(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101808951 B

(45)授权公告日 2013.08.14

(21)申请号 200880109680.3

(22)申请日 2008.10.16

(30)优先权数据

2007-277802 2007.10.25 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日

2010.03.31

(86)PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/068798 2008.10.16

(87)PCT申请的公布数据

WO2009/054314 JA 2009.04.30

(73)专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 黑木有一 山本峰子 林泰夫 栉谷英树 松本修治 前原辉敬 加濑准一郎

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C03B 5/225(2006.01)

C03B 1/00(2006.01)

C03C 1/00(2006.01)

C03C 3/091(2006.01)

G02F 1/1333(2006.01)

(56)对比文件

JP 9-156953 A,1997.06.17, 权利要求 1.

审查员 肖凯

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

无碱玻璃的制造方法

(57)摘要

本发明提供了一种制造方法,其能获得玻璃中无气泡且具有高均质性和平坦度的无碱玻璃。无碱玻璃的制造方法,其对在含有硅砂和硼源的玻璃母组成原料中添加澄清剂而成的玻璃原料进行熔融、成形,作为硅砂,使用D_{50}为15～60μm且粒径为100μm以上的颗粒的比例为2.5体积%以下的硅砂,作为硼源,使用100质量%硼源中包含10～100质量%的硼酸酐的硼源,作为澄清剂,使用SnO_2,通过下述工序(a)、(b)来进行玻璃原料的熔融。(a)在使得熔融玻璃的粘度超过$10^{2.4}$dPa·s的温度下加热玻璃原料而形成熔融玻璃的工序。(b)在使得粘度为$10^{2.4}$dPa·s以下且比工序(a)的温度高30℃以上的温度下将熔融玻璃加热,从而脱除熔融玻璃中的气泡的工序。

CN 101808951 B

1. 一种无碱玻璃的制造方法，该方法对在含有硅砂和硼源的玻璃母组成原料中添加澄清剂而成的玻璃原料进行熔融、成形，其特征在于，

作为所述硅砂，使用中值粒径为 15 ～小于 30μm 且粒径为 100μm 以上的颗粒的比例为 2.5 体积％以下的硅砂，

作为所述硼源，使用按 B_2O_3 计 100 质量％硼源中包含按 B_2O_3 计 20 ～ 100 质量％的硼酸酐的硼源，

作为所述澄清剂，至少使用 SnO_2，

调制玻璃母组成原料，使得形成基本上不含有 BaO、用氧化物基准的质量百分率表示时具有下述玻璃母组成（1）的无碱玻璃，相对于该玻璃母组成原料，添加按 SnO_2 计为 0.01 ～ 2 质量％的锡，形成玻璃原料：

SiO_2：50 ～ 66 质量％、Al_2O_3：10.5 ～ 22 质量％、B_2O_3：5 ～ 12 质量％、MgO：0 ～ 8 质量％、CaO：0 ～ 14.5 质量％、SrO：0 ～ 24 质量％、MgO+CaO+SrO：9 ～ 29.5 质量％・・・(1)，

至少通过下述两道工序来进行所述玻璃原料的熔融：

(a) 在使得熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.4}$dPa・s 的温度下加热所述玻璃原料而形成熔融玻璃的工序；

(b) 在所述工序 (a) 之后，在使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.4}$dPa・s 以下且比上述工序 (a) 的温度高 30℃以上的温度下将所述熔融玻璃加热，从而脱除熔融玻璃中的气泡的工序。

2. 根据权利要求 1 所述的无碱玻璃的制造方法，其中，在所述玻璃母组成原料中含有铝或碱土金属的氢氧化物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的无碱玻璃的制造方法，其中，调制玻璃母组成原料，使得形成基本上不含有 BaO、用氧化物基准的质量百分率表示时具有下述玻璃母组成（2）的无碱玻璃，相对于该玻璃母组成原料，添加按 SnO_2 计为 0.01 ～ 2 质量％的锡，形成玻璃原料：

SiO_2：58 ～ 66 质量％、Al_2O_3：15 ～ 22 质量％、B_2O_3：5 ～ 12 质量％、MgO：0 ～ 8 质量％、CaO：0 ～ 9 质量％、SrO：3 ～ 12.5 质量％、MgO+CaO+SrO：9 ～ 18 质量％・・・(2)。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的无碱玻璃的制造方法，其中，调制玻璃母组成原料，使得形成基本上不含有 BaO、用氧化物基准的质量百分率表示时具有下述玻璃母组成（3）的无碱玻璃，相对于该玻璃母组成原料，添加按 SnO_2 计为 0.01 ～ 2 质量％的锡，形成玻璃原料：

SiO_2：50 ～ 61.5 质量％、Al_2O_3：10.5 ～ 18 质量％、B_2O_3：7 ～ 10 质量％、MgO：2 ～ 5 质量％、CaO：0 ～ 14.5 质量％、SrO：0 ～ 24 质量％、MgO+CaO+SrO：16 ～ 29.5 质量％・・・(3)。

5. 根据权利要求 1 ～ 4 的任一项所述的无碱玻璃的制造方法，其中，相对于所述玻璃母组成原料，进一步添加总量为 0.01 ～ 5 质量％的选自由按 Cl 计为 3 质量％以下的氯化物、按 SO_3 计为 3 质量％以下的硫酸盐和按 F 计为 3 质量％以下的氟化物构成的组中的一种以上的物质，形成玻璃原料。

6. 根据权利要求 1 ～ 5 的任一项所述的无碱玻璃的制造方法，相对于所述玻璃母组成原料，进一步添加按 NO_3 计为 0.01 ～ 10 质量％的硝酸盐和 15 ～ 300 质量％的由无碱玻璃构成的碎玻璃，形成玻璃原料。

无碱玻璃的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无碱玻璃的制造方法。

背景技术

[0002] 由于要求液晶显示器基板用玻璃中基本上不含碱金属，因此，作为所述玻璃，使用无碱玻璃。另外，对于液晶显示器基板用无碱玻璃，还要求耐化学药品性、耐久性高，玻璃中气泡少，均质性高，以及平坦度高。因此，为了赋予无碱玻璃以耐化学药品性、耐久性，使玻璃原料中含有硼源，且为了减少无碱玻璃中的气泡，在制造无碱玻璃时对熔融玻璃中含有的气泡进行脱泡（以下表示为澄清）。另外，作为硼源，使用廉价且容易获得的原硼酸。

[0003] 作为澄清方法，已知有一种使用 SnO_2 作为澄清剂，通过熔融玻璃的升温导致 Sn 价数变化来产生澄清气体的方法（专利文献 1）。

[0004] 然而，与等离子显示器基板用玻璃、建筑用玻璃、汽车用玻璃等含碱玻璃相比，液晶显示器基板用的无碱玻璃是熔融温度高达 100℃以上的难以熔融的玻璃。因此，在将玻璃原料在高温下熔融时，SnO_2 被消耗，在因熔融玻璃的升温而产生澄清气体时存在未残留充分量的 SnO_2 的问题。

[0005] 作为使用 SnO_2 的有效的澄清方法，已知有一种将玻璃原料在高温下熔融，然后在低温下保持，将 SnO_2 再生，此后，升温到比上述熔融温度更高的温度，从而产生澄清气体的方法（专利文献 2）。

[0006] 在该方法的情况下，虽然能期待有效的澄清，但工序复杂，而且能量损失大，因此难以低成本、稳定地制造气泡少的无碱玻璃。另一方面，在想要在低温下熔融玻璃原料时，由于属于玻璃原料的主要成分的硅砂难以熔融，在熔融玻璃内产生了未熔融的硅石而构成了缺陷，或者不能获得均质的玻璃。

[0007] 另外，在为了容易将硅砂熔融而使用粒径小的硅砂时，硅砂容易凝集。在发生硅砂的凝集时，无碱玻璃的均质性、平坦度降低。

[0008] 专利文献 1：日本特开 2004-075498 号公报

[0009] 专利文献 2：国际公开第 2007/018910 号小册子

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明提供了一种制造方法，其能获得玻璃中气泡少、且具有高均质性、平坦度的无碱玻璃。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明的无碱玻璃的制造方法，其对在含有硅砂和硼源的玻璃母组成原料中添加澄清剂而成的玻璃原料进行熔融、成形，该方法的特征在于，作为所述硅砂，使用中值粒径为 15 ～ 60μm 且粒径为 100μm 以上的颗粒的比例为 2.5 体积%以下的硅砂，作为所述硼源，使用 100 质量%硼源（按 B_2O_3 计）中包含 10 ～ 100 质量%（按 B_2O_3 计）的硼酸酐的硼

源，作为所述澄清剂，至少使用 SnO_2，至少通过下述两道工序来进行所述玻璃原料的熔融：

[0014] (a) 在使得熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.4}$dPa·s 的温度下加热所述玻璃原料而形成熔融玻璃的工序；

[0015] (b) 在所述工序 (a) 之后，在使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.4}$dPa·s 以下且比上述工序 (a) 的温度高 30℃以上的温度下将所述熔融玻璃加热，从而脱除熔融玻璃中的气泡的工序。

[0016] 在本发明的无碱玻璃的制造方法中，优选的是，在所述玻璃母组成原料中包含铝或碱土金属的氢氧化物。

[0017] 在本发明的无碱玻璃的制造方法中，优选的是，调制玻璃母组成原料，使得形成用氧化物基准的质量百分率表示时具有下述玻璃母组成 (1) 的无碱玻璃，相对于该玻璃母组成原料，添加按 SnO_2 计为 0.01 ～ 2 质量%的锡，形成玻璃原料：

[0018] SiO_2：50 ～ 66 质量%、Al_2O_3：10.5 ～ 22 质量%、B_2O_3：5 ～ 12 质量%、MgO：0 ～ 8 质量%、CaO：0 ～ 14.5 质量%、SrO：0 ～ 24 质量%、BaO：0 ～ 13.5 质量%、MgO+CaO+SrO+BaO：9 ～ 29.5 质量%…(1)。

[0019] 在本发明的无碱玻璃的制造方法中，优选的是，相对于所述玻璃母组成原料，进一步添加总量为 0.01 ～ 5 质量%的选自由按 Cl 计为 3 质量%以下的氯化物、按 SO_3 计为 3 质量%以下的硫酸盐和按 F 计为 3 质量%以下的氟化物构成的组中的一种以上的物质，形成玻璃原料。

[0020] 在本发明的无碱玻璃的制造方法中，优选的是，相对于所述玻璃母组成原料，进一步添加按 NO_3 计为 0.01 ～ 10 质量%的硝酸盐和 15 ～ 300 质量%的由无碱玻璃构成的碎玻璃，形成玻璃原料。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明的无碱玻璃的制造方法，能获得玻璃中气泡少且具有高均质性、平坦度的无碱玻璃。

附图说明

[0023] 图 1 所示为从圆柱状玻璃切出样品用玻璃板的部位的图。

具体实施方式

[0024] < 无碱玻璃的制造方法 >

[0025] 对在含有硅砂和硼源的玻璃母组成原料中添加澄清剂而成的玻璃原料进行熔融、成形，从而制造无碱玻璃。无碱玻璃例如依次经由下述工序来制造：

[0026] (i) 以使得形成目标无碱玻璃的玻璃母组成的比例，将硅砂、硼源和根据需要的 Al_2O_3、碱土金属氧化物 (MgO、CaO、SrO、BaO) 和 / 或铝或碱土金属的氢氧化物混合，调制玻璃母组成原料，在该玻璃母组成原料中添加澄清剂等，从而形成玻璃原料的工序；

[0027] (ii) 从熔融炉的玻璃原料投入口将该玻璃原料和根据需要的碎玻璃连续地投入到熔融炉内，使之熔融，从而形成熔融玻璃的工序；

[0028] (iii) 通过浮法等公知的成形法将该熔融玻璃成形以形成规定厚度的玻璃带的工序；

[0029] (iv) 将成形后的玻璃带退火，然后切断为规定的大小，获得板状的无碱玻璃的工序。

[0030] 在本发明中，所述方法特征在于，作为所述硅砂，使用中值粒径为 15 ～ 60 μm 且粒径为 100 μm 以上的颗粒的比例为 2.5 体积％以下的硅砂，作为所述硼源，使用 100 质量％硼源（按 B_2O_3 计）中包含 10 ～ 100 质量％（按 B_2O_3 计）的硼酸酐的硼源，作为所述澄清剂，至少使用 SnO_2，上述工序 (ii) 至少分成下述两道工序来进行：

[0031] (a) 在使得熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.4}$dPa•s 的温度下加热所述玻璃原料而形成熔融玻璃的工序；

[0032] (b) 在所述工序 (a) 之后，在使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.4}$dPa • s 以下且比上述工序 (a) 的温度高 30℃以上的温度下将所述熔融玻璃加热，从而脱除熔融玻璃中的气泡的工序。

[0033] 工序 (i)：

[0034] （硅砂）

[0035] 硅砂的中值粒径、即在粉体的粒度分布中比某一粒径大的颗粒的体积频度占全部粉体的 50％的粒径（以下表示为 D_{50}）为 15 ～ 60 μm，优选为 20 ～ 50 μm，更优选为 20 ～ 40 μm，进一步优选为 20 ～ 30 μm。硅砂的 D_{50} 特别优选小于 30 μm，进一步优选为 27 μm 以下。通过使硅砂的 D_{50} 为 15 μm 以上，抑制了硅砂的凝集，因此能获得气泡更少、均质性和平坦度高的无碱玻璃。

[0036] 通过使硅砂的 D_{50} 为 60 μm 以下，硅砂容易均匀地熔融，因此能获得气泡少、均质性和平坦度高的无碱玻璃。

[0037] 硅砂的粒度分布中的粒径为 100 μm 以上的颗粒的比例是 2.5 体积％以下，更优选是 0 体积％。通过使粒径为 100 μm 以上的颗粒的比例为 2.5 体积％以下，容易将硅砂均匀地熔融，因此能获得气泡少、均质性和平坦度高的无碱玻璃。

[0038] 硅砂的粒度分布通过激光衍射散射法来测定。

[0039] （硼源）

[0040] 作为硼源的硼化合物，可以列举出原硼酸 (H_3BO_3)、偏硼酸 (HBO_2)、四硼酸 ($H_2B_4O_7$)、硼酸酐 (B_2O_3) 等。在通常的无碱玻璃的制造中，从廉价且容易获得的观点来看，使用原硼酸。

[0041] 然而，在使用含原硼酸的玻璃原料时，有时发生如下的问题。

[0042] (1) 在原硼酸的存在下，粒径小的硅砂容易凝集，玻璃原料在熔融炉中的投入量容易变得不稳定。因此，熔融炉内的熔融玻璃的温度变得不稳定。另外，熔融玻璃的循环和滞留时间变得不稳定。结果，玻璃原料的熔融变得不均匀，另外，熔融玻璃的组成变得不均匀。

[0043] (2) 在玻璃原料含有碱土金属化合物时，在熔融炉的玻璃原料投入口，熔融的原硼酸与碱土金属化合物凝集，容易产生凝集物。原硼酸和碱土金属化合物由于也是促进硅砂熔融的成分，因此在产生凝集物时，熔融炉内的玻璃原料的熔融变得不均匀，另外，熔融玻璃的组成变得不均匀。

[0044] 在发生 (1) 或 (2) 的问题时，由于熔融玻璃的均质性变差，因此，成形后的无碱玻璃的均质性、平坦度降低。另外，由于循环和滞留时间变得不稳定，因此在通过澄清剂从熔融炉内的熔融玻璃中除去气泡之前，熔融玻璃的一部分从熔融炉中流出。另外，由于玻璃原

料的熔融不均匀，澄清剂对于后熔融的硅砂的效果变得不充分，不能充分从熔融玻璃中除去气泡。

[0045] 对于 (1) 的问题，本发明人发现，硅砂的凝集是由玻璃原料中所含有的水分引起的，而且，为了抑制硅砂的凝集，可以减少玻璃原料中所含有的水分，即可以减少分子中含有较多水分子的原硼酸的量，增加硼酸酐的量。

[0046] 另外，对于 (2) 的问题，本发明人发现，从在玻璃原料投入口加热的原硼酸失去一个水分子，形成偏硼酸，在 150℃以上液化的偏硼酸与碱土金属化合物凝集，而且，为了抑制偏硼酸与碱土金属化合物的凝集，可以使用包含从偏硼酸进一步失去水分子的状态的硼酸酐的硼源。

[0047] 进一步，通过使用包括硼酸酐的硼源，还可以期待以下效果。

[0048] (i) 由于抑制了玻璃原料中的水分量，因而玻璃原料熔融时的水的汽化热减少。因此，相应于减少的汽化热的量，熔融炉中消耗的能量降低，可以谋求节能化，另外生产率提高。

[0049] (ii) 由于熔融玻璃中的水分 (β-OH) 减低，因此在澄清剂中含有 Cl 的情况下，通过下述反应形成 HCl，抑制了挥发。因此，可以减低澄清剂的量，而且减低了含有 HCl 的排气的处理负担。

[0050] $OH^- + Cl^- \rightarrow HCl \uparrow + O^{2-}$。

[0051] (iii) 虽然从原硼酸中失去一个水分子而生成的偏硼酸容易挥发，但硼酸酐难以挥发，因此，能减低硼源的量，而且减低了含有偏硼酸的排气的处理负担。

[0052] 因此，在本发明中，作为硼源，使用 100 质量％硼源 (按 B_2O_3 计) 中含有 10 ～ 100 质量％ (按 B_2O_3 计) 的硼酸酐的硼源。通过将硼酸酐设为 10 质量％以上，可以抑制玻璃原料的凝集，获得气泡减少的效果、提高均质性和平坦度的效果。硼酸酐更优选为 20 ～ 100 质量％，进一步优选为 50 ～ 100 质量％，特别优选为 100 质量％。

[0053] 作为除硼酸酐以外的硼化合物，从廉价、容易获得的观点来看，原硼酸是优选的。

[0054] (其他原料)

[0055] 作为其他原料，可列举出 Al_2O_3、碱土金属氧化物 (MgO、CaO、SrO、BaO)、$Al(OH)_3$、碱土金属氢氧化物 ($Mg(OH)_2$、$Ca(OH)_2$、$Ba(OH)_2$、$Sr(OH)_2$)。

[0056] 本发明中，从在熔融玻璃原料的工序 (工序 (a)) 中促进初期熔融，且在更低温度下获得熔融玻璃的观点来看，优选的是，在玻璃母组成原料中含有铝或碱土金属的氢氧化物。另外，本发明中，在玻璃母组成原料中可以含有由铝和碱土金属构成的氢氧化物。

[0057] 另外，如上所述，为了减少熔融玻璃中的水分量，在将玻璃原料中的一部分或全部硼源设定为硼酸酐时，熔融玻璃中的水分量过度降低，在减压脱泡工序中气泡减小，气泡的上浮速度降低，无碱玻璃的均质性和平坦度有可能恶化。在该情况下，为了补充熔融玻璃中的水分量，优选添加铝或碱土金属的氢氧化物。

[0058] 作为氢氧化物，从促进初期熔融的观点来看，优选使用 $Al(OH)_3$。另外，作为碱土金属的氢氧化物，优选使用 $Mg(OH)_2$ 或 $Ca(OH)_2$ 的至少一者，尤其优选使用 $Mg(OH)_2$。

[0059] 在玻璃母组成原料中含有碱土金属的氢氧化物时，在 100mol％ (按 MO 计，其中 M 为碱土金属元素) 碱土金属源中，碱土金属的氢氧化物的含量优选是在 15 ～ 100mol％ (按 MO 计) 的范围。由于氢氧化物的添加量为 15mol％以上，在工序 (a) 中，可以减低硅砂中含

有的 SiO_2 成分的未熔解量。因此，可以防止未熔解的 SiO_2 在玻璃熔体中产生气泡时被吸收到该气泡中且聚集到玻璃熔体的表层附近。而且，其结果，可以防止在玻璃熔体的表层与除表层以外的部分之间产生 SiO_2 的组成比差而降低玻璃的均质性和平坦性。

[0060] 另外，随着碱土金属源中的氢氧化物的摩尔比增加，玻璃原料熔解时的 SiO_2 成分的未熔解量降低，因此，氢氧化物的摩尔比越高越好。

[0061] 另外，基于与上述碱土金属氢氧化物的情况相同的理由，在玻璃母组成原料中含有 $Al(OH)_3$ 时，在 100mol％铝源（按 Al_2O_3 计）中，$Al(OH)_3$ 的含量优选是在 15 ～ 100mol％（按 Al_2O_3 计）的范围。

[0062] 另外，随着铝源中的氢氧化物的摩尔比增加，玻璃原料熔解时的 SiO_2 成分的未熔解量降低，因此，氢氧化物的摩尔比越高越好。

[0063] （玻璃母组成原料）

[0064] 玻璃母组成原料是将上述各原料混合而成的粉末状的混合物。

[0065] 玻璃母组成原料以使得形成具有目标玻璃母组成的无碱玻璃的方式调制。

[0066] 作为玻璃母组成原料的组成，形成后述玻璃母组成 (1) 的无碱玻璃的组成是优选的，形成后述玻璃母组成 (2) 或玻璃母组成 (3) 的无碱玻璃的组成是特别优选的。

[0067] （澄清剂）

[0068] 澄清剂是改善澄清性的成分，添加到玻璃母组成原料中。

[0069] 在本发明中，作为澄清剂，至少使用 SnO_2。

[0070] Sn 氧化物在 1400℃以上的高温下从 $SnO_2(Sn^{4+})$ 价数变化为 $SnO(Sn^{2+})$。随着该价数变化，放出澄清气体（氧气）。而且，在将一定比例以上的 SnO_2 价数变化为 SnO 时，由于放出充分的澄清气体，因而可以有效地澄清。

[0071] 锡的添加量相对于玻璃母组成原料按 SnO_2 计优选为 0.01 ～ 2 质量％，更优选为 0.1 ～ 0.7 质量％。通过将锡的添加量设定为 0.01 质量％以上，能充分地进行澄清。通过将锡的添加量设定为 2 质量％以下，可以抑制未熔锡等缺陷产生。

[0072] 作为其他澄清剂，相对于玻璃母组成原料，可以进一步添加总量为 0.01 ～ 5 质量％的选自由按 Cl 计为 3 质量％以下的氯化物、按 SO_3 计为 3 质量％以下的硫酸盐和按 F 计为 3 质量％以下的氟化物构成的组中的一种以上的物质。另外，由于在碎玻璃的处理中需要许多工作量，因此，优选除去作为杂质等不可避免混入的 PbO、As_2O_3、Sb_2O_3 而不含有这些物质。

[0073] （碎玻璃）

[0074] 碎玻璃是在无碱玻璃制造过程等中排出的玻璃屑。

[0075] 所述碎玻璃优选具有与目标无碱玻璃的玻璃母组成相同的组成。

[0076] 以玻璃母组成原料为基准计，碎玻璃的添加量优选为 15 ～ 300 质量％。通过将碎玻璃的添加量设定为 15 质量％以上，可以确保初期熔融性。通过将碎玻璃的添加量设定为 300 质量％以下，可以发挥基于 SnO_2 的澄清效果。

[0077] （其他添加剂）

[0078] 在使用碎玻璃的情况下，优选同时添加硝酸盐。

[0079] 在碎玻璃中，作为澄清剂使用的 Sn 氧化物以 $SnO(Sn^{2+})$ 的状态存在的比例大，产生澄清气体的能力降低。因此，在碎玻璃再熔融时，通过添加硝酸盐，$SnO(Sn^{2+})$ 通过硝酸盐而

被氧化为 $SnO_2(Sn^{4+})$，因此，在碎玻璃中不需再次添加 SnO_2，可以有效地进行澄清。

[0080] 以玻璃母组成原料为基准计，硝酸盐的添加量按 NO_3 计优选为 0.01 ～ 10 质量%。通过将硝酸盐的添加量设定为 0.01 质量%以上，可以有效地将碎玻璃中的 SnO 氧化为 SnO_2。硝酸盐的添加量即使超过 10 质量%，向 SnO_2 的氧化也已达到饱和，效果很小。

[0081] 工序 (ii)：

[0082] (工序 (a))

[0083] 工序 (a) 是初期熔融工序，是将玻璃原料熔融而使之均匀地玻璃化的工序。

[0084] 工序 (a) 中的温度是使得熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.4}$dPa·s 的温度，优选是使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.5}$dPa·s 以上的温度，更优选是使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.6}$ ～ $10^{2.9}$dPa·s 的温度。在熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.9}$dPa·s 时，初期熔融难以达到均质。因此，使得粘度为 $10^{2.9}$dPa·s 以下的温度是优选的。另外，工序 (a) 中的温度优选为 1400℃以上。

[0085] 通过将工序 (a) 中的温度设定为使得熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.4}$dPa·s 的温度，可以在抑制 SnO_2 的消耗的同时进行玻璃化。因此，可以有效地进行后续工序 (b) 中的澄清，可以减少玻璃中的气泡。

[0086] 照此，在本发明中，由于至少使用 SnO_2 作为澄清剂，有必要在较低温度、即使得熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.4}$dPa·s 的温度下将玻璃原料加热来形成熔融玻璃。

[0087] 然而，在仅仅使用原硼酸作为硼源时，由于在该温度下硅砂容易凝集，因此在熔融玻璃内容易产生未熔融硅石。

[0088] 另一方面，在本发明中，由于玻璃母组成原料含有硼酸酐作为硼源，因此，即使在该温度下玻璃原料也均匀地熔融，可以抑制未熔融玻璃的产生。

[0089] 工序 (a) 的时间优选为 100 ～ 900 分钟，更优选为 150 ～ 500 分钟。

[0090] (工序 (b))

[0091] 工序 (b) 是澄清工序，是在较高温度、即使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.4}$dPa·s 以下且比上述工序 (a) 的温度高 30℃以上的温度下将熔融玻璃加热，通过 Sn 的价数变化，产生澄清气体，从而脱除熔融玻璃中的气泡的工序。

[0092] 工序 (b) 中的温度是使得熔融玻璃粘度为 $10^{2.4}$dPa·s 以下的温度，优选是使得熔融玻璃粘度为 $10^{2.3}$dPa·s 以下的温度，更优选是使得熔融玻璃的粘度为 $10^{1.8}$ ～ $10^{2.2}$dPa·s 的温度。在熔融玻璃的粘度低于 $10^{1.8}$dPa·s 时，耐火材料容易被侵蚀，从而容易产生缺陷。因此，使得熔融玻璃的粘度为 $10^{1.8}$dPa·s 以上的温度是优选的。

[0093] 另外，工序 (b) 中的温度是比上述工序 (a) 中的温度高 30℃以上的温度，优选是比上述工序 (a) 中的温度高 50℃以上的温度，更优选是比上述工序 (a) 中的温度高 70℃以上的温度。另外，工序 (b) 中的温度优选是 1700℃以下。

[0094] 通过将工序 (b) 中的温度设定为使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.4}$dPa·s 以下且比上述工序 (a) 中的温度高 30℃以上的温度，能有效地产生澄清气体，有效地进行澄清，从而能够减少玻璃中的气泡。

[0095] 工序 (b) 的时间优选为 60 ～ 800 分钟，更优选是 120 ～ 300 分钟。

[0096] 熔融玻璃的粘度可以使用高温旋转粘度计来测定。

[0097] 工序 (iii)、工序 (iv)：

[0098] 在工序（iii）和工序（iv）中，与公知的无碱玻璃的制造方法同样地进行成形、退火、切断。

[0099] ＜无碱玻璃＞

[0100] 通过本发明的制造方法获得的无碱玻璃在其玻璃母组成中含有来源于硅砂的SiO_2和来源于硼源的B_2O_3。无碱玻璃是指基本上不含Na_2O、K_2O等碱金属氧化物的玻璃。这里所谓的基本上不含碱金属氧化物是指除了从原料等混入的不可避免的杂质以外不含碱金属氧化物。即，它是指不有意地使其含有碱金属氧化物。

[0101] 以下说明无碱玻璃的优选玻璃母组成。

[0102] 玻璃母组成（1）：

[0103] 对于无碱玻璃来说，从具有作为液晶显示器基板用玻璃的特性（热膨胀系数25×10^{-7}～60×10^{-7}/℃、耐化学药品性、耐久性等）以及适于成形为玻璃板的观点来看，用氧化物基准的质量百分率表示时具有下述玻璃母组成（1）的无碱玻璃是优选的。

[0104] SiO_2：50～66质量%、Al_2O_3：10.5～22质量%、B_2O_3：5～12质量%、MgO：0～8质量%、CaO：0～14.5质量%、SrO：0～24质量%、BaO：0～13.5质量%、MgO+CaO+SrO+BaO：9～29.5质量%…（1）。

[0105] 玻璃母组成（2）：

[0106] 对于无碱玻璃来说，从应变点为640℃以上、热膨胀系数和密度小、可抑制由用于蚀刻的缓冲氢氟酸（BHF）导致的白浊、对盐酸等化学药品的耐久性优异、熔融和成形容易、适于浮法成形的观点来看，用氧化物基准的质量百分率表示时具有下述玻璃母组成（2）的无碱玻璃是更优选的。

[0107] SiO_2：58～66质量%、Al_2O_3：15～22质量%、B_2O_3：5～12质量%、MgO：0～8质量%、CaO：0～9质量%、SrO：3～12.5质量%、BaO：0～2质量%、MgO+CaO+SrO+BaO：9～18质量%…（2）。

[0108] 以下说明本组成体系的各组成。

[0109] 通过将SiO_2设定为58质量%以上，无碱玻璃的应变点提高，耐化学药品性变得良好，热膨胀系数降低。通过将SiO_2设定为66质量%以下，玻璃的熔融性变得良好，且失透特性也变得良好。

[0110] Al_2O_3抑制无碱玻璃的分相，降低热膨胀系数，提高应变点。

[0111] 通过将Al_2O_3设定为15质量%以上，表现了上述效果。通过将Al_2O_3设定为22质量%以上，玻璃的熔融性变得良好。

[0112] B_2O_3抑制了由BHF导致的无碱玻璃的白浊，不提高高温下的粘度，降低了无碱玻璃的热膨胀系数和密度。

[0113] 通过将B_2O_3设定为5质量%以上，无碱玻璃的耐BHF性变得良好。

[0114] 通过将B_2O_3设定为12质量%以下，无碱玻璃的耐酸性变得良好，同时应变点提高。

[0115] MgO抑制了无碱玻璃的热膨胀系数和密度的升高，提高了玻璃原料的熔融性。

[0116] 通过将MgO设定为8质量%以下，抑制了由BHF导致的白浊，抑制了无碱玻璃的分相。

[0117] CaO提高了玻璃原料的熔融性。

[0118] 通过将CaO设定为9质量%以下，无碱玻璃的热膨胀系数降低，失透特性变得良

好。

[0119] SrO 抑制了无碱玻璃的分相，且抑制了由 BHF 导致的无碱玻璃的白浊。

[0120] 通过将 SrO 设定为 3 质量％以上，可以表现上述效果。通过将 SrO 设定为 12.5 质量％以下，降低了无碱玻璃的热膨胀系数。

[0121] BaO 抑制了无碱玻璃的分相，提高了熔融性，且提高了失透特性。

[0122] 通过将 BaO 设定为 2 质量％以下，无碱玻璃的密度降低，且热膨胀系数降低。另外，考虑到环境负荷，优选基本上不含有 BaO。

[0123] 通过将 MgO+CaO+SrO+BaO 设定为 9 质量％以上，玻璃的熔融性变得良好。通过将 MgO+CaO+SrO+BaO 设定为 18 质量％以下，无碱玻璃的密度降低。

[0124] 玻璃母组成 (3)：

[0125] 对于无碱玻璃来说，从作为液晶显示器基板用玻璃的特性优异，耐还原性、均质性、气泡抑制优异，适于浮法成形的观点来看，用氧化物基准的质量百分率表示时具有下述玻璃母组成 (3) 的无碱玻璃是特别优选的。

[0126] SiO_2：50 ～ 61.5 质量％、Al_2O_3：10。5 ～ 18 质量％、B_2O_3：7 ～ 10 质量％、MgO：2 ～ 5 质量％、CaO：0 ～ 14.5 质量％、SrO：0 ～ 24 质量％、BaO：0 ～ 13.5 质量％、MgO+CaO+SrO+BaO：16 ～ 29.5 质量％… (3)。

[0127] 以下说明本组成体系的各组成。

[0128] 通过将 SiO_2 设定为 50 质量％以上，无碱玻璃的耐酸性变得良好，密度降低，应变点提高，热膨胀系数降低，杨氏模量提高。通过将 SiO_2 设定为 61.5 质量％以下，无碱玻璃的失透特性变得良好。

[0129] Al_2O_3 抑制了无碱玻璃的分相，提高了应变点，提高了杨氏模量。

[0130] 通过将 Al_2O_3 设定为 10.5 质量％以上，可以表现上述效果。通过将 Al_2O_3 设定为 18 质量％以下，无碱玻璃的失透特性、耐酸性和耐 BHF 性变得良好。

[0131] B_2O_3 降低了无碱玻璃的密度，提高了耐 BHF 性，提高了熔融性，失透特性变得良好，使热膨胀系数降低。

[0132] 通过将 B_2O_3 设定为 7 质量％以上，可以表现上述效果。通过将 B_2O_3 设定为 10 质量％以下，无碱玻璃的应变点升高，杨氏模量提高，耐酸性变得良好。

[0133] MgO 降低了无碱玻璃的密度，不升高热膨胀系数，不过度降低应变点，提高了熔融性。

[0134] 通过将 MgO 设定为 2 质量％以上，可以表现上述效果。通过将 MgO 设定为 5 质量％以下，抑制了无碱玻璃的分相，失透特性、耐酸性和耐 BHF 性变得良好。

[0135] CaO 不提高无碱玻璃的密度，不增高热膨胀系数，不过度降低应变点，提高了熔融性。

[0136] 通过将 CaO 设定为 14.5 质量％以下，无碱玻璃的失透特性变得良好，热膨胀系数降低，密度降低，且耐酸性和耐碱性变得良好。

[0137] SrO 不提高无碱玻璃的密度，不提高热膨胀系数，不过度降低应变点，并且使熔融性提高。

[0138] 通过将 SrO 设定为 24 质量％以下，无碱玻璃的失透特性变得良好，热膨胀系数降低，密度降低，耐酸性和耐碱性变得良好。

[0139] BaO 抑制了无碱玻璃的分相，提高了失透特性，且提高了耐化学药品性。

[0140] 通过将 BaO 设定为 13.5 质量％以下，无碱玻璃的密度降低，热膨胀系数降低，杨氏模量升高，熔融性变得良好，且耐 BHF 性变得良好。另外，考虑到环境负荷，优选基本上不含 BaO。

[0141] 通过将 MgO+CaO+SrO+BaO 设定为 16 质量％以上，玻璃的熔融性变得良好。通过将 MgO+CaO+SrO+BaO 设定为 29.5 质量％以下，无碱玻璃的密度、热膨胀系数降低。

[0142] 根据以上说明的本发明的无碱玻璃的制造方法，作为上述硅砂，使用 D_{50} 为 15 ～ 60μm 且粒径为 100μm 以上的颗粒的比例为 2.5 体积％以下的硅砂，作为硼源，使用 100 质量％硼源（按 B_2O_3 计）中含有 10 ～ 100 质量％（按 B_2O_3 计）的硼酸酐的硼源，作为澄清剂，至少使用 SnO_2，通过至少上述工序 (a)、(b) 的两道工序来进行玻璃原料的熔融，结果可以获得玻璃中气泡少、均质性和平坦度高的无碱玻璃。

[0143] 实施例

[0144] 以下列举实施例来具体地说明本发明，然而，本发明当然不应限于这些实施例来解释。

[0145] 例 1、2 是示出低温熔融性的实验例，例 3 ～ 5、7、8 是实施例，例 6 是比较例。

[0146] （例 1）

[0147] 调配硅砂 1（D_{50} :27μm，粒径为 100μm 以上的颗粒的比例 :0 体积％，D_{99}（粒度分布中体积频度占 99％的粒径）:69μm）、作为硼源的硼酸酐（100 质量％）、作为铝源的 Al_2O_3 和其他原料，形成玻璃母组成原料，使得形成用氧化物基准的质量百分率表示时具有 SiO_2 :60 质量％、Al_2O_3 :17 质量％、B_2O_3 :8 质量％、MgO :3 质量％、CaO :4 质量％、SrO :8 质量％的玻璃母组成的无碱玻璃，此外，作为澄清剂，添加相对于该玻璃母组成原料为 0.5 质量％的 SnO_2、0.5 质量％的 $SrCl_4$ 和 0.3 质量％的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$，形成玻璃原料。

[0148] 将玻璃化后质量为 250g 的量的玻璃原料投入到高度 90mm、外径 70mm 的有底圆筒形的铂铑合金制的坩埚内。将该坩埚放入加热炉内，从加热炉的侧面吹入露点 60℃的空气，同时在 1525℃（熔融玻璃的粘度变成 $10^{2.6}$dPa·s 的温度）下加热 30 分钟，然后通过搅拌器在坩埚内强制搅拌 30 分钟，将玻璃原料熔融。此后，停止搅拌，静置 60 分钟，将坩埚内的熔融玻璃流出到碳板上，在退火炉中冷却。冷却之后，将样品从退火炉取出，从样品的边缘照射光，同时通过立体显微镜计数未熔融的硅石数。结果在表 1 中示出。

[0149] 另外，将玻璃原料的熔融温度设定在 1550℃（熔融玻璃的粘度变成 $10^{2.5}$dPa·s 的温度），进行同样的评价。结果在表 1 中示出。

[0150] （例 2）

[0151] 除了使用硅砂 2（D_{50} :39μm，粒径为 100μm 以上的颗粒的比例 :4.2 体积％，D_{99} :153μm）代替硅砂 1 以及使用原硼酸（100 质量％）作为硼源以外，与例 1 进行同样的评价。结果在表 1 中示出。

[0152] 表 1

[0153]

熔融温度（℃）	熔融玻璃的粘度（dPa·s）	未熔融的硅石量（个/kg）	
		例1	例2
		硅砂1+硼酸酐	硅砂2+原硼酸
1525	$10^{2.5}$	757	1230
1550	$10^{2.5}$	188	1021

[0154] 可以看出，属于本发明构成（D_{50}：15 ～ 60μm，粒径为 100μm 以上的颗粒的比例：2.5 体积%以下）的硅砂 1 和硼酸酐的组合与不同于本发明构成的硅砂 2 和原硼酸的组合相比，未熔融硅石的量更少，可以在更低温度下进行初期熔解。另外，由于未熔融的硅石量少，因此是均质性高的玻璃。另外，在成形为玻璃板时，获得了平坦度高的玻璃。

[0155] （例 3）

[0156] 形成与例 1 同样的玻璃母组成原料，此外，作为澄清剂，添加相对于该玻璃母组成原料为 0.5 质量%的 SnO_2，形成玻璃原料。

[0157] 工序（a）：

[0158] 将该玻璃原料的一半量（按玻璃计相当于 125g）投入到 300cc 的铂坩埚内，在 1500℃（熔融玻璃粘度变成 $10^{2.7}$dPa·s 的温度）的电炉中静置 30 分钟。暂时从电炉中取出铂坩埚，追加剩余一半量（按玻璃计相当于 125g），再次在 1500℃（熔融玻璃粘度变成 $10^{2.7}$dPa·s 的温度）的电炉中静置 30 分钟，使玻璃原料熔融。

[0159] 工序（b）：

[0160] 此后，快速转移到 1590℃（熔融玻璃的粘度变成 $10^{2.3}$dPa·s 的温度）的电炉中，静置 30 分钟。此后，转移到 730℃的电炉内，经 2 小时将玻璃退火至 610℃，进一步经约 10 小时将玻璃退火至室温。而且，用岩心钻将坩埚的上部中央的玻璃挖出直径 38mm、高度 35mm 的圆柱状玻璃，如图 1 所示，切出包含该圆柱状玻璃 10 的中心轴 12 的厚度 2 ～ 5mm 的玻璃板 14。对切出面的双面进行光学抛光加工（镜面抛光精加工），制作评价样品。在相当于距离坩埚的玻璃上表面 1 ～ 10mm 之间的部位，用立体显微镜观察光学抛光加工面，测量玻璃板中的直径 50μm 以上的气泡数，将该值除以玻璃板的体积，作为残留气泡数。结果在表 2 中示出。

[0161] （例 4）

[0162] 除了将工序（a）的温度改变为 1550℃（熔融玻璃的粘度变成 $10^{2.5}$dPa·s 的温度）以外，进行与例 3 同样的评价。结果在表 2 中示出。

[0163] （例 5）

[0164] 调配硅砂 1、作为硼源的硼酸酐（100 质量%）、作为铝源的 Al_2O_3 和其他原料，形成玻璃母组成原料，使得形成用氧化物基准的质量百分率表示时具有 SiO_2：60 质量%、Al_2O_3：17 质量%、B_2O_3：8 质量%、MgO：5 质量%、CaO：6 质量%、SrO：4 质量%的玻璃母组成的无碱玻璃，此外，作为澄清剂，添加相对于该玻璃母组成原料为 0.5 质量%的 SnO_2，形成玻璃原料。

[0165] 工序（a）：

[0166] 将该玻璃原料的一半量（按玻璃计相当于 125g）投入到 300cc 的铂坩埚内，在 1500℃（熔融玻璃粘度变成 $10^{2.5}$dPa·s 的温度）的电炉中静置 30 分钟。暂时从电炉中取出铂坩埚，追加剩余一半量（按玻璃计相当于 125g），再次在 1500℃（熔融玻璃粘度变成

$10^{2.5}$dPa·s 的温度）的电炉中静置 30 分钟，使玻璃原料熔融。

[0167] 工序 (b)：

[0168] 此后，快速转移到 1590℃（熔融玻璃的粘度变成 $10^{2.1}$dPa·s 的温度）的电炉中，静置 30 分钟。此后，转移到 730℃的电炉内，经 2 小时将玻璃退火至 610℃，进一步经约 10 小时将玻璃退火至室温。而且，与例 3 同样地制作评价样品，求出残留气泡数。结果在表 2 中示出。

[0169] （例 6）

[0170] 准备与例 2 同样的玻璃原料。

[0171] 工序 (a)：

[0172] 将该玻璃原料的一半量（按玻璃计相当于 125g）投入到 300cc 的铂坩埚内，在 1590℃（熔融玻璃粘度变成 $10^{2.3}$dPa·s 的温度）的电炉中静置 30 分钟。暂时从电炉中取出铂坩埚，追加剩余一半量（按玻璃计相当于 125g），再次在 1590℃（熔融玻璃粘度变成 $10^{2.3}$dPa·s 的温度）的电炉中静置 30 分钟，进行熔融。

[0173] 工序 (b)：

[0174] 此后，快速转移到 1590℃（熔融玻璃的粘度变成 $10^{2.3}$dPa·s 的温度）的电炉中，静置 30 分钟。此后，转移到 730℃的电炉内，经 2 小时将玻璃退火至 610℃，进一步经约 10 小时将玻璃退火至室温。而且，与例 3 同样地制作评价样品，求出残留气泡数。结果在表 2 中示出。

[0175] 表 2

[0176]

	工序(a)		工序(b)			温度差(b)-(a)(℃)	残留气泡数(个/cm^3)
	温度(℃)	粘度(dPa·s)	温度(℃)	粘度(dPa·s)	时间(分钟)		
例3	1500	$10^{2.7}$	1590	$10^{2.3}$	30	90	60
例4	1550	$10^{2.5}$	1590	$10^{2.3}$	30	40	215
例5	1500	$10^{2.5}$	1590	$10^{2.1}$	15	90	160
例6	1590	$10^{2.3}$	1590	$10^{2.3}$	30	0	1235

[0177] （例 7）

[0178] 除了使用 $Al(OH)_3$ 作为铝源以外，与例 1 同样地形成玻璃母组成原料，进一步，作为澄清剂，添加相对于该玻璃母组成原料为 0.5 质量%的 SnO_2、0.5 质量%的 $SrCl_4$、0.3 质量%的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 和 0.1 质量%的 CaF_2，形成玻璃原料。

[0179] 除了使用上述获得的玻璃原料以外，与例 3 同样地制作评价样品，求出残留气泡数。结果在表 3 中示出。

[0180] （例 8）

[0181] 除了将工序 (a) 的温度改变为 1450℃（熔融玻璃的粘度变成 $10^{2.8}$dPa·s 的温度）以外，与例 7 同样地进行评价。结果在表 3 中示出。

[0182] 表 3

[0183]

	工序(a)		工序(b)			温度差(b)-(a)(℃)	残留气泡数(个/cm^3)
	温度(℃)	粘度(dPa·s)	温度(℃)	粘度(dPa·s)	时间(分钟)		
例7	1500	$10^{2.7}$	1590	$10^{2.3}$	30	90	50
例8	1475	$10^{2.8}$	1590	$10^{2.3}$	30	115	45

[0184] 可以看出，与在工序 (a) 中在使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.4}$dPa·s 以下的温度下加热玻璃原料、且工序 (a) 和工序 (b) 的熔融玻璃没有粘度差的例 6 相比，在工序 (a) 中在使得熔融玻璃的粘度超过 $10^{2.4}$dPa·s 的温度下加热玻璃原料以及在工序 (b) 中在使得熔融玻璃的粘度为 $10^{2.4}$dPa·s 以下且比上述工序 (a) 的温度高 30℃以上的温度下加热熔融玻璃的例 3 ～ 5 中，残留气泡数较少，澄清效果较大。

[0185] 此外，可以看出，在玻璃母组成原料中包含 $Al(OH)_3$ 的例 7 和例 8 中，尤其是例 8，虽然工序 (a) 中在较低温度下将玻璃原料熔解、且熔融玻璃的粘度增高，但获得了良好的熔融特性，在例 7 和例 8 中，残留气泡数较少，澄清效果较大。

[0186] 产业上的可利用性

[0187] 通过本发明的制造方法获得的无碱玻璃，玻璃中的气泡少，均质性和平坦度高。另外，由于含有 B_2O_3，因而还具有优异的耐化学药品性和耐久性。该无碱玻璃可以用作液晶显示器基板用玻璃等。

[0188] 另外，2007 年 10 月 25 日申请的日本专利申请 2007-277802 号的说明书、权利要求、附图以及摘要的全部内容在此处引用，作为本发明的说明书的公开内容而并入。

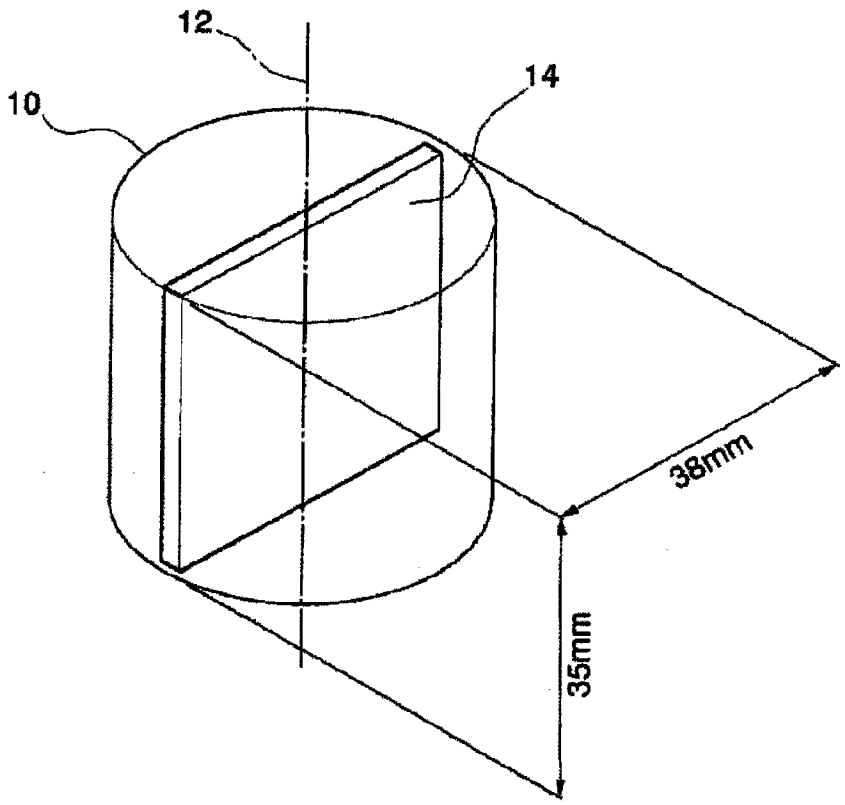


图 1