(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3883136号
(P3883136)
(45)発行日　平成19年2月21日(2007.2.21)　(24)登録日　平成18年11月24日(2006.11.24)

(51)Int.Cl.　F I
B32B 17/10 (2006.01)　B32B 17/10

請求項の数 16 (全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-517477
(86)(22)出願日　平成6年12月19日(1994.12.19)
(65)公表番号　特表平9-506836
(43)公表日　平成9年7月8日(1997.7.8)
(86)国際出願番号　PCT/US1994/014306
(87)国際公開番号　WO1995/017266
(87)国際公開日　平成7年6月29日(1995.6.29)
審査請求日　平成13年7月24日(2001.7.24)
審判番号　不服2003-19976(P2003-19976/J1)
審判請求日　平成15年10月10日(2003.10.10)
(31)優先権主張番号　08/170,532
(32)優先日　平成5年12月20日(1993.12.20)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　592135100
リビー－オーウェンズ－フォード・カンパニー
ＬＩＢＢＥＹ－ＯＷＥＮＳ－ＦＯＲＤ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国オハイオ州４３６９７－０７９９・トリド・マジソンアベニュー　８１１
(74)代理人　100089266
弁理士　大島　陽一
(72)発明者　マッカーディー、リチャード・ジェイ
アメリカ合衆国オハイオ州４３６０６・トリド・バリントンドライブ　２４５６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ガラス表面保護方法及び表面を保護されたガラスシートを有する物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

積み重ねられた状態におかれた、酸化金属被覆をなされたガラスシートを保護するための方法であって、

ａ）酸化金属被覆をなされた第１ガラスシートの主要面に挟み込み材料を塗布する過程と、

ｂ）酸化金属被覆をなされた第２ガラスシートの主要面を、前記第１ガラスシートの前記主要面と向かい合わせになるように重ね合わせる過程であって、向かい合わせになる前記第１ガラスシートの主要面と前記第２ガラスシートの主要面の何れか一方が酸化金属被覆されている、該過程とを有し、

前記挟み込み材料が、超高分子量ポリエチレン及びポリ（メタクリル酸メチル）の何れか一方で、平均分子量が少なくとも１，０００，０００であるものを含み、かつ前記挟み込み材料が、１００～３００μｍの平均粒子サイズを有することを特徴とする積み重ねられたガラスシートの保護方法。

【請求項２】

前記超高分子量ポリエチレンが、３，０００，０００と６，０００，０００との間の平均分子量を有することを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記挟み込み材料が、粉砕された粉末であることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項４】

前記挟み込み材料が、球状のビーズとして形成されていることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記第２ガラスシートの主要面を、前記第１ガラスシートの前記主要面と向かい合わせになるように重ね合わせる前記過程の前に、前記第１ガラスシートに汚れ防止剤の被覆を塗布する過程を更に有することを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記汚れ防止剤が、酸であることを特徴とする請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記酸が、アジピン酸であることを特徴とする請求項６に記載の方法。
【請求項８】
積み重ねられた状態におかれた、表面上に酸化スズ被覆をなされたガラスシートを保護するための方法であって、
ａ）酸化スズ被覆をなされた第１ガラスシートの主要面に挟み込み材料を塗布する過程と、
ｂ）酸化スズ被覆をなされた第２ガラスシートの主要面を、前記第１ガラスシートの前記主要面と向かい合わせになるように重ね合わせる過程であって、向かい合わせになる前記第１ガラスシートの主要面と前記第２ガラスシートの主要面の何れか一方が酸化スズ被覆されている、該過程とを有し、
前記挟み込み材料が、超高分子量ポリエチレン及びポリ（メタクリル酸メチル）の何れか一方で、平均分子量が少なくとも１，０００，０００のものを含み、かつ前記挟み込み材料が、１００～３００μｍの平均粒子サイズを有することを特徴とする積み重ねられたガラスシートの保護方法。
【請求項９】
前記超高分子量ポリエチレンが、３，０００，０００と６，０００，０００との間の平均分子量を有することを特徴とする請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記第２ガラスシートの主要面を、前記第１ガラスシートの前記主要面と向かい合わせになるように重ね合わせる前記過程の前に、前記第１ガラスシートに汚れ防止剤の被覆を塗布する過程を更に有することを特徴とする請求項８に記載の方法。
【請求項１１】
前記汚れ防止剤が、前記第１ガラスシートの前記酸化スズ被覆をなされた主要面に塗布されることを特徴とする請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記汚れ防止剤が、酸であることを特徴とする請求項１０若しくは１１に記載の方法。
【請求項１３】
ａ）酸化金属被覆された複数のガラスシートと、
ｂ）前記酸化金属被覆されたガラスシートの間に挟まれた挟み込み材料とを有し、
前記挟み込み材料を挟んで向かい合うガラスシートの２つの面の何れか一方の面が酸化金属被覆をなされた面であり、
前記挟み込み材料が、超高分子量ポリエチレン及びポリ（メタクリル酸メチル）の何れか一方で、平均分子量が少なくとも１，０００，０００のものを含み、かつ前記挟み込み材料が、１００～３００μｍの平均粒子サイズを有することを特徴とする物品。
【請求項１４】
前記超高分子量ポリエチレンが、３，０００，０００と６，０００，０００との間の平均分子量を有することを特徴とする請求項１３に記載の物品。
【請求項１５】
前記ガラスシートの間に挟まれた汚れ防止剤の被膜を更に有することを特徴とする請求項１３に記載の物品。
【請求項１６】

前記汚れ防止剤が、アジピン酸であることを特徴とする請求項１５に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

（発明の分野）

本発明は、一般にガラスシートの保管中及び輸送中、特に従来より行われているように積み重ねた状態におかれたときに、ガラスシートを分離し、かつガラスシートを表面損傷から保護するための方法及び材料に関する。更に詳述すると、本発明は、ガラスシートを積み重ねる前に、熱分解被覆された、即ち酸化金属を熱分解被着されたガラスシート、または酸化金属を熱分解被着され、かつシリコン含有被覆をなされたガラスシートに、機械的な挟み込み材料（interleaving material）を塗布する処理に関する。ここで、本明細書においては、「積み重ねられた状態のガラスシート」という表現は、その主要面と主要面とが互いに向かいあわせに密着した状態にあるガラスシートの集合体を示すものと理解されたい。

【０００２】

（発明の背景）

積み重ねられた状態のガラスシートの保管中及び輸送中において、一般的に問題となるのは、ガラスシートの表面の品質の劣化である。即ち、隣接するガラスシートの間でずれが生ずることにより、隣接するガラスシート表面に表面損傷が生ずることになる。表面損傷は熱分解被覆をなされたガラスシートを積み重ねた状態においたときに特に問題となる。

【０００３】

ガラス表面を保護するべく、ガラスシートの間に紙を挟み込むことによって隣り合ったガラス表面を分離する方法は、従来より一般に知られている。しかし、このような紙を挟み込む技術を用いると、時間がかかり、かつコストもかさむ。ガラスシートを分離するための低コストの方法として挙げられるのは、挟み込み材料の微粒子を用いる方法である。この挟み込み材料の例をいくつか挙げると、木粉及びトウモロコシの穂軸を粉砕したもの等の天然物や、ポリエチレン、ポリスチレン、またはポリアクリル酸エステル製のビーズのような合成物がある。ガラス産業において、現時点で挟み込み材料としてよく用いられている材料はポリ（メタクリル酸メチル）である。

【０００４】

合成微粒子挟み込み材料を用いることは比較的低コストの損傷保護手段となるが、この方法では、特定のガラス製品、特に熱分解被覆されたガラスにおける表面損傷を防ぐのには不十分なことがある。酸化スズの熱分解被覆、特に比較的厚い被覆をなされたガラスは、その表面形状（topography）が比較的粗いために、表面損傷が非常に生じやすい。このような熱分解被覆は、例えば複合ガラスシートまたは絶縁ガラス製品において一般に用いられており、ゴードン（Gordon）に付与された米国特許第４，１４６，６５７号及び米国特許第４，１８７，３３６号の明細書にも記載されている。従って、ガラスの表面損傷を防ぎ、ガラス産業における一般的な生産工程において適合し得る被覆材料の被覆をガラス表面になしてある場合に、積み重ねられた状態のガラスシートを分離するための材料及び方法が必要とされている。

【０００５】

上述のように、従来より使用可能な挟み込み材料のなかにはポリエチレンがある。例えば、シンプキン（Sinmpkin）等に付与された米国特許第４，０１１，３５９号明細書には、ガラスシートを分離し、その表面に引っ掻き傷が生じたり、汚れが付着するのを防止する挟み込み材料が記載されている。この材料には、弱酸性物質を含浸させた多孔性の細かく粉砕された保持体、及び化学的に不活性のプラスティック材料の微粒子が含まれている。この不活性プラスティック分離用材料として挙げられるのは、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロスチレン、またはメタクリル酸ポリエステル等があり、酸含浸保持体よりも粒子サイズが大きいことが好ましい。この挟み込み材料は従来の粉末アプリケータを用いてガラスの表面に塗布され得る。

【０００６】

フランツ（Franz）等に付与された米国特許第４，４４７，４９６号明細書には、ガラス表面を有機スズ化合物で処理した後、微粒子の挟み込み材料を塗布することによってガラス表面を保護する方法が記載されている。挟み込み材料には、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン、及びポリアクリル酸エステル等のさまざまなものがあるが、フランツ等の方法では、木粉等の多孔性セルロース材料が好ましいものとして示されている。

【０００７】

パーマー（Parmer）等に付与された米国特許第２，９９５，５３３号明細書には、出荷時または輸送時に他のガラス製品と接触して磨耗する恐れのあるガラス製品を保護するための被覆方法が示されている。この方法においては、ガラス製品にポリエチレンの水性乳濁液を塗布している。また、このポリエチレンの分子量は高々２，０００程度であり得るということに注意されたい。

【０００８】

上述の材料は、一般的な透明ガラスの保護手段となりうるが、酸化スズの熱分解被覆、特にいわゆる低Ｅ被覆（Low-E coatings）と称する比較的厚い被覆をなされたガラスの保護手段としてはうまく機能しない。従って、熱分解被覆をなされたガラスシート及びそのような被覆をなされていないガラスシートの双方に挟み込み、ガラスシートの保管中または輸送中の表面損傷に対する優れた耐性を与える材料及び方法が必要とされている。更に、積み重ねられた状態のガラスシートからの取り出しを不可能にする、積み重ねられたガラスシート間に生ずる低圧または真空状態の生成を防止し得る材料及び方法が必要とされている。

【０００９】

ここで、上述した従来技術は、本発明を指針としてはじめて選択され検証されたものであるということに注意されたい。以上のような異なる技術は、本発明によって与えられた動機が無ければ、集められ得ないものであると考えられる。

【００１０】

（発明の要約）

本発明は、酸化金属被覆をなされたガラスシートを積み重ねた状態で輸送しまたは保管する場合に、ガラス表面を表面損傷から保護するための方法及び材料を提供するものである。超高分子量ポリエチレン及びポリ（メタクリル酸メチル）の何れか一方で、平均分子量が少なくとも１，０００，０００で、１００～３００μｍの平均粒子サイズを有する挟み込み材料が、ガラスシートの主要面の一方または双方に塗布される。次に、ガラスシートは、輸送または保管のために面と面とを向かい合わせに、向かい合わせになる２つの面の何れか一方が酸化金属被覆をされている状態となるように積み重ねられる。

【００１１】

本発明の挟み込み材料によって、従来の微粒子挟み込み材料と比較して、優れた表面損傷に対する耐性、寸法安定性、及び積み重ねられたガラス間において真空状態が生ずるのを防止するために必要な衝撃耐性が得られる。

【００１２】

（好適実施例の詳細な説明）

本発明によれば、例えば超高分子量ポリエチレンのような高分子量ポリマー挟み込み材料をガラスシートに付着した後、ガラスシートが面と面とを向かい合わせた状態で積み重ねられる。しかし、平均分子量が１００，０００未満のポリエチレンを用いても、熱分解被覆された、特に酸化スズによる被覆をなされたガラスシートには著しい表面損傷が生ずることが分かっている。更に、比較的低分子量のポリエチレンを用いると、ガラスシートが一般的な積み重ねられた状態におかれた場合、挟み込み材料に大きな負荷がかかり、材料が被覆をなされたガラスの表面に移行することがわかっている。

【００１３】

従って、本発明の挟み込み材料は平均分子量が少なくとも１００，０００の高分子ポリマーを含むものである。更に、挟み込み材料の平均分子量は少なくとも１，０００，０００

であることが好ましい。最も好適な実施例においては、挟み込み材料の平均分子量は約３００万から６００万の範囲内にある。本発明の挟み込み材料は、優れた靱性、抗磨耗強さ、応力亀裂抵抗性、及び吸湿性を示し、かつ、全てのポリエチレン材料に特有な低い摩擦係数は保持されている。

【００１４】

このような特性は、挟み込み材料、特に熱分解被覆をなされたガラスシートにおいて用いられる場合に重要であることがわかっている。この理由は、例えば所望の分子量よりも低い分子量のポリ（メタクリル酸メチル）挟み込み材料を用いることによって、酸化スズ被覆をなされたガラスシートに表面損傷が生ずるのは、酸化スズ被覆をなされた表面上におけるポリ（メタクリル酸メチル）の被覆が薄いためであると考えられているからであり、また、このとき表面損傷部位は二次イオン質量分析によりポリ（メタクリル酸メチル）として識別される。更に、ポリ（メタクリル酸メチル）挟み込み材料を用いることによって損傷を受けた酸化スズ被覆をなされた表面を電子鏡検しても、表面の傷は確認することができない。

【００１５】

本発明の挟み込み材料は、連続的な被膜またはシート状に付着され得るが、平均サイズが好ましくは約２０～３００μm、更に好ましくは約１００～３００μmの粒子形状に形成され、この微粒子は任意の適当な形状を有するものでよい。挟み込み材料は所望のサイズに粉砕された粉末として形成されてもよい。寸法安定性の観点からいえば、挟み込み材料は一般的に球状のビーズとして形成されることが好ましい。しかし、このような分子量のポリエチレンを概ね球状のビーズとして形成することには製造上の困難が伴い得る。積み重ねた状態におかれたガラスシートにおいて、ガラスシート間の間隔を維持し、隣接するガラスシート間において真空状態が生成するのを防止するために、粒子サイズはガラスシート間の十分な間隔を与えるだけの十分な大きさでなければならず、また垂直に積み重ねられたガラスシートの中で底の部分にあるものが押しつぶされる傾向が少なくなるような十分な小ささを有するものでなければならない。このような要求を満たす粒子サイズは２０μm～３００μmの範囲である。

【００１６】

更に、ポリエチレンは、たとえその平均分子量が１，０００，０００より大きいものであったとしても、長時間の静的負荷のもとでは塑性変形を起こす。ガラスシートを積み重ねた状態で比較的長時間おいた場合、ポリエチレンの粒子にかかる負荷によっていくらか変形が生じ、隣接するガラスシート間の間隔が小さくなって、ガラスシート間に真空状態が生ずることがある。従って、最も好適な実施例においては、微粒子の平均的なサイズは、長時間の保管及び輸送中の変形を考慮して、約１５０μmから３００μmとされる。

【００１７】

本発明に基づき使用される高分子挟み込み材料は、表面損傷に対する耐性は改善するが、熱分解被覆をなされたガラスシートを積み重ねた状態においた場合に生じ得る汚れ（staining）に対する防護はなしえない。従って、ガラスシートには従来の汚れ防止剤、好ましくは酸性材料による処理を行う必要がある。好ましい酸性材料として挙げられるものにアジピン酸がある。塗布される酸性材料の品質として求められることは、ガラス表面における汚れに対する十分な防護を与え得ることのみである。

【００１８】

酸性材料の塗布方法として好ましいのは、フロートガラス製造工程において、ガラスリボンの表面に水溶液を噴霧する方法である。熱分解被覆をなされたガラスに対しては、汚れ防止剤は被覆をなされた表面上に塗布されることが好ましい。

【００１９】

高分子挟み込み材料の微粒子のガラスシートの主要面への塗布は、任意の適当な方法を用いて行えばよく、また汚れ防止剤の塗布の前に行っても、後に行っても構わない。好ましくは、挟み込み材料は静電気を帯電した状態にし、フロートガラス製造工程において、ガラスリボンが概ね室温となった状態でガラスリボンの表面に散布する。熱分解被覆をなさ

れたガラスに対しては、挟み込み材料は被覆をなされた表面に塗布されることが好ましい。

【００２０】

本発明は、本発明の内容を代表する特定の実施例を参照することによってより容易に理解されよう。しかし、この特定の実施例は本発明の実例を示すことのみを目的としており、本発明の精神及び範囲を逸脱することなく例示した実施例とは別の形で本発明を実施することも可能であるということを理解されたい。

【００２１】

参考例

焼き鈍ししたソーダ石灰シリカガラスのガラスシートが酸化スズの被覆をなされ、かつ４インチ×８インチのシートに切断された形で形成された。ガラスシートの酸化スズ被覆をなされた表面には、試験されるさまざまな挟み込み材料の粉砕された粉末が、約１４０ｍｇ／ｆｔ^{2}の速度でふりかけられた。２つのガラスシートを同時に１つのテーブル上に載置し、被覆をなされていないガラスシートはサンプルに上に配置された。被覆をなされていないガラスシート上には１２重量ポンドの負荷がおかれ、続いて、このガラスシートはサンプルに対して、各ストローク毎に長さ方向に３／１６インチ、２５０ストローク動かされた。次に、各サンプルは従来の市販のガラス洗浄機において、水と洗剤を用いた洗浄過程及び水すすぎ過程からなる洗浄処理をなされた。

【００２２】

各挟み込み材料に対して８つのサンプルが試験され、サンプルの中で表面損傷を生じたサンプルの数が記録された。更に、各挟み込み材料に対して表面損傷部位の総数が記録された。これらの結果を以下の表に示す。

【００２３】

【表１】

材　料	サンプル数	表面損傷が生じたサンプル数	表面損傷部位の総数
HB 312 CM[1]	8	3	3
HOSTALLOY 731[2]	8	2	2
DOW HDPE TYPE 1V - 10062N[3]	8	4	11
LDPE NA814-000[4]	8	5	サンプル全体に斑が生じた

１．分子量３００万～６００万の超高分子量ポリエチレン、ＨＩＭＯＮＴ　Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄより入手可能。

２．分子量３００万～６００万の超高分子量ポリエチレン、Ｈｏｅｃｈｓｔ－Ｃｅｌａｎｅｓｅより入手可能。

３．平均分子量１５０，０００～３５０，０００の高密度ポリエチレン、Ｄｏｗ　Ｐｌａｓｔｉｃｓより入手可能。

４．平均分子量７０，０００～９０，０００の低密度ポリエチレン、Ｑｕａｎｔｕｍ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓより入手可能。

【００２４】

比較のため、同型のガラスのサンプルが生成され、平均分子量１００，０００未満のポリ（メタクリル酸メチル）がふりかけられ、上述の方法と同じ方法で試験された。このような８つの全てのサンプルにおいて、ガラスシート全体に亘って汚れの斑点が生じた。

【００２５】

実施例及び比較例

酸化スズの被覆をなされ、１０インチ×１２インチの大きさに切断された、焼き鈍しされたソーダ石灰シリカガラスのガラスシートが形成された。このガラスシートは、上側のガ

ラスシートの被覆をなされた表面と下側のガラスシートの被覆をなされていない表面との間に分散された粉末の挟み込み材料を挟み込む形で、面と面とが互いに向かい合うように積み重ねられた。上側のガラスシートに２０Ｋｇの負荷を加えた上で、２つのガラスシートが互いにこすりあうように振動させられ、これが３０分間続けられた。次に、各ガラスシートは、洗浄機の中でイオンを除去された水によって洗浄され、視認による評価をされて、１０を最大とする等級を付けられた。等級４を実用となる許容限度とした。この試験の結果を以下の表に示す。

【００２６】

【表２】

材　料	視認による評価	等　級
HB320[1] ＋　アジピン酸	無傷の表面	10
TS1192/1[2] ＋ アジピン酸	一部に軽度の けがき傷が存在	8
TS1647[3] ＋　アジピン酸	表面の擦傷が 明確に視認される	6½
TS1692[4] ＋ アジピン酸	表面に汚れの 斑点が視認される	6
Standard PMMA[5] ＋ 微粉アジピン酸 (60メッシュ)	軽度の縞斑が視認され 一部に強度の擦傷が 見られる	4

１．ＨＢ３２０　：　分子量３００万～６００万の高分子ポリエチレン、ＨＩＭＯＮＴ Ｉｎｃｏｒｐｏｒａｔｅｄより入手可能。

２．ＴＳ１１９２／１　：　平均分子量６６７，４１５の高分子ポリ（メタクリル酸メチル）、英国Ｃｏｕｎｔｒｙ　ＤｕｒｈａｍのＢｏｎａｒ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓより入手可能。

３．ＴＳ１６４７　：　平均分子量４９２，５２４の高分子ポリ（メタクリル酸メチル）、英国Ｃｏｕｎｔｒｙ　ＤｕｒｈａｍのＢｏｎａｒ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓより入手可能。

４．ＴＳ１６９２　：　平均分子量２００，０００以上の高分子ポリ（メタクリル酸メチル）、英国Ｃｏｕｎｔｒｙ　ＤｕｒｈａｍのＢｏｎａｒ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓより入手可能。

５．Ｓｔａｎｄａｒｄ　ＰＭＭＡ　：　平均分子量１９８，０００の高分子ポリ（メタクリル酸メチル）、英国Ｃｏｕｎｔｒｙ　ＤｕｒｈａｍのＢｏｎａｒ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓより入手可能。

フロントページの続き

(72)発明者　ヒーター、ケネス・ジェイ
アメリカ合衆国オハイオ州４３２３５・コロンバス・タートルクリークドライブ　２２９８
(72)発明者　パーソンズ、アリス・ビー
アメリカ合衆国オハイオ州４３０６２・パタスカラ・ブラックスロード　８５９７
(72)発明者　ロビンス、ジェイ・デイビッド
アメリカ合衆国オハイオ州４３０８５・ワージントン・ロングフェローアベニュー　５１１

合議体
審判長　鈴木　由紀夫
審判官　澤村　茂実
審判官　川端　康之

(56)参考文献　特開平１－１２３８３７（ＪＰ，Ａ）
米国特許第４４８９１０６（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B1/00-35/00
C08J7/04
C03C17/00-17/44