



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106746601 B

(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201611271141.2

C03B 5/18(2006.01)

(22)申请日 2016.12.30

审查员 胡金鹏

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106746601 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(73)专利权人 东旭集团有限公司

地址 100036 北京市海淀区复兴路甲23号
临5院

(72)发明人 李德宝 李青 张广涛 王忠华

郭锋 闫冬成

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平 黄海波

(51)Int.Cl.

C03C 3/091(2006.01)

权利要求书4页 说明书11页

(54)发明名称

用于制备玻璃的组合物、玻璃制品及用途

(57)摘要

本发明涉及用于制备玻璃的组合物、玻璃制品及用途。本发明还提供由本发明所述组合物制成的玻璃制品。本发明所述玻璃制品优选是玻璃基板。具有通过以下经验公式(I)计算得到的为约1~约10的M值的所述组合物和玻璃制品(尤其是玻璃基板)具有降低的固体夹杂物和气体夹杂物的含量、厚度极差和翘曲度： $M=0.13 \times wt(B_2O_3) \times wt(B_2O_3)+0.42 \times wt(CaO)+0.55 \times wt(MgO)+0.75 \times wt(SrO)-0.05 \times wt(Al_2O_3) \times wt(Al_2O_3)$ 。本发明还提供所述玻璃制品(尤其是玻璃基板)用于制造显示装置的用途。

1. 用于制备玻璃制品的包含组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO和SrO的组合物,其中:
相对于100重量份的SiO₂,Al₂O₃的含量为20~35重量份,B₂O₃的含量为10~22重量份,
CaO的含量为4~17重量份,MgO的含量为0~10重量份,SrO的含量为0.8~14重量份;以及
所述组合物具有通过下述经验公式(I)计算得到的为2.56~5.49的M值,

$$M=0.13 \times wt(B_2O_3) \times wt(B_2O_3) + 0.42 \times wt(CaO) + 0.55 \times wt(MgO) + 0.75 \times wt(SrO) - 0.05 \times wt(Al_2O_3) \times wt(Al_2O_3),$$

公式(I)

其中,wt(B₂O₃)表示相对于100重量份SiO₂的B₂O₃的重量份,

wt(CaO)表示相对于100重量份SiO₂的CaO的重量份,

wt(MgO)表示相对于100重量份SiO₂的MgO的重量份,

wt(SrO)表示相对于100重量份SiO₂的SrO的重量份,和

wt(Al₂O₃)表示相对于100重量份SiO₂的Al₂O₃的重量份。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中Al₂O₃的含量、B₂O₃的含量、CaO的含量、MgO的含量、或SrO的含量中的一个或多个任选独立地如下所定义:

Al₂O₃的含量为25~30重量份;

B₂O₃的含量为15~18重量份;

CaO的含量为10~14重量份;

MgO的含量为1~5重量份;或

SrO的含量为1.1~1.5重量份。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中MgO的含量为1.8~3重量份。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其中所述组合物还包含组分SnO₂和/或BaO,

其中SnO₂的含量或BaO的含量中的一个或多个任选独立地如下所定义:

SnO₂的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.1~0.8重量份;或

BaO的含量为相对于100重量份的SiO₂,0~4重量份。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述SnO₂的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.2~0.7重量份。

6. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述BaO的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.5~3重量份。

7. 包含组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO和SrO的玻璃制品,其中:

相对于100重量份的SiO₂,Al₂O₃的含量为20~35重量份,B₂O₃的含量为10~22重量份,
CaO的含量为4~17重量份,MgO的含量为0~10重量份,SrO的含量为0.8~14重量份;以及
所述玻璃制品具有通过下述经验公式(I)计算得到的为2.56~5.49的M值,

$$M=0.13 \times wt(B_2O_3) \times wt(B_2O_3) + 0.42 \times wt(CaO) + 0.55 \times wt(MgO) + 0.75 \times wt(SrO) - 0.05 \times wt(Al_2O_3) \times wt(Al_2O_3),$$

公式(I)

其中,wt(B₂O₃)表示相对于100重量份SiO₂的B₂O₃的重量份,

wt(CaO)表示相对于100重量份SiO₂的CaO的重量份,

wt(MgO)表示相对于100重量份SiO₂的MgO的重量份,

wt (SrO) 表示相对于100重量份SiO₂的SrO的重量份,和

wt (Al₂O₃) 表示相对于100重量份SiO₂的Al₂O₃的重量份。

8. 根据权利要求7所述的玻璃制品,其中Al₂O₃的含量、B₂O₃的含量、CaO的含量、MgO的含量、或SrO的含量中的一个或多个任选独立地如下所定义:

Al₂O₃的含量为25~30重量份;

B₂O₃的含量为15~18重量份;

CaO的含量为10~14重量份;

MgO的含量为1~5重量份;或

SrO的含量为1.1~1.5重量份。

9. 根据权利要求8所述的玻璃制品,其中所述MgO的含量为1.8~3重量份。

10. 根据权利要求7-9中任一项所述的玻璃制品,其中所述玻璃制品还包含组分SnO₂和/或BaO,

其中SnO₂的含量或BaO的含量中的一个或多个任选独立地如下所定义:

SnO₂的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.1~0.8重量份;或

BaO的含量为相对于100重量份的SiO₂,0~4重量份。

11. 根据权利要求10所述的玻璃制品,其中所述SnO₂的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.2~0.7重量份。

12. 根据权利要求10所述的玻璃制品,其中所述BaO的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.5~3重量份。

13. 一种玻璃基板,其是由包含组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO和SrO的玻璃制品制成,其中:

相对于100重量份的SiO₂,Al₂O₃的含量为20~35重量份,B₂O₃的含量为10~22重量份,CaO的含量为4~17重量份,MgO的含量为0~10重量份,SrO的含量为0.8~14重量份;以及所述玻璃制品具有通过下述经验公式(I)计算得到的为1~10的M值,

$$M=0.13 \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) + 0.42 \times \text{wt}(\text{CaO}) + 0.55 \times \text{wt}(\text{MgO}) + 0.75 \times \text{wt}(\text{SrO}) - 0.05 \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3),$$

公式(I)

其中,wt (B₂O₃) 表示相对于100重量份SiO₂的B₂O₃的重量份,

wt (CaO) 表示相对于100重量份SiO₂的CaO的重量份,

wt (MgO) 表示相对于100重量份SiO₂的MgO的重量份,

wt (SrO) 表示相对于100重量份SiO₂的SrO的重量份,和

wt (Al₂O₃) 表示相对于100重量份SiO₂的Al₂O₃的重量份;而且其中所述玻璃基板具有通过下述经验公式(II)计算得到的小于或等于7.0的K值,

$$K=1.5 \times (X/Y) - 1.8 \times D + 0.22 \times H + 1.8 \times N,$$

公式(II)

X/Y表示值为1.02~1.24的玻璃基板的长宽比,D表示以毫米(mm)表示的玻璃基板厚度的数值,H表示以微米(μm)表示的玻璃基板厚度极差的数值,N表示每千克(Kg)玻璃基板中以个数表示的固体夹杂物和气体夹杂物总数量的数值。

14. 根据权利要求13所述的玻璃基板,其中所述K值为小于或等于6.5。

15. 根据权利要求13所述的玻璃基板,其中所述K值为小于或等于6.0。
16. 根据权利要求13所述的玻璃基板,其中所述K值为小于或等于5.5。
17. 根据权利要求13-16中任一项所述的玻璃基板,其中所述玻璃制品是采用包含以下步骤的方法制成的:
 - 1) 通过包含熔融的操作将原料形式的组分制成澄清玻璃液;
 - 2) 将所述澄清玻璃液均化;和
 - 3) 将经均化的澄清玻璃液冷却、成型,其中,步骤1) 和步骤2) 中任一者或者步骤1) 和步骤2) 二者同时包含一次或多次超声处理;任选地,在超声处理的过程中,向玻璃液中插入一个或多个棒状物。
18. 根据权利要求17所述的玻璃基板,其中超声处理使用平均声能密度为50~60W/L的超声波;和/或,所述超声处理使用超声频率为25~40kHz的超声波。
19. 根据权利要求17所述的玻璃基板,其中超声处理是在1000~1500℃的温度下进行。
20. 根据权利要求19所述的玻璃基板,其中所述超声处理是在1100~1400℃的温度下进行。
21. 根据权利要求19所述的玻璃基板,其中所述超声处理是在1200~1300℃的温度下进行。
22. 根据权利要求17所述的玻璃基板,其中所述超声处理的持续时间独立地为3~60分钟。
23. 根据权利要求22所述的玻璃基板,其中所述超声处理的持续时间独立地为5~50分钟。
24. 根据权利要求22所述的玻璃基板,其中所述超声处理的持续时间独立地为10~40分钟。
25. 根据权利要求22所述的玻璃基板,其中所述超声处理的持续时间独立地为15~30分钟。
26. 根据权利要求17所述的玻璃基板,其中当使用多次超声处理时,各次所述超声处理间的时间间隔独立地为1~20分钟。
27. 根据权利要求26所述的玻璃基板,其中当使用多次超声处理时,各次所述超声处理间的时间间隔独立地为2~15分钟。
28. 根据权利要求26所述的玻璃基板,其中当使用多次超声处理时,各次所述超声处理间的时间间隔独立地为5~10分钟。
29. 根据权利要求17所述的玻璃基板,其中所述棒状物是圆柱体和/或棱柱体。
30. 根据权利要求29所述的玻璃基板,其中所述棱柱体是三棱柱体、四棱柱体、五棱柱体、六棱柱体和/或八棱柱体。
31. 根据权利要求29所述的玻璃基板,其中所述圆柱体的直径或标称直径为10~30毫米。
32. 根据权利要求29所述的玻璃基板,其中所述棱柱体的外接圆直径或标称直径为10~30毫米。
33. 根据权利要求17所述的玻璃基板,其中所述棒状物是由不会给玻璃液带来杂质的惰性材料制成。

34. 根据权利要求33所述的玻璃基板,其中所述棒状物是由包含Pt和/或Rh的材料制成的棒状物。

35. 根据权利要求17所述的玻璃基板,其中多个棒状物之间的间距独立地为10~50毫米。

36. 根据权利要求35所述的玻璃基板,其中所述多个棒状物呈阵列排布。

37. 根据权利要求13所述的玻璃基板,其中所述M值为3~8。

38. 根据权利要求13所述的玻璃基板,其中所述M值为5~7。

39. 根据权利要求13所述的玻璃基板,其中Al₂O₃的含量、B₂O₃的含量、CaO的含量、MgO的含量、或SrO的含量中的一个或多个任选独立地如下所定义:

Al₂O₃的含量为25~30重量份;

B₂O₃的含量为15~18重量份;

CaO的含量为10~14重量份;

MgO的含量为1~5重量份;或

SrO的含量为1.1~1.5重量份。

40. 根据权利要求39所述的玻璃基板,其中MgO的含量为1.8~3重量份。

41. 根据权利要求13所述的玻璃基板,其中所述玻璃制品还包含组分SnO₂和/或BaO,其中SnO₂的含量或BaO的含量中的一个或多个任选独立地如下所定义:

SnO₂的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.1~0.8重量份;或

BaO的含量为相对于100重量份的SiO₂,0~4重量份。

42. 根据权利要求41所述的玻璃基板,其中所述SnO₂的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.2~0.7重量份。

43. 根据权利要求41所述的玻璃基板,其中所述BaO的含量为相对于100重量份的SiO₂,0.5~3重量份。

44. 一种显示装置,其包含权利要求7-12中任一项所述的玻璃制品或权利要求13-43中任一项所述的玻璃基板。

45. 权利要求44所述的显示装置,其中所述显示装置是显示屏幕、电视机、触摸屏幕、平板显示设备、通信装置。

46. 权利要求45所述的显示装置,其中所述平板显示设备是平板显示器。

47. 权利要求45所述的显示装置,其中所述通信装置是手机。

48. 权利要求7-12中任一项所述的玻璃制品或权利要求13-43中任一项所述的玻璃基板用于制造显示装置的用途。

用于制备玻璃的组合物、玻璃制品及用途

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及用于制备玻璃的组合物、玻璃制品及用途。特别地，本发明涉及一种玻璃基板制品，尤其是用于显示装置中的玻璃基板。

背景技术

[0002] 许多显示装置(例如显示屏幕、电视机、触摸屏幕、平板显示设备例如平板显示器、便携式显示装置、通信装置例如手机等)都包含玻璃基板。

[0003] 制造玻璃基板的方法包括溢流下拉法、流孔下引法、再曳引法、浮法等方法(参见US3,338,696、US3,682,609等)。这些方法通常包括以下步骤:通过包含熔融的操作将玻璃原材料制成澄清玻璃液;将所述玻璃液均化;将经均化的玻璃液成型为玻璃基板。通常,玻璃基板会存在少量的固体夹杂物(例如, SiO₂颗粒、硅质析晶、硅灰石等)和气体夹杂物(例如, CO₂、O₂、N₂、H₂O、SO₂、CO等)。而且,玻璃基板可能存在一定程度的厚度极差和翘曲度。对于玻璃基板(尤其是用于显示装置中的玻璃基板)来说,固体夹杂物、气体夹杂物、厚度极差和翘曲度都是不期望的因素。

[0004] 为了减少或消除这些不期望的因素,本领域技术人员通常采用包括调整和控制玻璃成型过程中条件和操作参数步骤的方法。例如,CN1878731A公开了一种用于形成基本上很少有夹杂物和条纹的玻璃的方法。JP2004-91307、JP H11-349335公开了通过加入澄清剂、搅拌或发泡等手段进行除泡的方法;CN101437764A还公开了一种除去残存于玻璃表面气泡的方法。CN105217935A公开了一种防止玻璃基板翘曲的装置及方法。CN103359913A公开了一种减小玻璃基板的翘曲和形变的方法。

[0005] 然而,经上述方法制得的玻璃基板仍然不能令人满意。另一方面,各种显示装置对玻璃基板的质量要求也越来越高。

[0006] 因此,本领域仍然存在对具有改善性质(例如,低的固体夹杂物和气体夹杂物含量、低厚度极差和/或翘曲度)玻璃基板的持续需求。

发明内容

[0007] 本发明发现,通过控制用于制备玻璃的组合物和/或玻璃中各组分及其含量满足特定的匹配关系等方式,既能显著减少所得玻璃基板中固体夹杂物和气体夹杂物的含量,也能够显著减小厚度极差和翘曲度。

[0008] 在一些方面,本发明涉及用于制备玻璃制品的包含组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO和SrO的组合物,其中:

[0009] 相对于约100重量份的SiO₂, Al₂O₃的含量为约20~约35重量份, B₂O₃的含量为约10~约22重量份, CaO的含量为约4~约17重量份, MgO的含量为约0~约10重量份, SrO的含量为约0.8~约14重量份;以及

[0010] 所述组合物具有通过下述经验公式(I)计算得到的为约1~约10的M值,

[0011] $M=0.13 \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) + 0.42 \times \text{wt}(\text{CaO}) + 0.55 \times \text{wt}(\text{MgO}) + 0.75 \times \text{wt}(\text{SrO}) -$

$0.05 \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$,

[0012] 公式 (I)

[0013] 其中, $\text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3)$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 B_2O_3 的重量份,

[0014] $\text{wt}(\text{CaO})$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 CaO 的重量份,

[0015] $\text{wt}(\text{MgO})$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 MgO 的重量份,

[0016] $\text{wt}(\text{SrO})$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 SrO 的重量份,和

[0017] $\text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 Al_2O_3 的重量份。

[0018] 在一些方面,本发明还提供由本发明所述组合物制成的玻璃制品,优选玻璃基板。

[0019] 在另一些方面,本发明涉及包含组分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 SrO 的玻璃制品,其中:

[0020] 相对于约100重量份的 SiO_2 , Al_2O_3 的含量为约20~约35重量份, B_2O_3 的含量为约10~约22重量份, CaO 的含量为约4~约17重量份, MgO 的含量为约0~约10重量份, SrO 的含量为约0.8~约14重量份;以及

[0021] 所述玻璃制品具有通过下述经验公式 (I) 计算得到的为约1~约10的M值,

[0022] $M = 0.13 \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) + 0.42 \times \text{wt}(\text{CaO}) + 0.55 \times \text{wt}(\text{MgO}) + 0.75 \times \text{wt}(\text{SrO}) - 0.05 \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$,

[0023] 公式 (I)

[0024] 其中, $\text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3)$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 B_2O_3 的重量份,

[0025] $\text{wt}(\text{CaO})$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 CaO 的重量份,

[0026] $\text{wt}(\text{MgO})$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 MgO 的重量份,

[0027] $\text{wt}(\text{SrO})$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 SrO 的重量份,和

[0028] $\text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 表示相对于约100重量份 SiO_2 的 Al_2O_3 的重量份。优选地,所述玻璃制品是玻璃基板。

[0029] 在一些优选的方面中,本发明所述玻璃基板具有通过下述经验公式 (II) 计算得到的小于或等于约7.0的K值,

[0030] $K = 1.5 \times (X/Y) - 1.8 \times D + 0.22 \times H + 1.8 \times N$,

[0031] 公式 (II)

[0032] X/Y 表示值为1.02~1.24的玻璃基板的长宽比, D 表示以毫米(mm)表示的玻璃基板厚度的数值, H 表示以微米(μm)表示的玻璃基板厚度极差的数值, N 表示每千克(Kg)玻璃基板中以个数表示的固体夹杂物和气体夹杂物总数量的数值。

[0033] 在本领域中,玻璃基板的厚度(D)通常为0.2~0.7mm。玻璃基板的厚度极差(H)优选为 $\leq 22\mu\text{m}$ 、更优选 $\leq 20\mu\text{m}$ 、进一步优选 $\leq 18\mu\text{m}$ 。玻璃基板的固体夹杂物和气体夹杂物的总数量优选为 ≤ 0.5 个/Kg、更优选 ≤ 0.4 个/Kg、进一步优选 ≤ 0.3 个/Kg。

[0034] 在还有另一些方面,本发明所述玻璃制品是由包含以下步骤的方法制成的:

[0035] 1) 通过包含熔融的操作将原料形式的组分制成澄清玻璃液;

[0036] 2) 将所述澄清玻璃液均化;和

[0037] 3) 将经均化的澄清玻璃液冷却、成型,

[0038] 其中,步骤1)和步骤2)中任一者或者步骤1)和步骤2)二者同时包含超声处理。在进一步的实施方式中,在超声处理的过程中,向玻璃液中插入一个或多个棒状物。

[0039] 在还有另一些方面,本发明还提供含有本发明所述玻璃制品(尤其是玻璃基板)的显示装置。

[0040] 本发明还提供所述玻璃制品(尤其是玻璃基板)用于制造显示装置的用途。

[0041] 在相同的制备工艺下,具有通过本发明所述经验公式(I)计算得到的为约1~约10的M值的所述组合物和玻璃制品(尤其是玻璃基板),优选M值为约3~约8,进一步优选为约5~约7,具有降低的固体夹杂物和气体夹杂物的含量、厚度极差和翘曲度。通过超声处理,优选在处理过程中向玻璃液中插入一个或多个棒状物,更能显著减少所得玻璃基板中固体夹杂物和气体夹杂物的含量,也能够显著减小厚度极差和翘曲度。具有本发明所述经验公式(II)计算得到的为小于或等于约7.0的K值的玻璃制品(尤其是玻璃基板),优选K值为小于或等于约6.5、进一步优选小于或等于约6.0、最优选小于或等于约5.5,具有更好的性质,例如降低的镀膜缺陷、提高的显示效果、和提高的断裂韧性。相应地,包含本发明所述玻璃制品(尤其是玻璃基板)的显示装置具有更好的性质,例如更好的良品率。

[0042] 发明详述

[0043] 发明人发现,玻璃制品中各组分及其含量都会影响玻璃基板产品中固体夹杂物和气体夹杂物的含量、厚度极差和翘曲度。

[0044] 具体来说,发明人发现,在相同的制备工艺下具有通过本发明所述经验公式(I)计算得到的为约1~约10的M值的玻璃制品,优选M值为约3~约8,进一步优选为约5~约7,具有降低的固体夹杂物和气体夹杂物的含量、厚度极差和翘曲度。所述M值不受玻璃制造工艺中的各种工艺参数和/或存在其他任选组分的影响。在采用各种工艺参数和/或存在其他任选组分的玻璃制造工艺中,在保证制备工艺相同的前提下,具有所述M值的玻璃制品具有降低的固体夹杂物和气体夹杂物的含量、厚度极差和翘曲度。

[0045] 优选地,本发明所述玻璃制品是玻璃基板。

[0046] 进一步地,具有本发明所述经验公式(II)计算得到的为小于或等于约7.0的K值的玻璃制品(尤其是玻璃基板)具有更好的性质,例如降低的镀膜缺陷、提高的显示效果、和提高的断裂韧性。

[0047] 更进一步地实施方式中,通过在制造方法中的制成澄清玻璃液的步骤1)和/或和均化澄清玻璃液的步骤2)中包含超声处理操作,所得玻璃液中各组分分散更均匀,使得成型玻璃基板中固体夹杂物和气体夹杂物的数量进一步减少,厚度极差和翘曲度进一步降低。所述超声处理可进行一次或多次。在进行多次超声处理时,各次超声处理应间隔一段时间,以使气泡上浮、吸收。

[0048] 在还有更近一步地实施方式中,在超声处理的过程中,向玻璃液中插入一个或多个棒状物。与不插入棒状物相比,在超声处理中向玻璃液插入棒状物有利于在容纳玻璃液的容器中形成更多的微循环空间,从而增加了固体夹杂物和/或气体夹杂物各自的碰撞几率。在超声处理中向玻璃液插入棒状物有利于玻璃液中的固体夹杂物和/或气体夹杂物尺寸的减少,也有利于固体夹杂物和/或气体夹杂物向上浮出玻璃液。因此,在超声处理中向玻璃液插入棒状物进一步有利于减少玻璃产品中的固体夹杂物和气体夹杂物的数量。

[0049] 在一些方面,本发明涉及用于制备玻璃制品的包含组分 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 MgO 和 SrO 的组合物,其中:

[0050] 相对于约100重量份的 SiO_2 、 Al_2O_3 的含量为约20~约35重量份, B_2O_3 的含量为约10

~约22重量份,CaO的含量为约4~约17重量份,MgO的含量为约0~约10重量份,SrO的含量为约0.8~约14重量份;以及

[0051] 所述组合物具有通过下述经验公式(I)计算得到的为约1~约10的M值,

[0052] $M=0.13 \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) + 0.42 \times \text{wt}(\text{CaO}) + 0.55 \times \text{wt}(\text{MgO}) + 0.75 \times \text{wt}(\text{SrO}) - 0.05 \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$,

[0053] 公式(I)

[0054] 其中,wt(B₂O₃)表示相对于约100重量份SiO₂的B₂O₃的重量份,

[0055] wt(CaO)表示相对于约100重量份SiO₂的CaO的重量份,

[0056] wt(MgO)表示相对于约100重量份SiO₂的MgO的重量份,

[0057] wt(SrO)表示相对于约100重量份SiO₂的SrO的重量份,和

[0058] wt(Al₂O₃)表示相对于约100重量份SiO₂的Al₂O₃的重量份。

[0059] 在一些方面,本发明还提供由本发明所述组合物制成的玻璃制品,优选玻璃基板。

[0060] 在另一些方面,本发明涉及包含组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO和SrO的玻璃制品,其中:

[0061] 相对于约100重量份的SiO₂,Al₂O₃的含量为约20~约35重量份,B₂O₃的含量为约10~约22重量份,CaO的含量为约4~约17重量份,MgO的含量为约0~约10重量份,SrO的含量为约0.8~约14重量份;以及

[0062] 所述玻璃制品具有通过下述经验公式(I)计算得到的为约1~约10的M值,

[0063] $M=0.13 \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{B}_2\text{O}_3) + 0.42 \times \text{wt}(\text{CaO}) + 0.55 \times \text{wt}(\text{MgO}) + 0.75 \times \text{wt}(\text{SrO}) - 0.05 \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3) \times \text{wt}(\text{Al}_2\text{O}_3)$,

[0064] 公式(I)

[0065] 其中,wt(B₂O₃)表示相对于约100重量份SiO₂的B₂O₃的重量份,

[0066] wt(CaO)表示相对于约100重量份SiO₂的CaO的重量份,

[0067] wt(MgO)表示相对于约100重量份SiO₂的MgO的重量份,

[0068] wt(SrO)表示相对于约100重量份SiO₂的SrO的重量份,和

[0069] wt(Al₂O₃)表示相对于约100重量份SiO₂的Al₂O₃的重量份。优选地,所述玻璃制品是玻璃基板。

[0070] 在一些优选的方面中,本发明所述玻璃基板具有通过下述经验公式(II)计算得到的小于或等于约7.0的K值,

[0071] $K=1.5 \times (X/Y) - 1.8 \times D + 0.22 \times H + 1.8 \times N$,

[0072] 公式(II)

[0073] X/Y表示值为1.02~1.24的玻璃基板的长宽比,D表示以毫米(mm)表示的玻璃基板厚度的数值,H表示以微米(μm)表示的玻璃基板厚度极差的数值,N表示每千克(Kg)玻璃基板中以个数表示的固体夹杂物和气体夹杂物总数量的数值。

[0074] 在本领域中,玻璃基板的厚度(D)通常为0.2~0.7mm。玻璃基板的厚度极差(H)优选为≤22μm、更优选≤20μm、进一步优选≤18μm。玻璃基板的固体夹杂物和气体夹杂物的总数量优选为≤0.5个/Kg、更优选≤0.4个/Kg、进一步优选≤0.3个/Kg。

[0075] 在还有另一些方面,本发明所述玻璃制品是由包含以下步骤的方法制成的:

[0076] 1) 通过包含熔融的操作将原料形式的组分制成澄清玻璃液;

[0077] 2) 将所述澄清玻璃液均化;和

[0078] 3) 将经均化的澄清玻璃液冷却、成型,

[0079] 其中,步骤1)和步骤2)中任一者或者步骤1)和步骤2)二者同时包含超声处理。在进一步的实施方式中,在超声处理的过程中,向玻璃液中插入一个或多个棒状物。

[0080] 在一些实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , Al_2O_3 的含量为约25~约30重量份。在一些实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , B_2O_3 的含量为约15~约18重量份。在一些实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , CaO 的含量为约10~约14重量份。在一些实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , MgO 的含量为约1~约5重量份,优选约1.8~约3重量份。在一些实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , SrO 的含量为约1.1~约1.5重量份。

[0081] 在一些实施方式中,在本发明所述用于制备玻璃制品的组合物和/或玻璃制品还含有组分 SnO_2 。在进一步的实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , SnO_2 的含量为约0.1~约0.8重量份。在进一步的优选实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , SnO_2 的含量为约0.2~约0.7重量份。

[0082] 在一些实施方式中,在本发明所述用于制备玻璃制品的组合物和/或玻璃制品还含有组分 BaO 。在进一步的实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , BaO 的含量为约0~约4重量份。在进一步的优选实施方式中,相对于约100重量份的 SiO_2 , BaO 的含量为约0.5~约3重量份。

[0083] 在一些实施方式中,本发明所述M值优选为约3~约8,更优选为约5~约7。

[0084] 在一些实施方式中,本发明所述K值优选为小于或等于6.5、更优选小于或等于约6.0、最优选小于或等于约5.5。

[0085] 在一些实施方案中,所述超声处理使用平均声能密度为约50~约60W/L的超声波。在一些实施方案中,所述超声处理使用超声频率为约25~约40kHz的超声波。

[0086] 在一些实施方式中,所述超声处理是在约1000~约1500℃、优选约1100~约1400℃、更优选约1200~约1300℃的温度下进行。

[0087] 在一些实施方式中,各次所述超声处理的持续时间独立地为约3~约60分钟、优选约5~约50分钟、更优选约10~约40分钟、最优选约15~约30分钟。

[0088] 当使用多次超声处理时,各次所述超声处理间的时间间隔独立地为为1~20分钟、优选2~15分钟、进一步优选5~10分钟。

[0089] 在一些实施方式中,所述棒状物是圆柱体和/或棱柱体(例如,三棱柱体、四棱柱体、五棱柱体、六棱柱体和/或八棱柱体)。在一些实施方式中,所述棒状物的直径或标称直径为约10~约30毫米。在进一步地实施方式中,所述圆柱体的直径或标称直径或所述棱柱体的外接圆直径或标称直径为约10~约30毫米。

[0090] 在一些实施方式中,所述棒状物是由不会给玻璃液带来杂质的惰性材料制成。在进一步的实施方案中,所述棒状物是由包含Pt和/或Rh的材料制成的棒状物。

[0091] 当使用多个棒状物时,各个棒状物之间的间距没有特别的限制。各个棒状物之间的间距可以相等,也可以不相等。例如,各个棒状物之间的间距独立地为约10~约50毫米。在一些实施方式中,多个棒状物呈阵列排布。

[0092] 本发明所述的固体夹杂物包括颗粒状固体。本发明所述的气体夹杂物包括气泡。

[0093] 本发明所述厚度极差是指在特定原片尺寸(例如,1100×1250mm)下,最大厚度值

与最小厚度值的差值,单位是微米(μm)。在本领域中,玻璃基板的厚度一般是0.2-0.7mm。

[0094] 本发明所述的翘曲度是按照如下翘曲度测试流程测量的翘曲度:

[0095] 1) 提供具有大理石水平台面的翘曲测量仪,假想离开大理石水平台面上方有一个基准水平面;

[0096] 2) 在所述大理石水平台面上选择多个固定位置,在所述固定位置处测量大理石水平台面距离假想基准水平面的高度,记为H1;

[0097] 3) 将整张玻璃基板放置于大理石水平台面上,在所述固定位置处测量玻璃基板上表面距离假想基准水平面的高度,记为H2;

[0098] 4) 将H1和H2相加以得到所述固定位置处的实际高度;

[0099] 5) 多个固定位置处的实际高度的最大值减去最小值(即极差)得到翘曲度,单位为毫米(mm),

[0100] 其中设置假想基准水平面的目的是为了校正大理石水平台面,H2应大于H1。

[0101] 在一些实施方式中,通过采用本发明限定的玻璃组份,所得玻璃基板的翘曲度可小于等于约0.05mm。在一些实施方式中,通过采用包含超声处理的制备方法,所得玻璃基板的翘曲度可小于等于约0.04mm。在一些实施方式中,通过采用包含超声处理和插入棒状物的制备方法,所得玻璃基板的翘曲度可小于等于约0.03mm,优选0.02mm。

[0102] 在本文中,“玻璃基板”和“玻璃板”可以互换地使用。

[0103] 在一些实施方式,本发明所述方法任选进一步采用本领域已知的控制颗粒大小、控制颗粒形状、减少难熔杂质含量和/或薄层加料等手段。

[0104] 在一些实施方式中,本发明所述玻璃制品的制备方法是包含所述步骤1)-3)的溢流下拉法、流孔下引法、再曳引法、或浮法。

[0105] 在一些实施方式中,本发明所得玻璃制品的固体夹杂物和气体夹杂物的总数量小于等于约0.25个/Kg玻璃、优选小于等于约0.22个/Kg玻璃、进一步优选小于等于约0.18个/Kg玻璃。

[0106] 在一些实施方式中,本发明所得玻璃制品的气体夹杂物的总数量小于等于约0.23个/Kg玻璃、优选小于等于约0.21个/Kg玻璃、更优选小于等于约0.20个/Kg玻璃、进一步优选小于等于约0.18个/Kg玻璃、还有进一步优选小于等于约0.16个/Kg玻璃。

[0107] 在一些实施方式中,本发明所得玻璃制品的固体夹杂物的总数量小于等于约0.02个/Kg玻璃、优选小于等于约0.01个/Kg玻璃。

[0108] 在本发明中,用措辞“约”表示的数值是指以本数为中心、上下变动不超过10%、优选不超过5%、更优选不超过2%、进一步优选不超过1%、最优选本数的值。例如,所述约100重量份的 SiO_2 是指 100 ± 10 重量份范围内的 SiO_2 、优选是指 100 ± 5 重量份范围内的 SiO_2 、更优选是指 100 ± 2 重量份范围内的 SiO_2 、进一步优选是指 100 ± 1 重量份范围内的 SiO_2 、最优选是指100重量份的 SiO_2 。

[0109] 本发明所述的以X/Y表示的玻璃基板的长宽比是指玻璃基板的长度与宽度的比值。对于不具有本发明所述长宽比的值的玻璃基板,可以先将它们裁成具有本发明所述长宽比的值的玻璃基板,然后再计算K值。

[0110] 所述玻璃基板的长度、宽度、厚度、厚度极差、每Kg玻璃中固体夹杂物和气泡的数量以及玻璃基板翘曲度等是通过本领域中常用的测量方法而测定的。例如长度和宽度是通

过测微仪和/或卡尺测量测定的;厚度是通过测微仪和/或影像测量仪测定的;固体夹杂物和/或气体夹杂物的数量是通过面检机、人工抽检等方法测定的;翘曲度是通过塞尺、翘曲度测量仪(如激光测距)等测定的。

[0111] 本发明还提供一种显示装置,其包含如本文所述玻璃制品(尤其是玻璃基板)。优选地,所述显示装置是显示屏幕、电视机、触摸屏幕、平板显示设备例如平板显示器、便携式显示装置、通信装置例如手机。

[0112] 本发明还提供所述玻璃制品(尤其是玻璃基板)用于制造显示装置的用途。

[0113] 在相同的制备工艺下,具有通过本发明所述经验公式(I)计算得到的为约1~约10的M值的所述组合物和玻璃制品(尤其是玻璃基板),优选M值为约3~约8,进一步优选为约5~约7,具有降低的固体夹杂物和气体夹杂物的含量、厚度极差和翘曲度。具有本发明所述经验公式(II)计算得到的为小于或等于约7.0的K值的玻璃制品(尤其是玻璃基板),优选K值为小于或等于约6.5、进一步优选小于或等于约6.0、最优选小于或等于约5.5,具有更好的性质,例如降低的镀膜缺陷、提高的显示效果、和提高的断裂韧性。相应地,包含本发明所述玻璃制品(尤其是玻璃基板)的显示装置具有更好的性质,例如更好的良品率。

具体实施方式

[0114] 下面,本发明将通过实施例展示本发明的有益效果。本领域技术人员会知道,这些实施例是示例性的,而不是限制性的。这些实施例不会以任何方式限制本发明的范围。下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0115] 制备玻璃制品的通用方法

[0116] 1) 将预定量的原料形式的组分混和以得到混合物,将所述混合物加热至约1400至约1600°C,使其熔融以制成澄清玻璃液;然后进行超声处理(如果有的话),在超声处理的过程中将呈阵列排布的棒状物(如果有的话)插入至玻璃液中;静置20分钟;

[0117] 2) 搅拌所述澄清玻璃液以将其均化;然后进行超声处理(如果有的话),在超声处理的过程中将呈阵列排布的棒状物(如果有的话)插入至玻璃液中;静置20分钟;

[0118] 3) 通过溢流下拉法将经均化的澄清玻璃液制成玻璃基板、退火、切割成需要的尺寸。

[0119] 测量所得玻璃基板的固体夹杂物和气体夹杂物的数量、厚度极差、翘曲度。

[0120] 实施例所述组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO、SrO、SnO₂和BaO均是商业上可获得的。实施例所述固体夹杂物和气体夹杂物的数量是通过申克面检机检测的。实施例所述厚度极差是通过SWT斯维特测量仪测量的。实施例所述翘曲度是通过EXCEL翘曲测量仪测量的。

[0121]

实施例 1-7 和对比实施例 1-5: 玻璃中的各组分及其含量对相关性能的影响

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	实施例 7	对比 实施例 1	对比 实施例 2	对比 实施例 3	对比 实施例 4	对比 实施例 5
SiO ₂	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Al ₂ O ₃	28.00	26.00	27.00	22.00	33.00	33.00	30.00	40.00	26.00	27.00	24.00	33.00
B ₂ O ₃	17.00	15.00	16.00	14.00	20.00	20.00	18.00	17.00	28.00	16.00	14.00	20.00
CaO	12.00	9.00	18.00	6.00	15.00	15.00	12.00	12.00	9.00	21.00	6.00	15.00
MgO	2.00	4.00	2.00	5.00	3.00	3.00	4.00	2.00	4.00	2.00	15.00	3.00
SrO	1.30	1.50	0.90	1.50	0.80	0.80	1.30	1.30	1.50	0.90	1.50	0.40
SnO ₂	-	0.50	0.70	0.30	0.60	0.60	-	-	0.50	0.70	0.30	0.60
BaO	-	-	-	-	1.63	-	-	-	-	-	-	-
熔融温度 (°C)	1400	1450	1500	1550	1600	1400	1470	1450	1500	1550	1600	1400
M 值	5.49	2.56	6.17	7.68	6.10	6.10	5.34	-35.32	75.23	7.43	8.58	5.80
玻璃基板厚度 D (mm)	0.35	0.45	0.50	0.35	0.30	0.26	0.21	0.35	0.30	0.45	0.40	0.35
玻璃基板厚度极差 H (μm)	14.00	15.00	13.00	15.00	16.00	22.00	22.00	28.00	30.00	35.00	29.00	29.00
固体夹杂物和气体夹杂物数量 N (个/Kg 玻璃)	0.17	0.18	0.23	0.24	0.24	0.43	0.43	0.50	0.52	0.55	0.50	0.62
翘曲度 (mm)	0.012	0.010	0.015	0.024	0.027	0.028	0.028	0.082	0.075	0.072	0.058	0.052

*“-”表示不存在。

[0122] 实施例1-7和对比实施例1-5采用了不同的熔融温度和组分重量份。具有落入本发明所定义重量份范围的组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO和SrO的实施例1-7中玻璃基板的M值

范围是分别为5.49、2.56、6.17、7.68、6.10、6.10和5.34,其中实施例1和7不含SnO₂不含BaO,实施例2-5中进一步含有SnO₂、实施例6进一步含有SnO₂和BaO。然而,不具有落入本发明所定义重量份范围的组分SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、CaO、MgO和SrO的对比实施例1-5中玻璃基板的M值范围是-35.3、75.23、7.42、8.58、5.80,其中对比实施例3-5的M值虽然落入本发明所定义范围但是组分CaO、MgO和SrO的含量并不落入本发明所定义范围。对比实施例1-5中的玻璃基板具有较多的固体夹杂物和气体夹杂物的数量、较大的厚度极差和翘曲度。与对比实施例1-5相比,实施例1-7中的玻璃基板具有更少的固体夹杂物和气体夹杂物的数量、更小的厚度极差和翘曲度。

[0123] 对于实施例1-7中玻璃基板,分别选用落入本发明所定义范围的1.18、1.2、1.24、1.16、1.13、1.24、1.24的长宽比(如原片长宽比不在本发明所定义的1.02~1.24的范围内,应裁切为长宽比落入1.02~1.24范围内的数值),以计算K值。结果示于表2中。表2中的实施例1-7的M值、玻璃基板厚度D(mm)、玻璃基板厚度极差H(μm)和固体夹杂物和气体夹杂物数量N(个/Kg玻璃)使用的是表1中的数据。

[0124] 表2

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
M 值	5.49	2.56	6.17	7.68	6.10	6.10	5.34
长宽比 (X/Y)	1.18	1.2	1.24	1.16	1.13	1.24	1.24
[0125] 玻璃基板厚度 D (mm)	0.35	0.45	0.50	0.35	0.30	0.26	0.21
玻璃基板厚度极差 H (μm)	14.00	15.00	13.00	15.00	16.00	22.00	22.00
固体夹杂物和气体夹杂物数 量 N (个/Kg 玻璃)	0.17	0.18	0.23	0.24	0.24	0.43	0.43
K 值	4.53	4.61	4.23	4.84	5.11	7.01	7.10

[0126] 从表2中可以看出,实施例1-7中玻璃基板的M值均落入本发明所定义范围。实施例1-5中玻璃基板的K值均小于7(依次为4.53、4.61、4.23、4.84和5.11),全部落入本发明所定义范围。实施例6和7中玻璃基板的K值均大于7(依次为7.01和7.10),不落入本发明所定义范围。也就是说,实施例1-5中玻璃基板的M值和K值均落入本发明所定义范围;实施例6和7中玻璃基板的M值落入本发明所述定义范围,但K值不落入本发明所定义范围。

[0127] 实施例8-11:是否存在超声处理和棒状物的影响

[0128] 采用与实施例1和对比实施例1相同的组成、含量及熔融温度,研究超声处理和棒状物对玻璃基板固体夹杂物和气体夹杂物的数量、厚度极差和翘曲度的影响。

[0129] 实施例8和9与实施例1的组分、含量及熔融温度相同;实施例10和11与对比实施例1的组分、含量及熔融温度相同。

[0130] 表3

[0131]

	实施例 1	实施例 8	实施例 9	对比 实施例 1	实施例 10	实施例 11
玻璃基板厚度极差 (μm)	14.00	11.00	9.00	28.00	27.00	25.00
固体夹杂物和气体夹杂物数量 (个/Kg 玻璃)	0.17	0.12	0.10	0.50	0.47	0.43
翘曲度 (mm)	0.012	0.009	0.007	0.082	0.079	0.076
超声处理声能密度/频率/单次时间	无	55W/L/30kHz/ 15 分钟	55W/L/30kHz/ 15 分钟	无	57W/L/40kHz/ 12 分钟	57W/L/40kHz/ 12 分钟
次数/间隔时间 (分钟)		2 次/5 分钟	2 次/5 分钟		2 次/5 分钟	2 次/5 分钟
棒状物	无	无	有	无	无	有

[0132] *实施例8-11在步骤1)和2)中都包含超声处理,超声处理温度是1200摄氏度。实施例9和11在步骤1)和2)的超声处理过程中都插入棒状物。超声处理过程中插入的棒状物是16个呈阵列排布的Pt制成的直径为15mm的圆柱体,各个圆柱体之间的间距为10mm。表3中实施例1和对比实施例1使用的是表1中的数据。

[0133] 由表3可以看出,与M值落入本发明所定义范围的实施例1玻璃基板(M值为5.49)相比,在实施例8中进行超声处理操作后,所得玻璃基板具有更好的固体夹杂物和气体夹杂物数量、玻璃板厚度极差和翘曲度。在实施例9中进一步增加插入阵列排布的棒状物的操作后,所得玻璃基板的固体夹杂物和气体夹杂物数量、玻璃板厚度极差和翘曲度进一步改善。

[0134] 同样地,与M值不落入本发明所定义范围的对比实施例1玻璃基板(M值为-35.3)相比,在实施例10中进行超声处理操作后,所得玻璃基板具有更好的固体夹杂物和气体夹杂物数量、玻璃板厚度极差和翘曲度。在实施例11中进一步增加插入阵列排布的棒状物的操作后,所得玻璃基板的固体夹杂物和气体夹杂物数量、玻璃板厚度极差和翘曲度进一步改善。

[0135] 断裂韧性的测试

[0136] 参照ASTM E-1820使用万能实验机和维氏硬度计,测定了实施例1-7中玻璃基板的断裂韧性(K_{Ic}),单位为 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。结果示于表4中。表4中的M值和K值使用的是表2中的数据。

[0137] 表4

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7
[0138] M 值	5.49	2.56	6.17	7.68	6.10	6.10	5.34
K 值	4.53	4.61	4.23	4.84	5.11	7.01	7.10
断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.97	0.98	0.96	0.91	0.88	0.62	0.65

[0139] 从表4中可以看出,实施例1-5玻璃基板的断裂韧性值较高(依次为0.97、0.98、0.96、0.91、0.88)。然而实施例6-7中玻璃基板的断裂韧性值较低(依次为0.62和0.65)。也就是说,与实施例6-7中玻璃基板相比,实施例1-5中玻璃基板是断裂韧性更优的产品。

[0140] 如上所述,实施例1-5中玻璃基板的M值和K值均落入本发明所定义范围;实施例6和7中玻璃基板的M值落入本发明所述定义范围,但K值不落入本发明所定义范围。

[0141] 因此,M值和K值均落入本发明所定义范围的玻璃基板是本发明所述各项性能更优的产品;M值落入本发明所述定义范围、但K值不落入本发明所定义范围的玻璃基板是本发明所述各项性能相对较劣的产品。

[0142] 等同物

[0143] 前述实施例仅用于阐述本发明,而不应看作是对本发明的范围的任何限制。显然,可以对上述本发明具体实施方案和实施例中所述的内容做出的许多修饰和变化,而并不会背离本发明的原理。所有这样的修饰和变化均被本申请所涵盖。