時間高温高湿環境に曝露してヤケを発生させた。

[0178] 以上の試験結果を下記表 8（ヤケ無し）および 9（ヤケ有り）並びに図 4（ヤケ無し）および 5（ヤケ有り）に示す。

[0179]

[表8]

表 8	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4
	膜外観変化 (マイクログラフ 100倍)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	クロスハット膜剥離 (マイクログラフ 25倍)	0/100	0/100	0/100	1/100	2/100
	クロスハット線幅 (μm) (マイクログラフ 100倍)	86	86	82	99	103

[0180]

[表9]

表 9

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 3	比較例 4
膜外観変化 (マイクロスコープ 100倍)	光点殆どなし	光点殆どなし	光点殆どなし	光点殆どなし	光点多発	光点多発 (遮光性×)
クロスハット膜剥離 (マイクロスコープ 25倍)	0/100	5/100	0/100	0/100	0/100	0/100
クロスハット線幅 (μm) (マイクロスコープ 100倍)	95	77	60	52	93	90

[0181] 表 8 および図 4 に示すように、 Al_2O_3 の少ない比較例 3 および 4 のサンプル（ヤケ無し）はマス目に剥離が認められた。また、表 8 および 9 並びに図 4 および 5 に示すように、その他のサンプル〔実施例 3（ヤケ有り）を除く〕についてはマス目の剥離は認められなかった。

[0182] 一方切り線近傍の剥離については、 Al_2O_3 の少ないガラス板ほど剥離が大きく（切り線幅が太く）なる傾向が認められ、実施例 5 では殆ど剥離が認められない結果となった。また、実施例 3、4、5 を比較すると CaO/MgO 比が小さくなるほど線幅の広がりや抑えられる傾向にあることが認められた。

[0183] 実施例 1、比較例 1 および比較例 2 の結果と合わせると、これらのガラスに化学強化処理を施した場合は、顔料との密着性が更に強固になると考えられる。

[0184] また、ヤケを発生させた比較例 3 および 4 のサンプルは塗膜内に抜け（光点）が多く認められる結果となった。特に比較例 4 については顔料プリント部が透けて見える程の劣化が認められた。

[0185] [顔料の密着性試験 3]

上記表 7 に記載のガラス板にスクリーン印刷法により顔料をプリントし、ガラス板に対する顔料の密着性試験を行った。顔料のガラス板へのプリント手順、および密着性試験方法については上記表 2 のサンプル試験内容と同じとした。なお、本密着性試験では、ヤケを発生させての試験は行わなかった。

[0186] 以上の試験結果を下記表 10 に示す。

[表10]

表 10

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
膜外観変化 (マイクロスコープ 100倍)	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
クロスカット膜剥離 (マイクロスコープ 25倍)	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100
クロスカット線幅 (μm) (マイクロスコープ 100倍)	60	74	74	80	82

[0187] 表 10 に示すように、いずれの実施例も良好な結果となったが、CaO／

MgOの値が低いものが、切り線の幅がより小さくなる傾向を示した。

[0188] [実施例11～14]

実施例2～10の場合と同様の方法で、下記表11に記載の組成のガラス板を作製し、実験試薬の硝酸カリウム塩を使用し、420℃の温度で150分間浸漬処理することで化学強化処理を施した。表11の値は原料調合での目標組成である。

[0189] 表11の屈折率および光弾性定数は、ガラス組成からの回帰計算により求めた値である。作製したガラスの組成を蛍光X線法で分析した結果を表12に示す。表12のTiO₂は原料に含まれていた不純物であり、意図的に加えたものではない。化学強化処理された実施例11～14のガラス板のCSおよびDOLを表11に併せて示す。

[0190] [表11]

表11

質量%	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
SiO ₂	72.1	71.3	70.6	70.2
Al ₂ O ₃	2	2.3	3	2.9
MgO	7.5	6.7	9.1	9.2
CaO	3	4.3	0.6	0.6
Na ₂ O	15	13.6	16.3	15.2
K ₂ O	0	1.4	0	1.5
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01	0.01
SO ₃	0.36	0.36	0.36	0.36
CaO/MgO	0.40	0.64	0.07	0.07
CS (MPa)	785	803	820	818
DOL (μm)	13.3	11.5	16.6	18.1
屈折率	1.507	1.509	1.505	1.506
光弾性定数 nmcm/MPa	27.5	27.3	27.6	27.5

[0191]

[表12]

表 1 2

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
(質量%)	SiO ₂	72.3	71.5	70.8	70.4
	Al ₂ O ₃	1.90	2.18	2.92	2.77
	MgO	7.42	6.67	9.06	9.18
	CaO	3.02	4.28	0.60	0.54
	Na ₂ O	15.1	13.7	16.3	15.3
	K ₂ O	<0.01	1.42	<0.01	1.51
	TiO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01
	Fe ₂ O ₃	0.014	0.015	0.013	0.013
	SO ₃	0.24	0.19	0.26	0.26
	Total	100.0	100.0	100.0	100.0
CaO/MgO		0.41	0.64	0.07	0.06

[0192] 表 1 2 に記載の実施例 1 1 ～ 1 4 および表 6 に記載の実施例 2、比較例 3 のガラス板を前述の条件で化学強化し、強化後のガラス板を温度 6 0℃、湿度 9 5 %の恒温恒湿槽に入れ 2 4 0 時間高温高湿環境に曝露し、その研磨面にヤケを発生させた。下記表 1 3 にヤケを発生させた後のそれぞれのガラス板のヘイズの値を示す。

[0193]

[表13]

表 1 3

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 2	比較例 3
高温高湿曝露後のヘイズ(%)	2.9	2.8	0.7	0.7	1.1	3.6

[0194] 表 1 3 に示すように、実施例のガラス板は、ヘイズが 0. 7 ～ 2. 9 % でヤケ難いことがわかった。一方、比較例のガラス板は化学強化によるイオン

交換の効果でヘイズが3.6%に低下していたが、ヤケ易いことが分かった。
。

[0195] [顔料の密着性試験4]

上記、実施例11～14および実施例2、比較例3の化学強化したガラス板に顔料をスクリーン印刷法によりプリントし、ガラス板に対する顔料の密着性試験を行った。顔料のガラス板へのプリント手順、および密着性試験方法については上記表2のサンプル試験内容と同じとした。なお、本密着性試験では、ヤケを発生させての試験は行わなかった。

[0196] 以上の試験結果を下記表14に示す。

[表14]

表 1 4

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例2	比較例3
膜外観変化 (マイクロスコープ100倍)	光点殆どなし	光点殆どなし	光点殆どなし	光点殆どなし	光点殆どなし	光点殆どなし
クロスハット膜剥離 (マイクロスコープ25倍)	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	9/100
クロスハット線幅 (μm) (マイクロスコープ100倍)	84.0	83.7	79.7	74.7	91.5	108.8

[0197] 表 1 4 に示すように、比較例 3 のガラス板は、化学強化後の試験で多くのマス目で剥離が発生したが、実施例 2 および実施例 1 1 ~ 1 4 のガラスでは

剥離が発生しなかった。また、切り線の幅も実施例のガラス板では比較例のガラス板よりも小さくなっていた。

[0198] 以上の結果より、ガラス組成のCaO/MgO比が低下すること、あるいはAl₂O₃量が増加することで、化学強化後にプリントした顔料が剥離しにくくなっていることが分かった。

[0199] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、2014年7月7日付けで出願された日本特許出願（特願2014-140052）および2015年5月11日付けで出願された日本特許出願（特願2015-096288）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0200] 本発明の顔料プリントガラス板は、上述の通り顔料の剥離が抑制されており安価に製造可能であり、またガラス基板が化学強化処理を施されている場合には強度にも優れるので、例えば、タブレットPC、ノートPC、スマートフォンおよび電子書籍リーダー等の携帯情報機器、カメラ、ゲーム機および携帯音楽プレーヤー等の電子機器、液晶テレビ、PCモニタ並びに自動車インパネなどの各種画像表示装置のカバーガラスとして好適である。

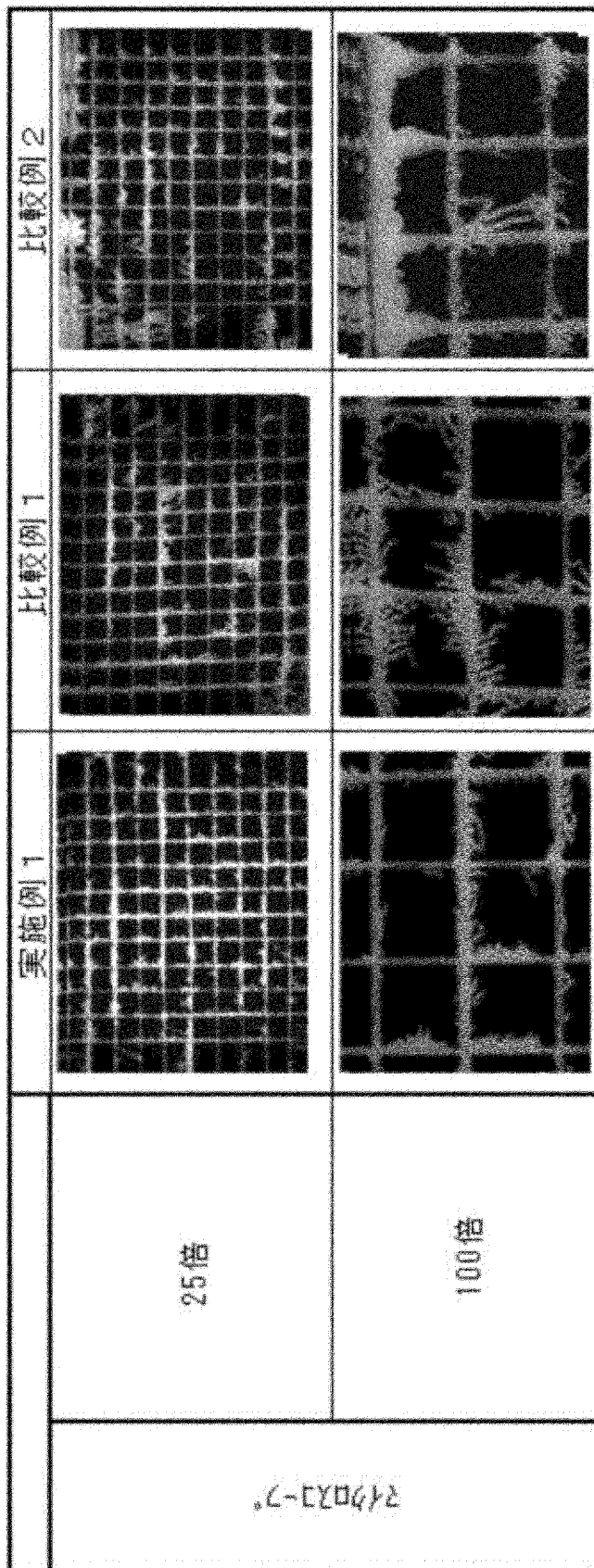
請求の範囲

- [請求項1] 酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を2～12%、 MgO を2～11%、 CaO を0～10%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～8%、 ZrO_2 を0～4%含有する顔料プリント用ガラス板。
- [請求項2] 前記顔料プリント用ガラス板における Al_2O_3 の含有量が3～12%である、請求項1に記載の顔料プリント用ガラス板。
- [請求項3] 前記顔料プリント用ガラス板における CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0.05～2.2である、請求項1または2に記載の顔料プリント用ガラス板。
- [請求項4] 前記顔料プリント用ガラス板における Al_2O_3 の含有量が2～3.6%であり、 CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0～0.75である、請求項1に記載の顔料プリント用ガラス板。
- [請求項5] 酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を1.5～12%、 MgO を6～12%、 CaO を0～4.5%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～8%、 ZrO_2 を0～4%含有する顔料プリント用ガラス板。
- [請求項6] 前記顔料プリント用ガラス板における Al_2O_3 の含有量が1.5～3%であり、 CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0～0.67である、請求項5に記載の顔料プリント用ガラス板。
- [請求項7] 化学強化処理が施された、請求項1～6のいずれか一項に記載の顔料プリント用ガラス板。
- [請求項8] フロート法によって成形された、請求項の1～7いずれか一項に記載の顔料プリント用ガラス板。
- [請求項9] 酸化物基準の質量百分率表示で Al_2O_3 を2～12%含むガラス基板の少なくとも片面に顔料がプリントされてなる、顔料プリントガラス板。

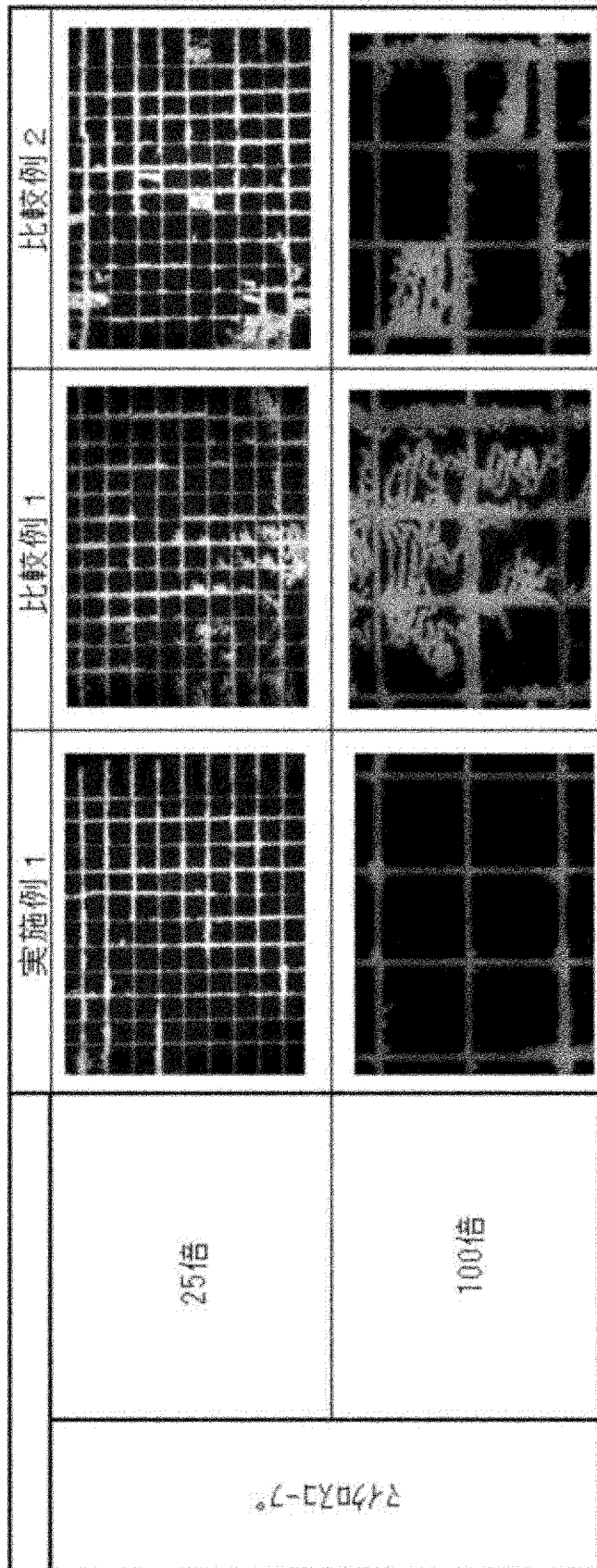
- [請求項10] 酸化物基準の質量百分率表示で Al_2O_3 を3～12%含むガラス基板の少なくとも片面に顔料がプリントされてなる、顔料プリントガラス板。
- [請求項11] 前記ガラス基板がさらに、酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 MgO を2～11%、 CaO を0～10%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～8%、 ZrO_2 を0～4%含有する、請求項9または10に記載の顔料プリントガラス板。
- [請求項12] 前記ガラス基板における Al_2O_3 の含有量が3～12%であり、 CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0.05～2.2である、請求項9～11のいずれか一項に記載の顔料プリントガラス板。
- [請求項13] 前記ガラス基板における Al_2O_3 の含有量が2～3.6%であり、 CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0～0.75である、請求項9または11に記載の顔料プリントガラス板。
- [請求項14] 酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60～75%、 Al_2O_3 を1.5～12%、 MgO を6～12%、 CaO を0～4.5%、 SrO を0～3%、 BaO を0～3%、 Na_2O を10～18%、 K_2O を0～8%、 ZrO_2 を0～4%含有するガラス基板の少なくとも片面に顔料がプリントされてなる、顔料プリントガラス板。
- [請求項15] 前記ガラス基板における Al_2O_3 の含有量が1.5～3%であり、 CaO と MgO との質量割合(CaO/MgO)が、0～0.67である、請求項14に記載の顔料プリントガラス板。
- [請求項16] 前記ガラス基板が化学強化処理を施されている、請求項9～15のいずれか一項に記載の顔料プリントガラス板。
- [請求項17] 請求項1～8のいずれか一項に記載の顔料プリント用ガラス板を準備する工程と、該顔料プリント用ガラス板の少なくとも片面に顔料をプリントする工程とを含む、顔料プリントガラス板の製造方法。

[請求項18] 請求項9～16のいずれか一項に記載の顔料プリントガラス板を含む画像表示装置。

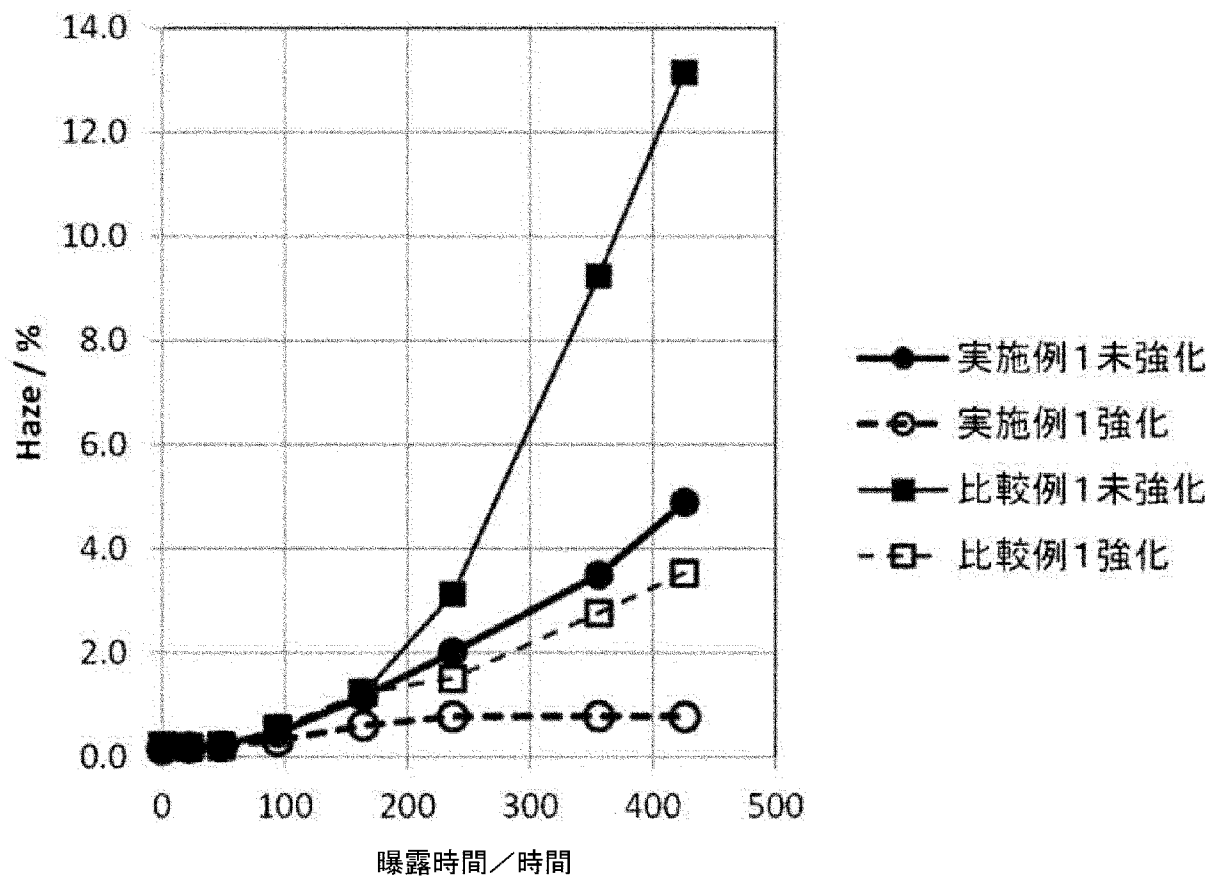
[図1]



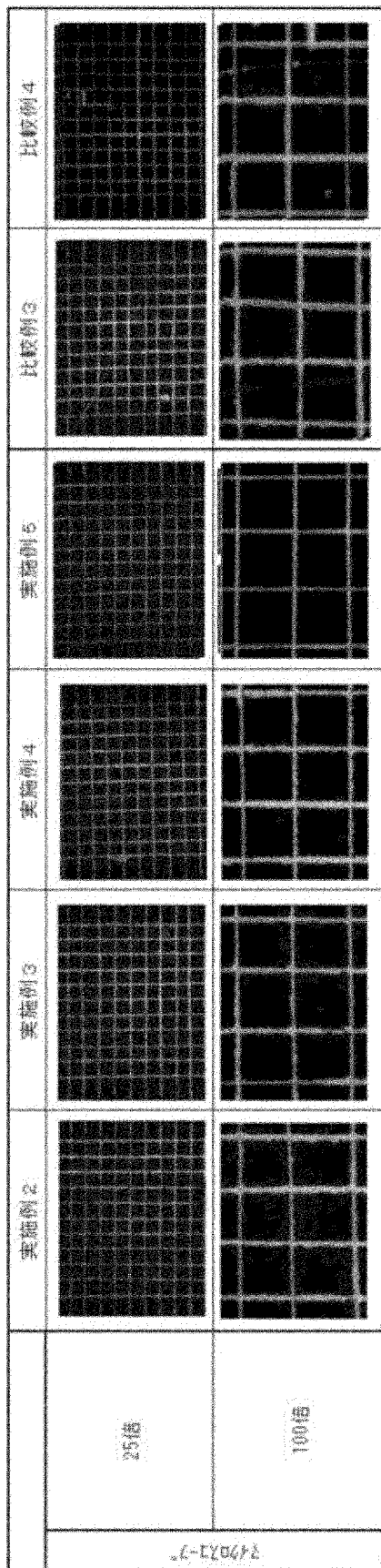
[図2]



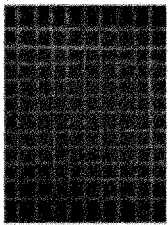
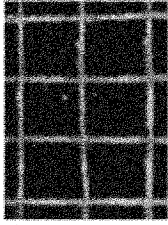
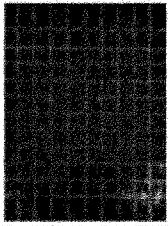
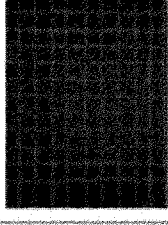
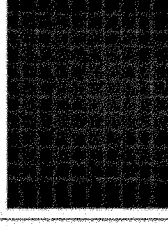
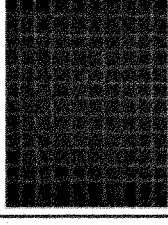
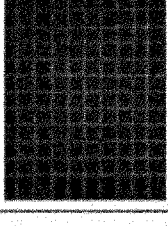
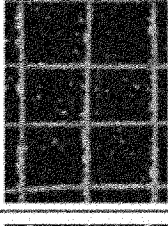
[図3]



[図4]



[図5]

25倍		100倍		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		比較例 3		比較例 4	
															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, G09F9/00(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)

C03C3/085, C03C3/087, C03C21/00, G09F9/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/146438 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), claims 1, 5, 10; paragraphs [0037], [0092], [0094]; fig. 3 & US 2015/0072129 A1 & CN 104203859 A & KR 10-2014-0138793 A	1-18
X	WO 2012/026290 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims 1, 5 to 9, 11; paragraph [0001] & TW 201215578 A	1-18
X	WO 2012/057232 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 03 May 2012 (03.05.2012), claims; paragraph [0001]; tables 2, 3 & US 2013/0203584 A1 & EP 2634150 A1 & CN 103189324 A & AR 83739 A	1-6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
12 August 2015 (12.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069211

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-507538 A (Pilkington, PLC), 12 March 2002 (12.03.2002), claim 1; paragraph [0020]; table 1 & US 6518211 B1 & GB 2335423 A & WO 1999/048824 A1 & EP 1064232 A & DE 69900721 T & AU 2947999 A	1-8
X	JP 03-093643 A (PPG Industries, Inc.), 18 April 1991 (18.04.1991), claim 1; page 2, lower right column, lines 15 to 20; tables I, II & US 5071796 A & EP 413254 A1 & DE 69017791 T2 & CA 2023115 A & KR 10-1993-0001967 B	1-8
X	WO 2011/068225 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), claim 2; paragraphs [0001], [0026]; table 1 & US 2012/0238435 A1 & EP 2508493 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-8
X	WO 2011/049146 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), claims 1, 11; paragraphs [0007], [0032]; tables 1 to 6 & WO 2011/049146 A1 & EP 2492247 A1 & TW 201121914 A	1-6, 8
X	JP 2003-160354 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 03 June 2003 (03.06.2003), claims 1, 11; paragraph [0001]; table 5 (Family: none)	1-6, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C3/085(2006.01)i, C03C3/087(2006.01)i, C03C21/00(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C3/085, C03C3/087, C03C21/00, G09F9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/146438 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 10. 03, 請求項 1, 5, 10, [0037], [0092], [0094], 図 3 & US 2015/0072129 A1 & CN 104203859 A & KR 10-2014-0138793 A	1-18
X	WO 2012/026290 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 03. 01, 請求項 1, 5-9, 11, [0001], & TW 201215578 A	1-18

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

4 T

3 4 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/057232 A1 (旭硝子株式会社) 2012. 05. 03, 特許請求の範囲, [0001], 表 2, 表 3 & US 2013/0203584 A1 & EP 2634150 A1 & CN 103189324 A & AR 83739 A	1-6, 8
X	JP 2002-507538 A (ヒルキントン パブリック リミテッド カンパニー) 2002. 03. 12, 請求項 1, 【0020】, 表 1 & US 6518211 B1 & GB 2335423 A & WO 1999/048824 A1 & EP 1064232 A & DE 69900721 T & AU 2947999 A	1-8
X	JP 03-093643 A (ピーピージー インダストリーズ, インコーポレーテッド) 1991. 04. 18, 請求項 1, 第 2 頁右下欄第 15~20 行, 表 I, II & US 5071796 A & EP 413254 A1 & DE 69017791 T2 & CA 2023115 A & KR 10-1993-0001967 B	1-8
X	WO 2011/068225 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 06. 09, 請求項 2, [0001], [0026], 表 1 & US 2012/0238435 A1 & EP 2508493 A1 & CN 102639457 A & KR 10-2012-0104972 A	1-8
X	WO 2011/049146 A1 (旭硝子株式会社) 2011. 04. 28, 請求項 1, 11, [0007], [0032], 表 1-6 & WO 2011/049146 A1 & EP 2492247 A1 & TW 201121914 A	1-6, 8
X	JP 2003-160354 A (日本板硝子株式会社) 2003. 06. 03, 請求項 1, 11, 【0001】, 表 5 (ファミリーなし)	1-6, 8