



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월23일
(11) 등록번호 10-1765975
(24) 등록일자 2017년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/091 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7033855
(22) 출원일자(국제) 2011년05월18일
심사청구일자 2015년12월09일
(85) 번역문제출일자 2012년12월26일
(65) 공개번호 10-2013-0098894
(43) 공개일자 2013년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/037036
(87) 국제공개번호 WO 2011/149740
국제공개일자 2011년12월01일
(30) 우선권주장
12/788,559 2010년05월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20100047521 A1*
US20090142568 A1
JP2010059038 A
JP2009084075 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
고메즈, 시뉴
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 어퍼 텔레반 애비뉴 228
램버슨, 리사, 에이.
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 웨스트 힐로
드 3822
모레나, 로버트 엠.
미국, 뉴욕 14858, 린드레이, 브라운타운 로드
10904
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

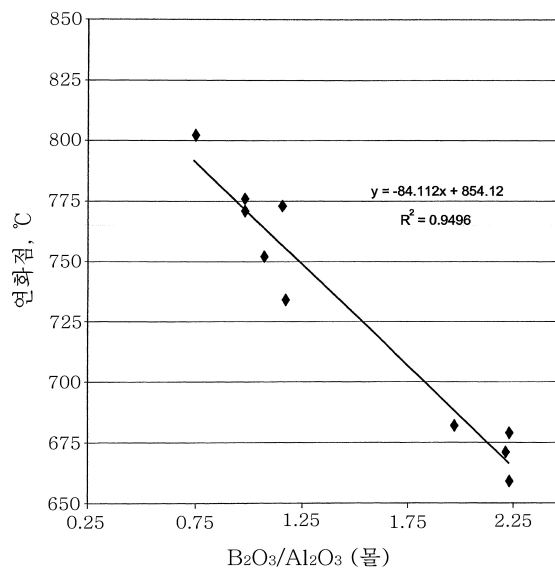
심사관 : 이창남

(54) 발명의 명칭 저 연화 온도 및 고 인성을 갖는 유리

(57) 요약

낮은 연화점 및 높은 인성을 갖는 유리. 상기 유리는 900℃ 미만의 연화점, 몇몇 구체 예에 있어서, 약 650℃ 내지 약 825℃의 범위의 연화점 및 화학적으로 강화되지 않은 유리에 대해 적어도 300 g의 압입자 손상 한계를 갖는 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리이다. 상기 유리는 알칼리 토금속, 납, 비소, 안티몬, 및, 몇몇 구체 예에 있어서, 리튬이 없다.

대표도 - 도2



명세서

청구범위

청구항 1

알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리로서, 상기 유리는 650℃ 내지 725℃의 연화점 및 적어도 300 g의 압입자 손상 한계 (indenter damage threshold)를 가지며, 여기서 상기 유리는 몰비는 B_2O_3/Al_2O_3 1.2 초과이며, 알칼리 토금속, 납, 비소 (arsenic), 및 안티몬이 없는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리는 압축 응력하의 표면층 및 3,000 g 내지 10,000 g의 압입자 손상 한계를 갖는 것을 특징으로 하는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 표면층은 이온 교환되고, 적어도 20 μm 의 층의 깊이 및 적어도 700 MPa의 압축 응력을 갖는 것을 특징으로 하는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리.

청구항 4

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리는 50~70 mol% SiO_2 ; 5~15 mol% Al_2O_3 ; 5~20 mol% B_2O_3 ; 0~15 mol% Li_2O ; 0~20 mol% Na_2O ; 및 0~10 mol% K_2O 를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 유리는 상기 유리의 점도가 적어도 5 KP인 온도에서 지르콘에 대해 불활성인 것을 특징으로 하는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리.

청구항 6

알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리로서, 상기 유리는 이온 교환된 압축 응력하의 표면층을 가지고, 850 내지 900℃ 미만의 연화점 및 적어도 45 kg의 압입자 손상 한계를 가지며, 여기서 몰비 R'_2O_3/R_2O 는 1.5 내지 1.7의 범위이며, 몰비 R_2O/Al_2O_3 는 0.95 내지 1.10의 범위이고, 여기서 $R'_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 및 $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$ 이며, 상기 유리는 알칼리 토금속, 납, 비소, 및 안티몬이 없는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리.

청구항 7

알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리로서, 상기 유리는 이온교환되고 압축 응력하의 표면층을 가지고, 연화점은

725℃ 내지 775℃의 범위이고, 몰비 R'_2O_3/R_2O 는 1.5 미만이며, 몰비 R_2O/Al_2O_3 는 1.2를 초과하고, 여기서 $R'_2O_3 = Al_2O_3 + B_2O_3$ 및 $R_2O = Li_2O + Na_2O + K_2O$ 이며, 압입자 손상 한계는 5 kg 내지 15 kg의 범위이며, 상기 유리는 알칼리 토금속, 납, 비소, 및 안티몬이 없는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리.

청구항 8

청구항 6 또는 7에 있어서,

상기 유리는 50~70 mol% SiO_2 ; 5~15 mol% Al_2O_3 ; 5~20 mol% B_2O_3 ; 0~15 mol% Li_2O ; 0~20 mol% Na_2O ; 및 0~10 mol% K_2O 를 포함하는 것을 특징으로 하는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리.

청구항 9

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리는 리튬이 없는 것을 특징으로 하는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리.

청구항 10

청구항 6항 또는 7항에 있어서, 상기 유리는 리튬이 없는 것을 특징으로 하는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 5월 27일자 출원된 미국 특허출원 제12/788,559호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 저 연화점 (softening point) 및 고 내손상성 (high damage resistance)을 갖는 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 마그네슘 알칼리 알루미늄실리케이트 및 소다 라임 (soda lime) 유리는 최근 가전 제품에 사용된다. 마그네슘 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 선택된 제품에 대한 원하는 형상으로 유리의 치짐을 위해 사용된 스틸 주형을 손상할 만큼 너무 높은 연화점을 종종 갖는 반면, 소다 라임 유리는 이온 교환에 의해 적절하게 강화될 수 없다. 부가적으로, 이러한 유리의 열팽창 계수는 높은 경향이 있어, 이에 따라 이들 유리의 제조는 빠른 온도 변화 동안에 균열 (cracking)되는 경향이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 저 연화점 및 고인성을 갖는 유리가 제공된다. 상기 유리는 900℃ 미만의 연화점, 몇몇의 구체 예에 있어서, 약 650℃ 내지 약 825℃ 온도범위의 연화점을 갖는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리이다. 상기 유리는 적어도 300 g의 압입자 손상 한계 (indenter damage threshold)를 갖고, 이온 교환에 의해 강화되었을 때, 적어도 3000 g의 손상 한계를 갖는다. 상기 유리는 토금속 (earth metals), 납 (lead), 비소 (arsenic), 및 안티몬 (antimony), 몇몇 구체 예에서는 리튬 (lithium)이 없다.

과제의 해결 수단

- [0005] 따라서, 본 발명의 하나의 관점은 650℃ 내지 825℃의 연화점 및 적어도 300g의 압입자 손상 한계를 갖는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리를 제공한다. 상기 유리는 알칼리 토금속, 납, 비소 및 안티몬이 없다.
- [0006] 본 발명의 제2 관점은 압축 응력하의 표면층, 900℃ 미만의 연화점, 및 적어도 5 kg의 압입자 손상 한계를 갖는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리를 제공한다. 상기 유리는 알칼리 토금속, 납, 비소 및 안티몬이 없다.

발명의 효과

- [0007] 본 발명의 유리는 낮은 연화점 및 높은 인성을 갖는다. 상기 유리는 900℃ 미만의 연화점, 몇몇 구체 예에 있어서, 약 650℃ 내지 약 825℃의 범위의 연화점 및 화학적으로 강화되지 않은 유리에 대해 적어도 300 g의 압입자 손상 한계를 갖는 알칼리 알루미늄노보로실리케이트 유리이다. 상기 유리는 알칼리 토금속, 납, 비소, 안티몬, 및 몇몇 구체 예에 있어서, 리튬이 없다.
- [0008] 이들 및 다른 관점들, 장점 및 두드러진 특징은 하기 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용, 첨부된 도면 및 청구항으로부터 더욱 명확해 질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 이온 교환에 의해 강화된 유리시트의 개략적인 단면도;
- 도 2는 B_2O_3/Al_2O_3 비의 함수에 따른 유리의 연화점의 그래프;
- 도 3은 이온 교환 전 (전-IX) 및 이온 교환 후 (후-IX)의 다양한 유리에 대한 손상 한계 하중 (damage threshold loads)의 그래프;
- 도 4는 몰비 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ 의 함수에 따른 손상 한계의 그래프;
- 도 5는 몰비 $\Sigma R'_2O/\Sigma Al_2O_3$ 의 함수에 따른 손상 한계의 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하 상세한 설명에 있어서, 유사한 참조 기호 (reference character)는 도면에 도시된 몇가지 도에 대하여 유사하거나 대응하는 부품을 지정한다. 이것은 또한, 특별한 언급이 없는 한, "상부", "하부", "외부", "내부" 등과 같은 용어는 편의상의 낱말이고, 한정 용어로서 구성되는 것은 아니다. 부가적으로, 군 (group)이 요소의 군 및 이의 결합의 적어도 하나를 포함하는 경우, 상기 군은 독립적으로 또는 서로 결합하여 인용된 다수의 이들 요소를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 유사하게, 상기 군이 요소의 군 및 이의 결합의 적어도 하나로 이루어진 경우, 상기 군은 독립적으로 또는 서로 결합하여 인용된 다수의 이들 요소로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 별도의 언급이 없는 한, 인용된 경우, 값의 범위는 상기 범위의 상한 및 하한 모두를 포함한다. 별도의 언급이 없는 한, 요소 및 화합물의 모든 농도는 몰 퍼센트 (mol%)로 표현된다.
- [0011] 일반적으로 도면, 특히 도 1을 참조한 설명은 특정 구체 예를 기술할 목적을 위한 것이고, 본 발명 또는 하기

첨부된 청구항을 제한하는 것은 아니다. 상기 도면은 반드시 동일한 규모는 아니며, 상기 도면의 어떤 특징 및 어떤 도들 (views)은 명확하고 간결한 관점에서 규모 및 도식 측면에서 과장되게 보일 수 있다.

[0012] 여기서 사용된 바와 같이, 용어 "연화점 (softening point)" 및 "연화온도 (softening temperature)"는 유리가 흐르는 온도이고, $10^{7.6}$ poise (P)의 점도를 갖는다. 특별한 언급이 없다면, 용어 "압입자 한계 (indenter threshold)"는 상기 압입 (indent)의 모서리에 비커스 (Vickers)(즉, 방사상) 크랙을 시작하는데 요구된 비커스 압입자 상의 하중 (load)을 의미한다.

[0013] 랩탑 (laptop) 컴퓨터에서 휴대폰, 음악 및 비디오 플레이어 및 이와 유사한 범위의 전자 제품은 이온 교환에 의해 강화될 수 있는 마그네슘 알칼리 알루미늄실리케이트 유리와 같은 유리를 종종 포함한다. 그러나, 이러한 유리는 선택된 제품에 대한 원하는 형상 또는 3차원 형태로 상기 유리의 저짐을 위해 사용된 스틸 주형을 손상시킬 만큼 너무 높은 연화점을 갖는다. 부가적으로, 이러한 유리의 열팽창계수 (CTE)는 높은 경향 (예를 들어 약 $91 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)이 있어, 이에 따라 이들 유리의 제조는 빠른 온도 변화 동안에 균열되는 경향이 있다.

[0014] 따라서, 이러한 제품에 적합하고, 낮은 연화 온도 및 낮은 CTE를 갖는 유리 제품은 제공된다. 부가적으로, 상기 유리는 우수한 이온 교환 특성을 갖고, 균열 발생에 대한 높은 저항성을 가지며, 용융 성형이 가능하다. 상기 유리 제품은, 몇몇의 구체 예에서, 약 900°C 미만의 연화점, 다른 구체 예에서, 약 825°C 미만의 연화점, 또 다른 구체 예에서, 약 650°C 내지 약 825°C 온도 범위에서의 연화점을 갖는 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리를 포함한다. 몇몇 구체 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 이온 교환에 의한 화학적 강화없는 적어도 300 g의 압입자 손상 한계를 갖는다. 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 알칼리 토금속 및 납이 없다. 몇몇 구체 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 리튬, 비소, 안티몬 및/또는 전이금속 (transition metals) 중의 적어도 하나가 없다.

[0015] 몇몇 구체 예에서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 이온 교환에 의해 강화된다. 이러한 공정에 있어서, 상기 유리의 표면 층에서 이온은 상기 유리에 존재하는 이온보다 같은 원자가 또는 산화 상태를 갖는 더 큰 이온으로 대체 - 또는 교환 - 된다. 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리의 표면층에서 이온 및 상기 더 큰 이온은 Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , 및 이와 유사한 일가 금속 양이온이지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0016] 이온교환 공정은 상기 유리에서 더 작은 이온과 교환될 더 큰 이온을 함유하는 용융염 용기 (molten salt bath)에 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리를 침지시키는 단계를 통상적으로 포함한다. 용기 조성물 및 온도, 침지 시간, 염 용기 (용기들)에서 유리의 침지 수, 다중 염용기의 사용, 어닐링 (annealing), 세척 및 이와 유사한 부가적인 단계를 포함하지만, 이에 한정되지 않는 상기 이온 교환 공정에 대한 파라미터는 일반적으로 유리의 조성물 및 강화 작용에 의해 달성될 수 있는 유리의 원하는 층의 깊이 및 압축응력에 의해 결정되는 것은 당업자에게 자명할 것이다. 실시 예의 방법으로, 알칼리 금속-함유 유리의 이온 교환은 더 큰 알칼리 금속이온의 질산염, 황산염 및 염화물과 같은 염 (이에 한정되지 않음)을 함유하는 적어도 하나의 용융염 용기에 침지시킴으로서 달성될 수 있다. 상기 용융염 용기의 온도는 통상적으로 약 380°C 내지 약 450°C 온도범위이고, 침지 시간은 약 16시간 이상이다. 그러나, 상술한 것과 다른 온도 및 침지 시간은 사용될 수 있다. 이러한 이온교환 처리는 통상적으로 압축 응력하에서 (여기서 "층의 깊이" 또는 "DOL"이라 함) 외부 표면층을 갖는 강화된 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리를 결과한다.

[0017] 이온 교환에 의해 강화된 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리 시트의 단면 도를 도 1에 도시하였다. 강화된 유리 시트 (100)는 두께 t, 실질적으로 서로 평행인 제1 표면 (110) 및 제2 표면 (120), 중심부 (115), 및 제1 표면 (110)과 제2 표면 (120)을 연결하는 가장자리 (130)를 갖는다. 강화된 유리시트 (100)는 제1 표면 (110) 및 제2 표면 (120)으로부터 확장된 각각의 표면 하부로 깊이 d_1 , d_2 를 갖는 강화 표면층 (112, 122)을 갖는다.

강화 표면층 (112, 122)은 압축 응력 하에 있는 반면, 중심부 (115)는 인장 응력 (tensile stress) 하 또는 인장 (tension) 상태이다. 상기 중심부 (115)에서 인장 응력은 강화된 표면층 (112, 122)에서 압축 응력과 균형을 이루고, 따라서 강화된 유리시트 (100)에서 평형을 유지한다. 상기 깊이 d_1 , d_2 로 확장된 상기 강화된 표면층 (112, 122)은 일반적으로 층의 깊이로 독립적으로 언급된다. 가장자리 (130)의 부분 (132)은 상기 강화 공정의 결과로서 또한 강화될 수 있다. 강화된 유리시트 (100)의 두께 t는 일반적으로 약 0.1 mm 내지 약 2 mm의 범위이다. 하나의 구체 예에 있어서, 두께 t는 약 0.5 mm 내지 약 1.3 mm의 범위이다.

[0018] 상기 이온 교환된 유리 시트 (100)는 적어도 3000 g의 압입자 손상 한계를 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 상기

알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리의 압입자 한계는 약 3000 g 내지 약 10,000 g의 범위이다. 하나의 구체 예에 있어서, 이온 교환된 표면 층 (112, 122)은 각각 적어도 20 μm 층의 깊이 및 적어도 약 500 MPa의 압축 응력을 갖는다.

[0019] 몇몇의 구체 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 50~70 mol% SiO_2 ; 5~15 mol% Al_2O_3 ; 5~20 mol% B_2O_3 ; 0~15 mol% Li_2O ; 0~20 mol% Na_2O ; 및 0~10 mol% K_2O 으로 이루어지거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 포함하며; 알칼리 토금속이 실질적으로 없다 (즉, 알칼리 토금속은 적극적 또는 의도적으로 유리에 첨가되지 않았지만, 미량의 오염물질로써 소량 존재할 수 있다). 몇몇 구체 예에 있어서, 상기 유리는 청정제 (fining agent)로 첨가될 수 있는 10 mol% 까지의 P_2O_5 및/또는 3.3 mol% 까지의 SnO_2 를 더욱 포함할 수 있다.

몇몇 구체 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 또한 실질적으로 리튬, 안티몬, 비소, 은 또는 구리 중 적어도 하나가 없다. 또 다른 구체 예에 있어서, 플루오르 (fluorine), 염소 (chlorine) 및 브롬 (bromine)과 같은 할로젠은 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리에 청정제로 첨가될 수 있다. 선택적으로 3.3 mol%의 SnO_2 은 청정제로 첨가시킬 수 있다.

[0020] 몇몇 구체 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 용융-드로잉 (fusion-drawing), 슬롯-드로잉 (slot-drawing), 리-드로잉 (re-drawing), 및 이와 유사한 것 (이에 한정되지 않음)과 같은 기술분야에서 알려진 방법을 사용하여 인발 (down-drawn)시키고, 적어도 135 kpoise (KP)의 액상 점도를 갖는다. 또 다른 구체 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 적어도 1 Mpoise (MP)의 점도를 갖는다. 상술한 구체 예 모두에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는, 몇몇 구체 예에 있어서, 상기 유리의 점도가 적어도 5 kpoise의 점도를 갖는 온도에서 지르콘에 대해 불활성이다.

[0021] 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리의 대표적인 조성물 및 물리적 특징은 하기 표 1a 및 1b에 기재하였다. 변형점 (strain point), 어닐링 점 (anneal point) 및 연화점과 같은 특성은 섬유 연신율 (fiber elongation)에 의해 결정된다. 층의 깊이 및 표면 압축응력 (CS)과 같은 이온 교환 (IX) 특성은 각각 DOL 및 CS 값으로 부터 산출되어질 중심 인장 또는 중심 인장 응력을 갖는 편광현미경 (polarized microscopy) 및/또는 표면 응축 미터에 의해 얻어진다.

[0022] 표 1a에서 기재된 상기 이온 교환 특성은 단일-단계 이온 교환 처리 (즉, 단일 이온 교환 또는 100% NaNO_3 또는 NaNO_3 및 KNO_3 의 혼합물 (중량비 60/40, 80/20, 또는 90/10)의 염용기에서 상기 유리의 침지)를 사용하여 얻어진다. 대부분의 경우에, 본 발명의 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 (일반적으로 100 μm 보다 큰) 고 DOL 및 상대적으로 낮은 CS (< 50 MPa)를 특징으로 한다. 더 높은 압축 응력은 상기 유리를 제1 이온 교환 또는 염용기에서 침지시킨 다음, 제2 이온 교환 또는 제1 용기와는 다른 조성물을 갖는 염용기에서 침지시키는 두 단계 IX 공정을 사용함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어, 두 단계 이온 교환 공정은 100% NaNO_3 또는 중량비 60% KNO_3 /40% NaNO_3 의 혼합물의 조성물을 갖는 제1 용기에서 390°C 내지 410°C 온도 범위로, 2 내지 15 시간동안 침지시킨 다음, 100% KNO_3 또는 더 큰 양이온 (예를 들어, RbNO_3)염의 제2 용기에서 390°C 내지 410°C 온도 범위로, 5분 내지 15 시간의 시간 범위에서 침지시키는 단계를 포함한다.

[0023] 하기 표 1b는 조성물 및 추가적인 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리의 열 및 기계적 특징을 기재하였다. 층의 깊이 및 압입 손상 한계는 100% NaNO_3 용기 또는 중량비 60% KNO_3 및 40% NaNO_3 를 포함하는 용기를 사용하여 이온 교환시킨 유리에 대해 보고된다. 혼합된 K^+/Na^+ 용기들에서의 이온-교환은 상기 용기로부터의 Na^+ 로 대체될 상기 유리의 Li^+ 뿐만 아니라 상기 용기로부터의 K^+ 로 대체될 상기 유리의 Na^+ 도 허용하고, 따라서 상기 유리 표면에 압축응력을 증가시킨다. 순차적으로 상기 표면에 CS의 증가는 유리의 내손상성에 기여한다. 상기 기본 유리 (즉, 이온 교환 전, 표 1b에서 "전-IX")에 대해 측정된 손상 한계는 또한 기재되었다. 100% NaNO_3 용기에서 이온 교환은 $\text{KNO}_3 : \text{NaNO}_3$ 의 60 : 40 중량퍼센트 혼합물의 혼합된 염 용기를 사용하여 얻어진 것과, 만약 동일하지 않다면, 비교 가능한 층의 깊이를 생성한다. NaNO_3 에서 이온교환된 유리의 손상 한계는 이온 교환 전의 기본 유리에 대해 측정한 값보다 적어도 3배는 더 크다. 혼합된 $\text{KNO}_3 : \text{NaNO}_3$ 용기에서 이온 교환된 유리의 손상 한계는 이온 교환 전 기본 유리에 대해 측정한 값보다 적어도 5배는 더 크다.

[0024] [표 1a]

[0025] 본 발명의 알칼리 알루미늄조보로실리케이트 유리의 대표적인 조성물 및 기계적 특징

	A		B		C		D		E	
조성물	Wt%	몰 %	Wt%	몰 %	Wt%	몰 %	Wt%	몰 %	Wt%	몰 %
SiO₂	59.1	63.7	60.8	65.7	58.4	63.9	60.6	65.7	61.1	63.9
Al₂O₃	11.8	7.4	17.7	11.3	11.3	7.3	19.2	12.3	11.8	7.3
B₂O₃	17.7	16.4	11.9	11.1	17.3	16.3	9.7	9.1	18.1	16.3
Li₂O	2.1	4.4	2.1	4.6	1.6	3.5	2.3	5.0	3.1	6.5
Na₂O	6.9	7.1	5.9	6.2	2.8	3.0	6.3	6.6	5.9	6.0
K₂O	1.5	1.0	1.6	1.1	8.6	6.0	1.9	1.3	---	---
B₂O₃/Al₂O₃ (몰 %)	2.2		1.0		2.2		0.7		2.2	
ΣR₂O (몰 %)	12.1		11.9		12.5		12.9		12.5	
ΣR₂O/Al₂O₃ (몰 %)	1.6		1.1		1.7		1.1		1.7	
변형점	457°C		486°C		457°C		506°C		465°C	
어닐링점	496°C		532°C		497°C		555°C		501°C	
연화점	671°C		771°C		679°C		802°C		659°C	
CTE (x 10⁻⁷/°C)	67.0		63.0		66.3		65.2		59.2	
밀도 (g/cm³)	2.34		2.31		2.33		2.33		2.32	
200P에서 온도			1619°		1409°		1678°			
액상 온도			880°C		< 770°C		960°C			
액상 점도			2MP		6MP		> 6MP			
IX 특성			60:40 NaNO ₃ /KNO ₃ , (360°-8hr)		60:40 NaNO ₃ /KNO ₃ , (340°-4hr)					
DOL (μm)			75		12					
CS (MPa)			240		157					
CT (MPa)			31		2.0					
압입 손상 한계 하중(g) -전 이온교환(IX)	측정되지 않음		500		500		측정되지 않음		300	

[0026]

[0027] [표 1b]

[0028] 본 발명의 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리의 대표적인 조성물 및 물리적 특징

조성물	F		G		H		I	
	Wt%	몰 %	Wt%	몰 %	Wt%	몰 %	Wt%	몰 %
SiO₂	60.5	65.7	61.7	65.7	61.8	65.7	62.5	65.7
Al₂O₃	19.2	12.3	19.6	12.3	19.7	12.3	16.7	10.3
B₂O₃	9.8	9.1	10.0	9.1	7.8	7.1	10.1	9.1
Li₂O	2.3	5	3.3	7	3.3	7	3.3	7
Na₂O	6.3	6.6	4.5	4.6	6.4	6.6	6.5	6.6
K₂O	1.9	1.3	1.9	1.3	1.9	1.3	1.9	1.3
B₂O₃/Al₂O₃ (몰 %)	0.74		0.74		0.58		0.88	
ΣR₂O (몰 %)	12.9		12.9		14.9		14.9	
ΣR₂O/Al₂O₃ (몰 %)	1.05		1.05		1.21		1.45	
변형점	492°C		491°C		480°C		468°C	
어닐링점	540°C		538°C		521°C		507°C	
연화점	785°C		786°C		731°C		691°C	
CTE (x 10⁻⁷/°C)	66		62		70		69	
밀도 (g/cm ³)	2.334		2.327		2.261		2.369	
200P에서 온도	1633°C		1608°C		1614°C		1544°C	
액상온도	890°C		990°C		955 °C		880°C	
액상점도	6MP		0.4MP		>20MP		0.3MP	
IX 특성								
10h 동안 390°C의 NaNO ₃ 에서 DOL(μm)	294		270		245		265	
10h 동안 390°C의 60%KNO ₃ /40%NaNO ₃ 에서 DOL(μm)	294		270		245		240	
압입 손상 한계하중(gf)								
전-IX	1000		1000		1000		500	
후-IX								
10h 동안 390°C에서 NaNO ₃	3000		3000		3000		3000	
10h 동안 390°C에서 60%KNO ₃ /40%NaNO ₃	5000		7000		6000		6000	

[0029]

[0030] 상기 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리에서 B₂O₃/Al₂O₃의 비는 본 발명의 유리의 연화점을 낮추는 인자일 수 있음을 확인하였다. 표 1a에 기재된 유리의 연화점은 도 2에서 상기 B₂O₃/Al₂O₃ 몰비의 함수에 따라 도시된다.

고온 점도 및 연화점 데이터에 기초하여, 1600°C 미만의 200P 온도 (즉, 유리가 200 poise의 점도를 갖는 온도)는 750°C 미만의 유리 연화점을 일반적으로 결과한다. 도 2에서 나타난 데이터의 선형 회귀 곡선 분석 (linear regression curve analysis)으로부터의 계산에 따르면, 1.2보다 더 큰 B₂O₃/Al₂O₃ 몰비는 본 발명의 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리에 대해 750°C 미만의 연화점을 달성하기 위해 필수적이다.

[0031]

본 발명의 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리는 알칼리 알루미늄오실리케이트 및 소다-라임 유리보다 더 큰 내손상이 있다. 이들 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리의 본질적인 더 큰 내손상은 구조체에서 비-가교 산소 (non-bridging oxygens)의 결손과 관련된다. 이러한 본질적인 내손상성은 이온 교환을 통해 유리에 압축층을 첨가시켜 더욱 개선된다. 이온 교환 전 (전-IX) 및 이온 교환 후 (후-IX)의 다양한 유리에서 얻어진 손상 한계 하중은 도 3에서 비교된다. 알칼리 알루미늄오실리케이트 및 소다-라임 유리는 이온 교환 전 각각 100 g 및 300 g의 손상 한계를 갖는 반면, 본 발명의 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리는 전-이온 교환 손상 한계가 적어도 500 g 및 경우에 따라서는, 적어도 1000 g (표의 실시 예 참조)이다. 이온 교환에 의해 강화된 경우, 상기 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리의 몇몇 구체 예는 7000 g 만큼 높은 손상 한계를 나타낸다. 반대로, 약 10 μm의 압축층의 깊이 및 약 650 MPa의 압축 응력을 갖는 이온 교환된 소다-라임 유리는 약 800 g의 최대 손상 한계에 도달한다. 5000 g만큼 고 손상 한계는 약 50 μm의 DOL 및 약 750 MPa의 압축 응력을 갖는 이온 교환된 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리에서 달성될 수 있다. 본 발명에 따른 유리의 실리카 함량의 증가 및/또는 알루미늄 농도의 감소에 의해, 본 발명의 유리에 노출시 지르콘의 붕괴 (breakdown)의 정도 또는 재활성

(reactivity)은 감소될 수 있다.

[0032] 몇몇 구체 예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리는 이온 교환에 의해 강화된 경우, 응축 압력 하에 표면층, 900℃ 미만의 연화점 및 적어도 5 kg의 압입자 손상 한계를 갖는다. 이들 구체 예에 있어서, 상기 유리는 50~70 mol% SiO₂; 5~15 mol% Al₂O₃; 5~20 mol% B₂O₃; 0~15 mol% Li₂O; 0~20 mol% Na₂O; 및 0~10 mol% K₂O로 필수적으로 이루어지거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 포함하며, 알칼리 토금속이 실질적으로 없다. 몇몇 구체예에 있어서, 상기 유리는 청징제로서 첨가될 수 있는 10 mol% 까지의 P₂O₅ 및/또는 3.3 mol% 까지의 SnO₂를 더욱 포함할 수 있다. 몇몇 구체예에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리는 또한 리튬, 안티몬, 비소, 납, 은 및 구리 중 적어도 하나는 없다. 또 다른 구체예에 있어서, 플루오르, 염소 및 브롬과 같은 할로젠은 상기 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리에 청징제로 첨가될 수 있다. 이들 유리의 다양한 구성 성분의 농도를 조정하여, 낮은 연화점, 더 큰 인성, 고 압축 응력 및 층의 깊이 및 저 지르콘 붕괴 점도와 같은 원하는 특성의 조합을 갖는 유리는 얻어질 수 있다. 더 낮은 연화점은, 예를 들어, 상기 유리의 붕소 및 알칼리 함량을 증가시키는 반면, 실리카 및 알루미늄의 농도를 낮추어 얻어질 수 있다.

[0033] 이온 교환에 의한 유리의 강화에 따른 더 큰 인성 (즉, 더 높은 손상 한계)은, 몰비 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ 의 범위가 약 1.5 내지 약 1.7이고, 몰비 $\Sigma R_2O/Al_2O_3$ 의 범위가 1.12 이하가 되도록, 알루미늄 및 B₂O₃ (여기서 R'₂O₃라고도 함) 및 상기 알칼리 금속산화물 (여기서 R₂O라고도 함)의 농도를 조정하여 달성될 수 있다. 손상 한계에서 비 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ 의 효과는 도 4에 나타내었다. 상기 손상 한계는 $1.5 \leq \Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O \leq 1.7$ 범위를 벗어나는 상기 비율의 값에 따라 급격히 떨어진다. 압입 하중에서 비 $\Sigma R_2O/Al_2O_3$ 의 효과는 도 5에서 도시된다. 압입 하중은 상기 비율이 더 높은 값으로부터 전하 균형 조성물 (1.00)을 접근시킴에 따라 급속히 증가한다. 더 큰 층의 깊이 및 표면 압축 응력은 상기 유리의 알루미늄 함량을 증가 및/또는 붕소 함량을 낮추는 이온 교환을 통해 달성할 수 있다.

[0034] 본 발명의 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리의 조성물은 각 유리에서 나타난 연화 온도 및 인성의 조합에 따라 분류될 수 있다. 유리의 어떤 그룹은 상기 유리가 약 725℃ 내지 약 775℃ 범위의 연화점 및 약 1550℃ 내지 약 1600℃ 범위의 200 poise (200P) 온도를 갖을 때 "연화 및 인성"으로 간주된다. 이온 교환에 의해 강화된 때, 이들 유리는 약 5 kg 내지 약 15 kg의 범위에서 손상 한계 하중을 갖는다. 조성과 관련하여, 이들 연화 및 인성 유리에 대한 $\Sigma R'_2O_3/\Sigma R_2O$ 비는 1.5 미만이고, $\Sigma R_2O/Al_2O_3$ 비는 1.12보다 더 크다. 부가적으로, 이러한 연화 및 인성 유리는 1 MP (megapoise)보다 더 큰 액상 점도 및 약 5 kP (kpoise) 내지 약 15 kP의 범위에서 지르콘 붕괴 점도를 갖는다. 연화 및 인성 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리의 특성 및 대표적인 조성물은 하기 표 2에서 기재하였다.

[0035] [표 2]

[0036] 연화 및 인성 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리의 특성 및 대표적인 조성물

	연성+인성 유리			
조성물 범위	$R_2O_3/R_2O < 1.5$, $R_2O/Al_2O_3 > 1.2$			
통상적 특성	연화점 : 725-775°C 200P 온도 : 1550-1600°C 한계 하중 : 5-15kg			
실시 예	AA	BB	CC	DD
조성물 (몰 %)				
SiO ₂	63.7	61.2	65.7	60.2
Al ₂ O ₃	12.0	12.5	8.0	12.5
B ₂ O ₃	8.0	10.0	10.0	10.0
Na ₂ O	15.7	15.7	15.7	15.7
K ₂ O	0.6	0.6	0.6	0.6
P ₂ O ₅	---	---	---	1.0
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1
연화점	761°C	752°C	725°	759°
200P 온도	1596°C	1549°C	1446°	1532°
이온교환 ¹				
온도	390°C	410°C	420°C	420°C
시간	15 hr	12 hr	15 hr	12 hr
CS	975 MPa	805 MPa	642 Mpa	680 MPa
DOL	20 μm	40 μm	35 μm	61 μm
한계 하중	6 kg	15 kg	시험되지 않음	시험되지 않음
기타 특성	액상 점도 : >1MP 지르콘 파손 : 5-15 kP			

[0037]

[0038] ¹100% KNO₃ 염용기에서 이온교환.

[0039] 중간의 연화 및 인성을 갖는 본 발명의 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리는 이온 교환에 의해 강화된 경우, 약 800°C 내지 약 825°C 범위에서 연화점, 약 1600°C 내지 약 1650°C 범위에서 200P 온도 및 약 25 kg 내지 약 40 kg 범위에서 손상 한계 하중을 갖는다. 부가적으로, 상기 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리의 중간 그룹에서 유리는 1 MP보다 큰 액상 점도 및 약 15 kP (kpoise) 내지 약 40 kP 범위에서 지르콘 붕괴 점도를 갖는다. 이들 유리의 몰비 $R_2'O_3/R_2O$ 는 약 1.5 내지 약 1.7의 범위이고, 몰비 R_2O/Al_2O_3 는 약 1.1 내지 약 1.2의 범위이다. 중간 연화 및 인성을 갖는 알칼리 알루미늄보로실리케이트 유리의 대표적인 조성물은 하기 표 3에 기재하였다.

[0040] [표 3]

[0041] 중간 연화 및 인성을 갖는 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리의 특성 및 대표적인 조성물

	중간 인성을 갖는 유리					
조성물 범위	$R_2O_3/R_2O=1.5-1.7$, $R_2O/Al_2O_3=1.1-1.2$					
통상적 특성	연화점 : 800-825°C 200P 온도 : 1600-1650°C 한계 하중 : 25-35kg					
실시 예 (196 시리즈)	EE	FF	GG	HH	II	JJ
조성물 (몰 %)						
SiO ₂	61.5	61.2	61.3	60.0	60.5	60.5
Al ₂ O ₃	13.2	13.5	14.0	14.1	13.8	14.0
B ₂ O ₃	10.5	10.0	9.5	10.2	10.2	10.0
Na ₂ O	14.3	14.7	14.7	15.2	15.0	15.0
K ₂ O	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
SnO ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
연화점	801°C	798°C	825°C	803°	795°	825°
200P 온도	1633°C	1630°C	1651°C	1591°	1590°	1625°
이온교환 ¹ 온도 시간 CS DOL 한계 하중	410°C 15 hr 758 MPa 41μm 30-35 kg	390°C 15 hr 818 MPa 35μm 25-30 kg	390°C 15 hr 830 MPa 41μm 50 kg	410°C 15hr 775 MPa 40μm 35-40 kg	390°C 15 hr 834 MPa 39μm, 35-40 kg	410°C 15 hr 701MPa 56μm 30 kg
기타 특성	액상 점도 : >1 MP 지르콘 파손: 15-40 kP					

[0042]

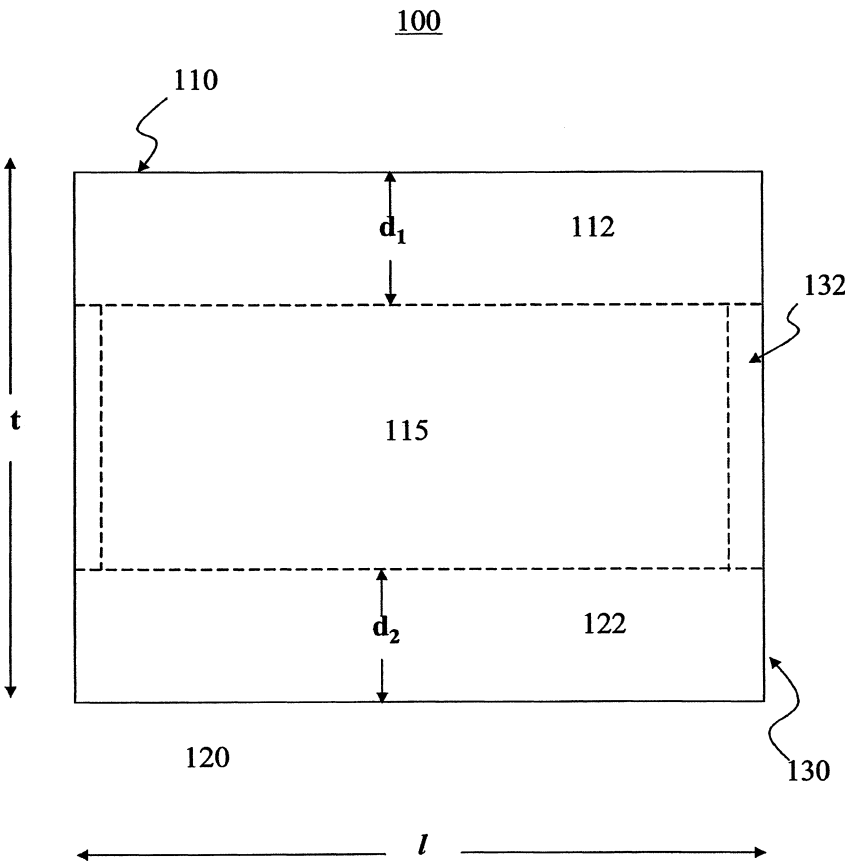
[0043] ¹100% KNO₃ 염용기에서 이온교환.

[0044] 본 발명의 고인성 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리는 약 850℃ 내지 약 900℃ 범위의 연화점 및 약 1650℃ 내지 약 1700℃의 범위의 200P 온도를 갖는다. 이온 교환된 경우, 상기 유리는 적어도 약 45 kg의 손상 한계 하중을 갖는다. 이러한 유리는 각각 1 MP보다 큰 액상 점도 및 약 35kP 내지 약 50 kP 범위에서 지르콘 붕괴 점도를 갖는다. 이들 유리에 대해 상기 몰비 R_2O_3/R_2O 는 약 1.5 내지 약 1.7의 범위이고, 몰비 R_2O/Al_2O_3 는 약 0.95 내지 약 1.10의 범위이다. 고인성 알칼리 알루미늄오보로실리케이트 유리의 대표적인 조성물은 하기 표 4에 기재하였다.

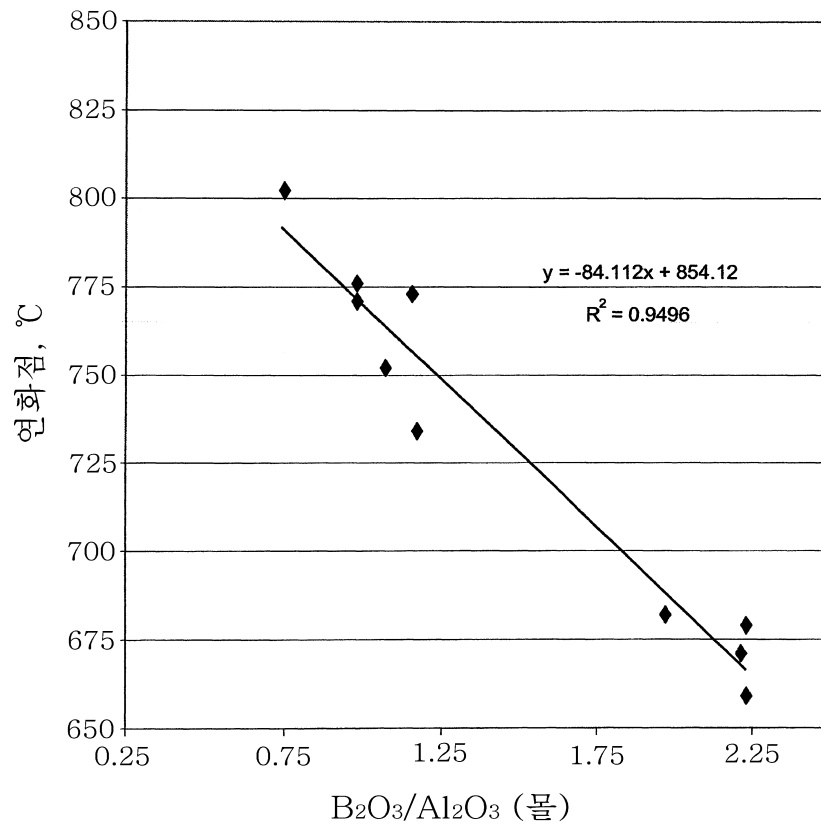
[0045] [표 4]

도면

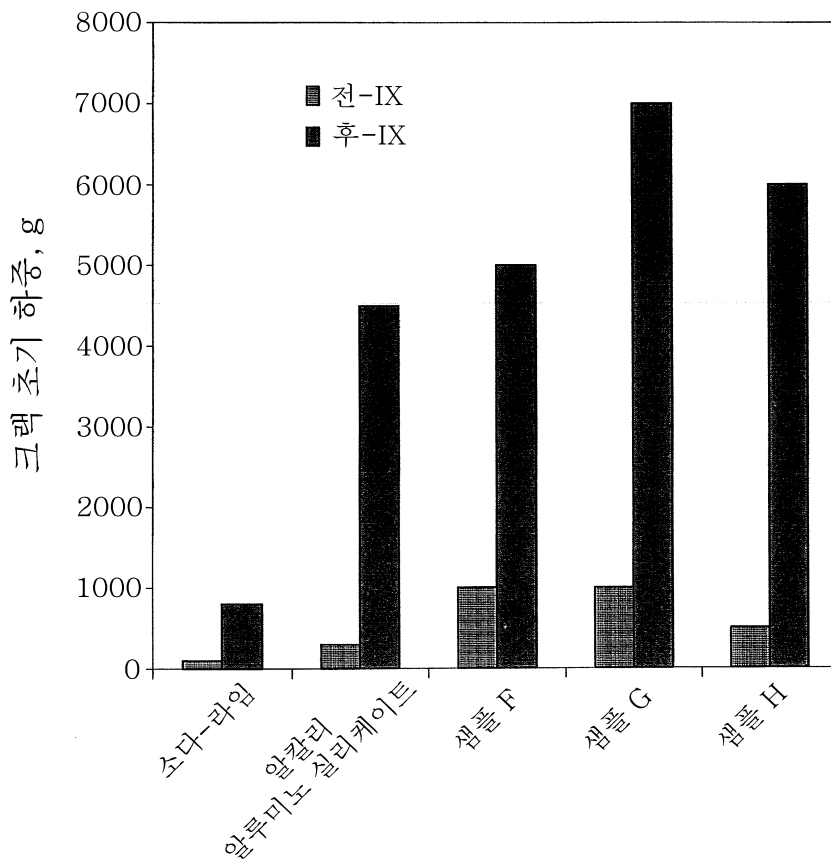
도면1



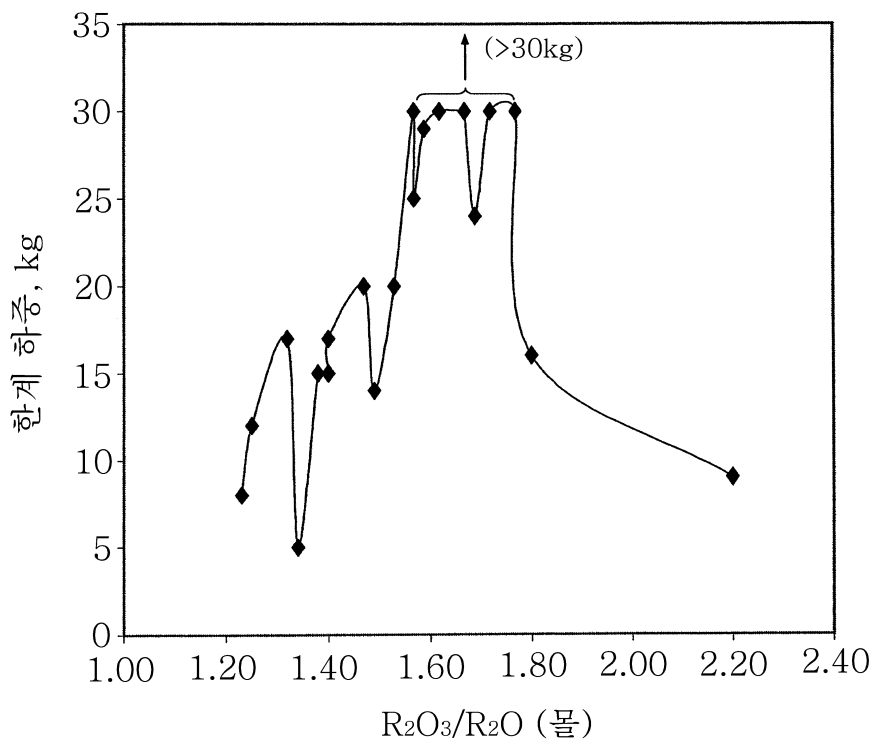
도면2



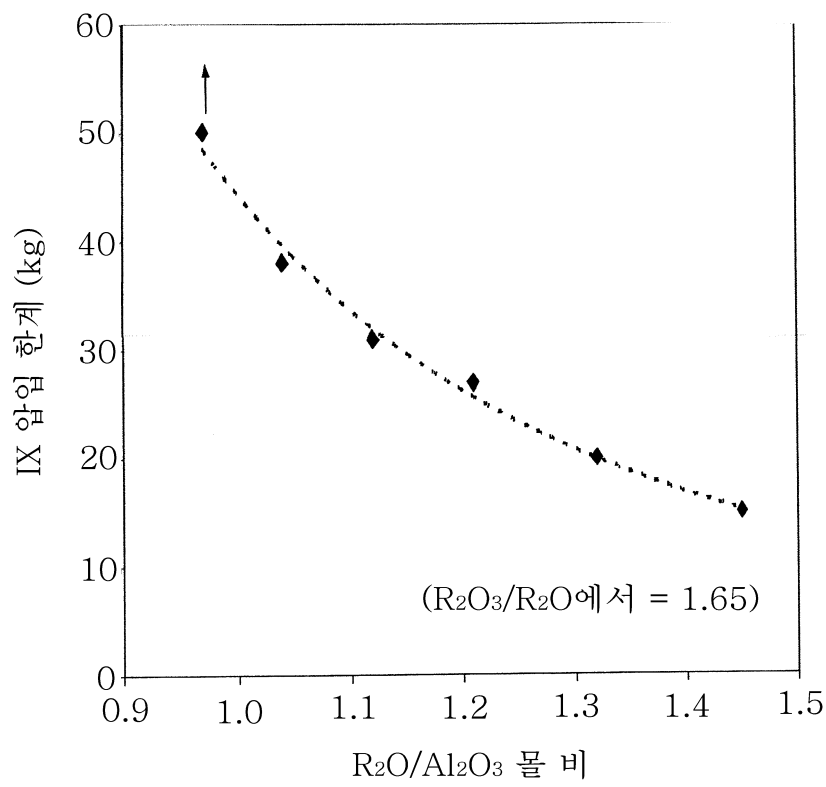
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

상기 압입자 손상 한계

【변경후】

압입자 손상 한계