

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480012032.8

[51] Int. Cl.

C03C 3/078 (2006.01)

C03C 3/087 (2006.01)

H01J 5/04 (2006.01)

H01J 29/86 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年3月26日

[11] 授权公告号 CN 100376499C

[22] 申请日 2004.5.7

[21] 申请号 200480012032.8

[30] 优先权

[32] 2003.5.7 [33] FR [31] 03/05588

[86] 国际申请 PCT/FR2004/001132 2004.5.7

[87] 国际公布 WO2004/099096 法 2004.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2005.11.4

[73] 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 C·古拉斯

[56] 参考文献

CN1226878A 1999.8.25

US5858897A 1999.1.12

审查员 孙进华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书3页 说明书6页

[54] 发明名称

尤其用于生产基材的钠钙硅玻璃组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于生产基材或热稳定板的玻璃组合物,该组合物含有下述组分,其重量比如下:67-75重量%SiO₂、0.5-1重量%Al₂O₃、2-7重量%ZrO₂、2-9重量%Na₂O、4-11重量%K₂O、0-5重量%MgO、5-10重量%CaO、5-12重量%SrO、0-3重量%BaO、0-3重量%B₂O₃、0-2重量%Li₂O,还具有关系Na₂O+K₂O>10%,MgO+CaO+SrO+BaO>12%,所述组合物的热膨胀系数是80-90×10⁻⁷/°C。本发明还涉及所述的玻璃组合物用于生产基材,特别是发射显示屏的基材,和防火玻璃窗。

1.用于生产热稳定基材或热稳定板的玻璃组合物,其特征在於它含有下述组分,其重量比如下:

SiO ₂	67-75 %
Al ₂ O ₃	0.5-1 %
ZrO ₂	2-7 %
Na ₂ O	2-9%
K ₂ O	4-11 %
MgO	0-5 %
CaO	5-10%
SrO	5-12 %
BaO	0-3 %
B ₂ O ₃	0-3%
Li ₂ O	0-2%

还具有下述关系:

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 10\%$,

$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} > 12\%$,

所述组合物的热膨胀系数是 $80-90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

2.根据权利要求1所述的组合物,其特征在於所述热膨胀系数低於 $85 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

3.根据权利要求1所述的组合物,其特征在於所述热膨胀系数是 $81-84 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

4.根据权利要求1所述的组合物,其特征在於 MgO、CaO、SrO 和 BaO 的含量之和高於或等於 15%。

5.根据权利要求1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在於 Na₂O 和 K₂O 的含量之和是 10-15%。

6.根据权利要求1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在於 Na₂O 含量与 K₂O 含量的重量比低於或等於 0.7。

7.根据权利要求1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在於 SiO₂ 的

含量低于 71%。

8.根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在于 Al_2O_3 和 ZrO_2 的含量之和低于或等于 6%。

9.根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在于它含有下述组分,其重量比如下:

SiO_2	67-75 %
Al_2O_3	0.5-1 %
ZrO_2	2-5 %
Na_2O	2-4%
K_2O	7-11 %
MgO	0-2 %
CaO	6-10%
SrO	6-12 %
BaO	0-2 %
B_2O_3	0-3%
Li_2O	0-2%。

10.根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在于它的应变点高于 570°C 。

11.根据权利要求 10 所述的组合物,其特征在于它的应变点高于 580°C 。

12.根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在于它的液相线温度 T_{liq} 至多 1180°C 。

13.根据权利要求 12 所述的组合物,其特征在于它的液相线温度 T_{liq} 是 $1130-1170^\circ\text{C}$ 。

14.根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在于在温度至少等于 1160°C 下,它具有相应于 $\log \eta=3.5$ 的粘度。

15.根据权利要求 14 所述的组合物,其特征在于所述温度为 $1160-1200^\circ\text{C}$ 。

16.根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在于在温度不超过 1560°C 下,它具有相应于 $\log \eta=2$ 的粘度。

17.根据权利要求 16 所述的组合物,其特征在于所述温度不超过 1550°C 。

18.根据权利要求 1-4 中任一项权利要求所述的组合物,其特征在于它在 25

°C的密度小于3。

19.根据权利要求18所述的组合物,其特征在于所述密度小于2.7。

20.根据权利要求1-19中任一项权利要求所述的组合物在生产等离子体发射显示屏、场致发光显示屏或冷阴极显示屏基材中的应用。

21.根据权利要求20的应用,其中所述基材是用玻璃漂浮在熔化金属浴上得到玻璃带所切割的玻璃板得到的。

22.根据权利要求1-19中任一项权利要求所述的组合物在生产防火玻璃窗中的应用。

23.根据权利要求22的应用,其中所述防火玻璃窗是用玻璃漂浮在熔化金属浴上得到玻璃带所切割的玻璃板得到的。

尤其用于生产基材的钠钙硅玻璃组合物

本发明涉及适合于转变成玻璃带的玻璃组合物，特别是适合于采用“浮法”转变成玻璃带的玻璃组合物，其中可以切割出耐热玻璃板。这些玻璃板尤其可以用于生产基材，这些基材用于生产发射显示屏(écrans)，例如等离子体显示屏、场致发光显示屏和冷阴极显示屏(场致发射显示-FED)或防火玻璃窗。

生产这样一些基材所使用的玻璃是一种属于通常用于生产建筑物或汽车玻璃窗的钠钙硅玻璃类玻璃。如果这类玻璃在涉及耐化学腐蚀性、平面度和它有的这些缺陷方面是令人满意的，则在黄化性方面的性能水平对于目标应用就显得不足。

生产发射显示屏时，这种基材要经受多次处理，其目的是使其尺寸稳定以及使一组不同的化合物层固定，例如沉积在表面上的瓷漆。为了固定这些具有不同厚度的层，这种基材一般在高于 550°C 的温度下进行热处理。对此，重要的是使得所使用玻璃的膨胀系数与沉积在其表面上的化合物的膨胀系数为同一数量级，从而避免出现裂纹。如果钠钙硅玻璃一般具有合适的膨胀系数，而其温度稳定性不足时，就有必要将它置于矫正板上，以避免在热处理时出现任何变形。

另外，还观察到，带有以热处理银为基的层的钠钙硅玻璃基材易于显黄色彩。人们将这种黄化现象归因于 Ag^+ 离子在玻璃中迁移，其离子然后还原成 Ag^0 胶体微粒形式，它吸收 390-420nm 波长的光。玻璃黄化有助于使图像质量变差。

生产防火玻璃窗所使用的玻璃属于硼硅玻璃。这种玻璃具有良好的耐热性和耐热冲击性，其特征在于相对低的膨胀系数。由此可见这类玻璃的机械强度不可能通过热淬火得到显著地改善，因为它不允许在玻璃中有强应力蔓延。

在 WO-A-96/11887 中描述了一些能够得到玻璃板或基材的玻璃组合物，这些玻璃板或基材在约 550-600°C 下热处理时几乎不变形，还能经受热淬火。涉及具有等离子体显示屏所需性能的玻璃组合物，这些组合物使用不多的氧化铝或不使用氧化铝 Al_2O_3 (0-18%)，高比率的氧化锆 ZrO_2 (6.5-20%)，而 SiO_2 含量不超过 63%。

在FR-A-2 578 550中也描述了一些能够提供热稳定基材的组合物，它们含有氧化铝(0-5%)和氧化锆(5-10%)。

但是，在这些组合物中无论使用这一种组合物或另一种组合物，但都有玻璃的黄化现象存在。因此，还需要有改进的玻璃组合物，它们能够得到黄化程度尽可能低的玻璃。

本发明的目的是提出一种玻璃组合物，使用这种组合物能够生产出具有改进抗黄化性能的板或基材，它们还保持前面提到的性能，特别是至少与已知钠钙硅玻璃(verre silico-sodo-calcique)相当的热膨胀系数 α 。

本发明的目的是一种玻璃组合物，它们用于生产热稳定的基材或板，这种组合物含有下述组分，其重量比如下：

SiO ₂	67-75 %
Al ₂ O ₃	0.5-1 %
ZrO ₂	2-7 %
Na ₂ O	2-9%
K ₂ O	4-11 %
MgO	0-5 %
CaO	5-10%
SrO	5-12 %
BaO	0-3 %
B ₂ O ₃	0-3%
Li ₂ O	0-2%

还具有下述关系：

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 10\%$$

$$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} > 12\%$$

所述组合物的热膨胀系数是 $80-90 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，特别地低于 $85 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ，优选地 $81-84 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 。

使用本发明组合物得到的这些基材或板能经受住其应用(例如等离子显示屏)所需要的热处理，还具有与钠钙硅玻璃相比较低的黄化程度。改善玻璃黄化现象在于限制出现黄色，但这种改善不会损害玻璃的其它性能。

减少黄化基于选择高 SiO₂ 含量(等于或高于 67%)、非常低的 Al₂O₃ 含量

(0.5-1%)和低 ZrO_2 含量(2-7%)。借助于由本发明确定得到的组分组合,可以得到其热膨胀系数与传统钠钙硅玻璃的热膨胀系数仍为同一数量级的玻璃,即它在温度 20-300°C 下测量的热膨胀系数是 $80-90 \times 10^{-7}/^\circ C$, 特别地低于 $85 \times 10^{-7}/^\circ C$, 优选地 $81-84 \times 10^{-7}/^\circ C$ 。

上述组分组合还能够得到下退火温度(“应变点 (strain point)”)高于 570°C, 优选地高于 580°C 的玻璃, 其温度高于传统钠钙硅玻璃下退火温度约至少 70°C。由此可知, 在相应于玻璃粘度约 $10^{14.5}$ 泊 (poises) 的这个温度的应变点以下, 这种玻璃不再有任何的粘稠特性。因此, 这种应变点是一个评价玻璃温度稳定性的有意义的基准点。本发明玻璃的应变点可与已知用于生产显示屏的其它玻璃所达到的应变点相比(参见 WO 96/11 887 和 FR 2 758 550)。

本发明的玻璃在 25°C 的密度一般小于 3, 优选地约 2.7, 这个密度可与用于生产显示屏的现有玻璃的密度相比。

本发明的玻璃非常适合于与浮法配合的熔化技术, 其浮法操作是让玻璃漂浮于熔融金属浴, 特别是铅浴上。它们只会给在这类炉中通常使用的 AZS(氧化铝-氧化锆-二氧化硅)类耐火材料带来非常低的腐蚀。

本发明的玻璃能很容易熔化, 并且可以在与生产通常钠钙硅玻璃所保持温度具有同样数量级的温度下转化成玻璃带。

因此, 它们的液相线温度 T_{liq} 一般相应于可玻璃化原料的熔化温度, 至多 1180°C, 特别地 1130-1170°C。对于一个粘度(η , 泊), 例如 $\log \eta = 3.5$, 这些玻璃还具有一个至少等于 1160°C, 特别地 1160-1200°C 的温度。这个温度对于本技术领域的技术人员来说相应于进行玻璃成型操作的理想粘度。

本发明的组合物有一个由温差 $T_{\log \eta = 3.5} - T_{liq}$ (相应于能够进行玻璃熔化和成型的温度区域)为至少 10-30°C 所确定的“加工平台”。这个平台尽管很窄, 但足以保证在良好条件下成型, 特别是与炉子同时运行还没有什么大的危险。

下面确定了本发明玻璃组合物中这些组分的作用。

SiO_2 起作一个十分重要的作用。它的含量必须等于或高于 67%, 然而不要超过 75%: 更高些时, 可玻璃化混合物熔化和玻璃精炼需要高温, 而这种高温会造成炉子耐火材料过早磨损。二氧化硅低于 67 重量%时, 玻璃性能, 特别是黄化性能会降低。较好适应于在熔化金属浴上漂浮条件并具有更好性能的玻璃是 67-71 重量% SiO_2 。

氧化铝起稳定剂的作用。它有助于增加玻璃的耐化学腐蚀性和提高应变点。

ZrO₂ 也起稳定剂的作用。这种氧化物在一定范围内增加玻璃的耐化学腐蚀性和有利于提高应变点。ZrO₂ 的百分数一般不超过 7 重量%，以便不损害这种熔化。如果这种氧化物难以熔化，其优点是只是适当增加本发明玻璃在高温下的粘度，其它的氧化物，像二氧化硅或氧化铝则不同。使用 ZrO₂ 能够避免往这些玻璃中加入像 B₂O₃ 之类的氧化物或增加碱金属氧化物的量，这些氧化物的其中一个作用是降低玻璃粘度。

氧化铝和氧化锆起作足够类似的作用：Al₂O₃ 和 ZrO₂ 的含量之和优选地低于 6%。

氧化物 Na₂O 和 K₂O 在前面指出的范围内能够保持玻璃的熔化温度和在高温下的粘度。为此，这些氧化物的和依然等于或高于 10%，优选地是 10-15%。与传统的钠钙硅玻璃相反，Na₂O 和 K₂O 的存在能够显著增加耐化学腐蚀性，特别是耐水解性以及其电阻率。期望增加 Na₂O 和 K₂O 总含量时，优选的是增加 K₂O 的含量，因为这样能够使玻璃流化，不会过分降低应变点。有利地，Na₂O 含量与 K₂O 含量的重量比低于或等于 0.7。

碱土金属氧化物的作用在总体上是提高应变点：一般而言，它们的总含量，特别是 MgO、CaO、SrO 和 BaO 的总含量高于 12%，优选地高于或等于 15%。

超过约 15%，增加了玻璃的反玻璃化能力，并且可能变得与通过玻璃在熔化金属浴上漂浮生产玻璃的条件不相容。其实质性的是 CaO 和 MgO 能够增加应变点值。

为了将玻璃的反玻璃化作用保持在可接受的范围内，CaO 和 MgO 的重量含量分别不超过 5% 和 10%。

BaO 和 SrO 能够增加玻璃的耐化学腐蚀性，BaO 的作用也是降低熔化温度以及在高温下的粘度。

氧化硼(B₂O₃)是任选的。可以添加这种晶格结构氧化物或 SiO₂ 取代所述的氧化物。它可降低可玻璃化混合物的熔化温度以及高温下的玻璃粘度。它还可降低玻璃去玻璃化的能力，特别是同时还避免升高液相线温度。

氧化锂(Li₂O)也是任选的。它加入玻璃中的量可以不超过 2%，特别是其作用在于降低熔化温度。

总体上,本发明玻璃的熔化仍在可接受的温度范围内,其条件是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 的含量之和依然等于或低于 83 %, 优选地 80%。“可接受的范围”在这里应该理解是相应于一种粘度 η (例如 $\log \eta=2$)的玻璃温度不超过约 1560 $^\circ\text{C}$, 优选地 1550 $^\circ\text{C}$ 。

本发明的优选玻璃组合物含有下述组分, 其比例如下:

SiO_2	67-75 %
Al_2O_3	0.5-1 %
ZrO_2	2-5 %
Na_2O	2-4%
K_2O	7-11 %
MgO	0-2 %
CaO	6-10%
SrO	6-12 %
BaO	0-2 %
B_2O_3	0-3%
Li_2O	0-2%。

本发明的玻璃组合物可以用于生产耐热玻璃板, 特别用于生产等离子体、场致发光或冷阴极类显示屏的基材。由通过玻璃漂浮在熔化金属浴上所得到的连续玻璃带经切割玻璃板可以得到这些基材。其玻璃厚度可以是 0.5mm-10mm。

这些玻璃板还可以用于生产防火玻璃窗, 特别是通过切割浮法玻璃带也可以得到它们。

通过下表 1 中汇集的实施例将更好地了解本发明组合物所具有的优点。

实施例 1-4 描述了本发明的玻璃组合物。实施例 5 的玻璃相应于按照浮法生产玻璃带时所使用的通常钠钙硅玻璃组合物。实施例 6 的玻璃是 ASAHI 以商品名 PD200 销售的玻璃, 这种玻璃适合于生产发射显示屏。

每个实施例的重量含量和所得到玻璃的性能值都汇集于这个表中: 下退火温度(应变点)、热膨胀系数 $\alpha_{25-300^\circ\text{C}}$ 、 b^* 、 $T_{\text{liq}} - T_{\log \eta=3.5}$ 、 $T_{\log \eta=2}$ 和密度。

b^* 值代表玻璃黄化程度。它是按照下述方式测量的:

根据所述的“溅射法”在玻璃表面沉积一层金属银。然后, 这种玻璃以速

度 10°C/min 加热到 580°C, 在这个温度保持 30min, 然后以速度 5%/min 冷却到室温。将这种玻璃浸没在 HNO₃ 溶液中, 以除去银层。采用国际照明委员会(C.I.E.)于 1931 年描述的比色标准观察器, 使用光源 D65 测量了色座标 b*。

根据本技术领域的技术人员熟知的方法测量了其它的性能。

如实施例 1-4 所表明的, 本发明的玻璃在热处理后的黄化程度明显低于实施例 5 的钠钙硅玻璃或实施例 6 显示屏玻璃的黄化程度。

应指出, 与上述参比玻璃相比, 其系数 α 保持一个令人满意的值, 高于 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。

本发明玻璃的应变点比钠钙硅玻璃高得多, 与显示屏玻璃相比也有改善。

另外, 在浮法条件下能毫无问题地生产本发明的玻璃, 不管是在炉子中或在熔化金属浴上漂浮熔化, 因为温度 $T_{\log \eta = 3, 5}$ 与液相线温度 T_{liq} 之差仍是正的。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
SiO ₂	67.5	67.5	67.5	67.5	71.4	58.0
Al ₂ O ₃	0.50	0.50	0.50	0.50	0.60	6.75
ZrO ₂	2	2	2	2	0	2.85
Na ₂ O	2.0	4.0	3.0	3.0	14.0	4.1
K ₂ O	10.0	8.0	10.0	10.0	0	6.4
MgO	0	0	0	0	4	2.0
CaO	9	9	8	10	9.6	4.95
SrO	9	9	9	7	0	7.05
BaO	0	0	0	0	0	8
应变点(°C)	592	584	586	586	505	581
$\alpha(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	81.32	82.72	83.92	83.60	89.00	83.00
b*	≤2	≤2	≤2	≤2	8.2	6.4
$T_{\text{liq}} - T_{\log \eta = 3.5} (^{\circ}\text{C})$	≥10	≥10	≥10	≥10	65	155
$T_{\log \eta = 2} (^{\circ}\text{C})$	1559	1527	1558	1543	1450	1545
密度	2.71	2.71	2.71	2.70	2.52	2.76