



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201302636 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：101105659

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl. : C03B18/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/21 南韓 10-2011-0015039

2012/02/20 南韓 10-2012-0017126

(71)申請人：L G 化學公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金韓國 KIM, HAN-KOOK (KR)；方晁湜 BANG, JUNG-SIK (KR)；河惠植 HA, DUK-SIK (KR)；閔庚勳 MIN, KYOUNG-HOON (KR)；黃斗善 HWANG, DU-SUN (KR)

(74)代理人：吳冠賜；楊慶隆；蘇建太

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 33 頁

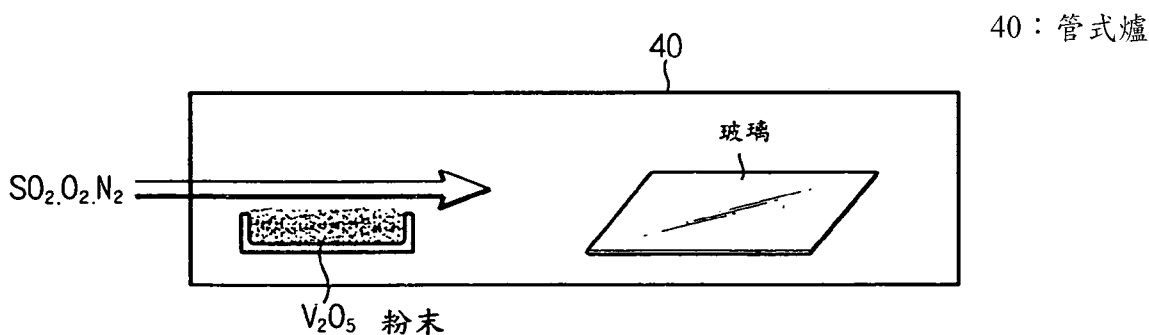
(54)名稱

於玻璃表面形成潤滑層之方法及使用其製造玻璃之方法

METHOD FOR FORMING LUBRICANT LAYER ON SURFACE OF GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING GLASS USING THE SAME

(57)摘要

一種用於於玻璃表面形成潤滑層之方法以及一使用其製造玻璃之方法，避免該玻璃表面產生刮痕並減少玻璃製造設備之腐蝕。該製造玻璃之方法包括形成一玻璃；提供二氧化硫氣體及一二氧化硫氣體氧化催化劑至該設置於一氧化環境下之玻璃，以形成一潤滑層於該玻璃之較低表面；以及退火該玻璃。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201302636 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：101105659

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl. : C03B18/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/21 南韓 10-2011-0015039

2012/02/20 南韓 10-2012-0017126

(71)申請人：L G 化學公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金韓國 KIM, HAN-KOOK (KR)；方晁湜 BANG, JUNG-SIK (KR)；河惠植 HA, DUK-SIK (KR)；閔庚勳 MIN, KYOUNG-HOON (KR)；黃斗善 HWANG, DU-SUN (KR)

(74)代理人：吳冠賜；楊慶隆；蘇建太

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 33 頁

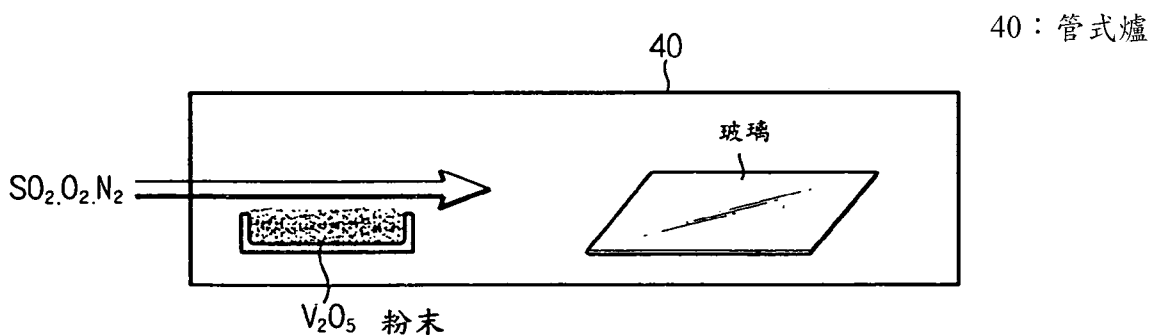
(54)名稱

於玻璃表面形成潤滑層之方法及使用其製造玻璃之方法

METHOD FOR FORMING LUBRICANT LAYER ON SURFACE OF GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING GLASS USING THE SAME

(57)摘要

一種用於於玻璃表面形成潤滑層之方法以及一使用其製造玻璃之方法，避免該玻璃表面產生刮痕並減少玻璃製造設備之腐蝕。該製造玻璃之方法包括形成一玻璃；提供二氧化硫氣體及一二氧化硫氣體氧化催化劑至該設置於一氧化環境下之玻璃，以形成一潤滑層於該玻璃之較低表面；以及退火該玻璃。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101105659

※ 申請日：101.2.21

※IPC 分類：C03B18/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

於玻璃表面形成潤滑層之方法及使用其製造玻璃之方法

Method for Forming Lubricant Layer on Surface of Glass and Method for Manufacturing Glass Using the Same

二、中文發明摘要：

一種用以於玻璃表面形成潤滑層之方法以及一使用其製造玻璃之方法，避免該玻璃表面產生刮痕並減少玻璃製造設備之腐蝕。該製造玻璃之方法包括形成一玻璃；提供二氧化硫氣體及一二氧化硫氣體氧化催化劑至該設置於一氧化環境下之玻璃，以形成一潤滑層於該玻璃之較低表面；以及退火該玻璃。

三、英文發明摘要：

A method for forming a lubricant layer on the surface of a glass and a method for manufacturing a glass using the same prevents scratches from occurring at the surface of a glass and decreases corrosion of glass manufacturing equipment. The method for manufacturing a glass includes forming a glass, supplying SO₂ gas and a SO₂ gas oxidation catalyst to the glass under an oxidation environment to form a lubricant layer at the lower surface of the glass, and annealing the glass.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（ 4 ）。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

40 管式爐

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【相互參照之相關申請案】

本發明係主張於2011年2月21日所提出之韓國專利申請第10-2011-0015039號及於2012年2月20日所提出之韓國專利申請第10-2012-0017126號之優先權，且其所揭示之內容均併入本發明以供參考。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種玻璃製造技術，尤其是，一種於一玻璃表面形成一潤滑層之方法及一使用其製造一玻璃之方法，其可保護玻璃表面免於產生刮痕並減少玻璃製造設備之腐蝕。

【先前技術】

許多種平板玻璃已用於各種領域中，如：窗戶玻璃、汽車車窗玻璃及鏡子。這樣的平板玻璃可以各種方式製造。其中，具代表性的方法係為使用浮法製程之製造方法。例如，TFT顯示器用之薄型玻璃板或玻璃膜常以浮法製程製造。該以浮法製程製造之玻璃稱為浮玻璃。

圖1係為一製造浮玻璃之系統之示意圖。

如圖1所示，係由一浮玻璃藉由使用一浮池10形成一玻璃，於該浮池10中儲存並流動一熔融金屬M，如熔融錫或熔融錫合金。此時，一熔融玻璃陸續通過該浮池10之進口供應進入該浮池10，其中該熔融玻璃之黏度較熔融金屬M

低且較該熔融金屬輕約2/3。該熔融玻璃係漂浮及擴散於該熔融金屬M上時，該熔融玻璃係移動至該浮池10之下游。於此製程中，根據其表面張力及重力，該熔融玻璃幾乎達到相同厚度以形成一凝固為一定程度之玻璃條或玻璃帶。

此外，如上述所形成之熔融玻璃帶係由該浮池10傳送至一退火爐20並經歷一退火製程。於退火製程中，藉由如滾輪30或輸送帶等傳送單元將該玻璃由該退火爐之進口傳送至其出口。再者，於退火製程後，該玻璃亦可以藉由如滾輪30之傳送單元攜帶。

當該玻璃於該退火製程中或退火製程後傳送時，該玻璃較低之表面可能會接觸到該傳送單元(如：滾輪30)。此時，因接觸到該傳送單元(如：滾輪30)，在玻璃較低之表面上可能會產生缺陷、裂痕或刮痕。尤其是，假如連續使用上述設備係，雜質或玻璃碎片可能附加於傳送單元(如：滾輪30)上。在這樣的狀況下，刮痕可能更容易產生於玻璃之下表面。

若於玻璃傳送之過程中使用滾輪30或石灰，刮痕發生在玻璃之下表面，玻璃之品質及產率會急遽惡化。因此，在玻璃傳送的過程中，特別是在退火爐20中，或是在退火製程後之玻璃傳送的過程中，需致力於防止刮痕發生於玻璃之下表面。

其中，一具代表性的技術係為於玻璃退火製程之初始階段或玻璃退火製程之前，供應二氧化硫氣體至該玻璃之下表面。若該二氧化硫氣體擴散至上述玻璃之下表面，該

二氧化硫氣體與玻璃之鹼成分(尤其是為鈉成分)反應，形成硫酸鹽(如： Na_2SO_4)。此外，該形成之硫酸鹽因其膜強度高於玻璃，可作為一潤滑層，從而防止刮痕因傳送單元(如：滾輪30)而發生在玻璃之下表面並提高玻璃之抗刮性。

然而，在實質上不含有鹼成分(如：鈉)之非鹼玻璃(如：LCD用之玻璃)的例子中，即便供應二氧化硫氣體，亦不容易藉由鹼金屬形成一硫酸鹽潤滑層，如， Na_2SO_4 。該二氧化硫氣體應能與玻璃中的鹼土金屬(如：鈣)等成分反應以形成一硫酸鹽潤滑層(如： CaSO_4)，但相較於鹼金屬(如：鈉)，二氧化硫氣體並不容易與鹼土金屬或其類似物反應。因此，為了形成一潤滑層(如：如： CaSO_4)，應使用過量之二氧化硫氣體。然而，若使用大量之二氧化硫氣體，其製造成本便可能相應地增加。此外，二氧化硫氣體之毒性可能成為一環境汙染之來源並對工作人員的健康導致嚴重的傷害。

再者，既然製造設備或裝置(如：退火爐20)可能因二氧化硫而容易腐蝕，產率及製程效率可能於製造玻璃時受到不利的影響。為此，應盡可能減少二氧化硫的使用。然而，於習知技術中，不可避免的應使用過量的二氧化硫氣體以形成一潤滑層來防止刮痕發生於玻璃之下表面。

【發明內容】

技術問題

本發明之目的在於解決先前技術之問題，因此本發明之目標在於提供一於玻璃之表面上形成潤滑層之裝置，其係使用少量之二氧化硫氣體並有效防止刮痕發生於玻璃的表面；以及一使用其之玻璃製造之方法。

本發明之其他目標及優點將藉由接下來的描述而被了解並由本發明所記載之實施例變得更為明確。本發明之目標及優點，很明顯的也可藉由申請專利範圍及其組合之定義而容易具體實施。

技術解決方法

為了達到上述之目標，本發明係提供一種製造玻璃之方法，其包括：形成一玻璃；提供一二氧化硫氣體(SO₂)及一二氧化硫氣體氧化催化劑至在一氧化環境中之該玻璃，以形成一潤滑層於該玻璃之下表面；以及退火該玻璃。

較佳地，該二氧化硫氣體係在一氧化環境下氧化為三氧化硫(SO₃)氣體。

較佳地，該二氧化硫氣體氧化催化劑包括五氧化二釩(V₂O₅)。

較佳地，該於潤滑層形成製程中形成之潤滑層可包括硫酸鈣(CaSO₄)。

此外，為了達成上述之目標，本發明係提供一種用於玻璃表面上藉由使用二氧化硫氣體形成潤滑層之方法，其中，該二氧化硫氣體係與一二氧化硫氣體氧化催化劑於一氧化環境下一同供應至該玻璃。

較佳地，該二氧化硫氣體係在一氧化環境下氧化為三氧化硫(SO₃)氣體。

較佳地，該二氧化硫氣體氧化催化劑包括五氧化二釩(V₂O₅)。

較佳地，該潤滑層可包括硫酸鈣。

此外，為了達成上述之目標，本發明係提供一種製造玻璃之裝置，包括：一玻璃形成單元，係用以形成一玻璃；一二氧化硫供應單元，係用以供應二氧化硫氣體至該形成之玻璃；一氧氣供應單元，係用以供應氧氣至該形成之玻璃；以及一催化劑供應單元，係用以供應一二氧化硫氣體氧化催化劑至該二氧化硫氣體供應之玻璃。

有利的效果

根據本發明，既然一潤滑層易於形成於玻璃之表面，特別是直接與傳送單元(如滾輪)接觸之較低之玻璃表面，可提高玻璃之抗刮性。因此，當於一製造過程中(如：玻璃退火製程)藉由該傳送單元(如滾輪及一輸送帶)傳送該玻璃時，其係能有效的防止缺陷、裂痕或刮痕發生於玻璃較低之表面。因此，於玻璃製造過程中，可降低瑕疵率以及得到高品質之玻璃。此外，既然在玻璃上的刮痕可減少，拋光玻璃所需之時間及成本即可降低。

再者，根據本發明，一硫酸鹽潤滑層可藉由少量之二氧化硫氣體充分的形成於該玻璃之表面。因此，其可能抑制二氧化硫氣體之強烈毒性所導致之環境汙染以及對該潤滑工作人員有害的工作條件。此外，該二氧化硫氣體可更簡

單地購買並以低成本處理。再者，其可能抑制因二氧化硫造成玻璃製造設備或裝置(如：退火爐)之腐蝕，延長該玻璃製造設備或裝置之生命週期。

具體地，在實質上不含有鹼成分(如：鈉)之非鹼玻璃(如：LCD用之玻璃)的例子中，藉由使用相對少量之二氧化硫氣體可充分形成一硫酸鹽潤滑層。

此外，既然形成該硫酸鹽潤滑層之時間可縮短，整個玻璃製造過程亦可縮短，且可降低其生產成本。

【實施方式】

於此，本發明之較佳實施例將參考所附圖示而詳細敘述。於敘述前，應了解的是，使用於規範及其申請專利範圍中的名詞不應僅限於一般及字典含意之解釋，而是允許發明人為最好的解釋而適當定義之基礎概念上，基於符合本發明所揭露之技術態樣之意義及內容解釋其名詞。

因此，於此提出之描述僅為了一較佳實施例之圖示之目的，並不限制本發明之範疇，故應了解在不違反本發明範疇之精神下，可於其中使用其他同等設備及修飾。

圖2係根據本發明之一較佳實施例，顯示一製造玻璃之方法的流程圖。

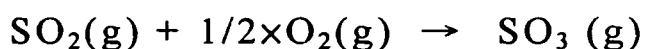
請參考圖2，首先，根據本發明(S110)，一玻璃係藉由使用一熔融玻璃而製造形成。該玻璃形成製程(S110)可以各種方法進行，本發明並不限於特定之玻璃形成方式。

較佳地，該玻璃形成製程S110可以一浮法處理。換言之，如圖1所示，提供一熔融玻璃至一浮池10，浮池10儲存一熔融金屬M並使得該熔融玻璃漂浮並擴散於該金屬M上以形成一玻璃。此時，該玻璃帶之厚度可藉由調整透過浮池10進口處放入之玻璃含量而改變，或藉由控制裝設於該浮池中之形成單元，例如一頂滾輪，而改變形成。使用如浮法之玻璃形成製程於本領域中係為廣泛周知，在此將不再詳細描述。此浮玻璃製造方法包括循環連續處理以及可不停止地持續操作，其可不停止地製造平板玻璃數年。此為一非常合適作為一玻璃形成方式。此外，公開於本發明中之各種本領域習知之玻璃形成方法皆可用於本發明之玻璃形成製程S110中。

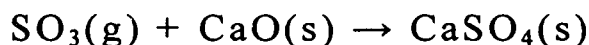
若一玻璃係以如前述由一熔融玻璃形成，係退火該玻璃(S130)。根據本發明，用以玻璃製造之方法係於該玻璃退火製程S130前，於該玻璃較低表面上形成一潤滑層(S120)。於此，「於該玻璃退火製程S130前」意指在該玻璃退火製程S130完全完成前之時點，其係包括於該玻璃退火製程S130開始之時點以及該玻璃退火製程S130之過程但尚未完成之時點。例如，該潤滑層形成製程S120可於該玻璃退火製程S130之早期時進行。於潤滑層形成製程S120中，根據本發明之該玻璃製造方法，於一氧化環境下，供應二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑至該玻璃以於該玻璃之較低表面形成一潤滑層。

該二氧化硫氣體係與玻璃之某些成分反應而產生硫酸鹽，使得一潤滑層可藉由硫酸鹽形成於該玻璃較低之表面。尤其是，於非鹼玻璃的情況中，供應至一潤滑層形成製程S120之二氧化硫氣體可與一玻璃中的成分(如：鈣)反應以形成一硫酸鹽潤滑層。

反應式1



反應式2



換言之，如反應式1，於一有氧氣存在之氧化環境下供應之二氧化硫氣體係與氧氣反應而被氧化為三氧化硫氣體。此外，如上述產生之三氧化硫氣體係與玻璃中所含之氧化鈣反應以產生硫酸鈣，進而於該玻璃表面形成一潤滑層。

雖然反應式2僅顯示二氧化硫氣體與玻璃中的氧化鈣反應形成硫酸鈣潤滑層之過程，二氧化硫氣體也可與其他玻璃之成分反應而藉由其他種類之硫酸鹽形成一潤滑層。例如，二氧化硫氣體可與玻璃之氧化鎂(MgO)或氧化鉻(Cr₂O₃)反應形成一如硫酸鎂(MgSO₄)及硫酸鉻(Cr₂(SO₄)₃)之硫酸鹽潤滑層。既然如前述之供應至玻璃之二氧化硫氣體可與玻璃中之某一成分反應並藉由硫酸鹽於玻璃表面形

成一潤滑層，其係能防止缺陷、裂痕或刮痕發生於玻璃之表面。

尤其是，根據本發明之該玻璃製造方法係同時供應二氧化硫氣體氧化催化劑與二氧化硫氣體。於此，該二氧化硫氣體氧化催化劑係作為一可促進反應式1之化學反應之催化劑，其中，二氧化硫氣體係氧化為三氧化硫氣體。

較佳地，該二氧化硫氣體氧化催化劑可包括 V_2O_5 。在此， V_2O_5 意指五氧化二釩，係與二氧化硫同時添加以促進二氧化硫氣體氧化為三氧化硫氣體之氧化反應。此外，當越來越多的二氧化硫氣體氧化為三氧化硫氣體時，如反應式2，該藉由三氧化硫氣體形成硫酸鈣之反應將更積極地進行。因此，藉由使用少量的二氧化硫氣體即可充分形成該硫酸鈣潤滑層。由於 V_2O_5 作為二氧化硫氣體催化劑具有良好的耐催化劑失活性，於本發明中，較佳係以 V_2O_5 作為二氧化硫氣體氧化催化劑。

當五氧化二釩作為一二氧化硫氣體氧化催化劑而與二氧化硫氣體同時供應時，可以各種狀態及形式供應五氧化二釩。例如，可供應粉末狀之五氧化二釩。在供應粉末狀五氧化二釩之例子中，可增加其反應面積並更積極地進行反應式1中的二氧化硫氣體氧化反應。然而，本發明並不侷限於一特定形式或狀態之五氧化二釩。例如，可加熱五氧化二釩至超過其熔點再噴塗之。

此外，除了五氧化二釩外，也可使用各種二氧化硫氣體氧化催化劑。例如，三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化銅(CuO)、

二氧化鈦(TiO_2)、氧化鉻(Cr_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鈣(CaO)、氧化鋁(Al_2O_3)，或三氧化鎢(WO_3)皆可使用作為該二氧化硫氣體氧化催化劑，且可組合並使用其中至少兩種。如前述，若其可促進該二氧化硫氣體成為三氧化硫氣體之氧化反應，該二氧化硫氣體氧化催化劑並不限於一特定種類的材料。再者，該二氧化硫氣體氧化催化劑可與其他可增強催化劑活化效應之材料同時使用。例如，五氧化二釩可與氧化鉀(K_2O)、硫酸鉀(K_2SO_4)、過硫酸鉀($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)或其類似物同時使用，其可增強五氧化二釩之催化劑活化效應。

如前所述，根據本發明，既然該二氧化硫氣體氧化催化劑係與該二氧化硫氣體同時提供，該二氧化硫氣體更易於被氧化並藉由硫酸鹽充分地形成為一潤滑層。尤其是，於一非鹼玻璃(實質上不含如鈉之鹼離子)之實施例中，相較於鹼玻璃，潤滑層並不容易形成。然而，根據本發明，既然可透過該二氧化硫氣體氧化催化劑促進如反應式1之二氧化硫氣體氧化反應，於一非鹼玻璃上，藉由使用小量之二氧化硫氣體，透過硫酸鹽可快速且充分地形成一潤滑層。

然而，即便已說明上述實施例係基於本發明應用於一非鹼玻璃之情況，其並不意指本發明必須應用於一非鹼玻璃。換言之，本發明也可應用於一鹼玻璃，且於一鹼玻璃之情況中，可促進鹼金屬硫酸鹽(如：硫酸鈉)之形成。因此，在使情況下，亦可藉由一少量之二氧化硫氣體充分形成一潤滑層。

此時，於潤滑層形成製程S120中，較佳地，係於該玻璃轉移溫度 $\pm 100^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內，供應該二氧化硫氣體及該二氧化硫氣體氧化催化劑。於該玻璃轉移溫度上下 100°C 內，該二氧化硫氣體與玻璃間之反應可更積極地進行。例如，由於一LCD用之玻璃，其玻璃轉移溫度約為 750°C ，可於約 650 至 850°C 之環境溫度下供應該二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑。

此外，於二氧化硫氣體可被氧化之氧化環境下，溼氣或空氣更可與氧氣同時提供。換言之，用於氧化二氧化硫氣體之氧氣可以各種方式提供，以更加活化二氧化硫氣體之氧化反應。

可藉由使用一退火爐20處理該玻璃退火製程S130，可將該二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑供應至該退火爐20中。

圖3係根據本發明之實施例，顯示為了於玻璃較低之表面形成一潤滑層，係供應二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑至一退火爐20中之玻璃的示意圖。

根據圖3，於形成製程中形成之玻璃係通過該退火爐之進料口21導入。此時，該退火爐之進料口21之溫度約為 700 至 800°C 。此外，當藉由至少一設置於該退火爐20之滾輪朝該退火爐之出料口22輸送時，係退火如前述導入該退火爐20之玻璃，其中該出料口之溫度約為 200 至 300°C 。

尤其是，根據圖3之實施例，五氧化二釩係作為二氧化硫氣體氧化催化劑而與二氧化硫氣體及氧氣一同供應至該

退火爐之進料口21。因此，五氧化二釩促進二氧化硫氣體反應為三氧化硫氣體之氧化反應，而該三氧化硫氣體可促進於玻璃較低表面形成硫酸鹽。因此，根據此實施例，既然該潤滑層可藉由硫酸鹽而充分形成於該玻璃較低之表面，即便該玻璃較低之表面係接觸設置於退火爐20中的滾輪30或退火爐20之後的滾輪30，所充分形成之潤滑層可抑制於玻璃較低表面上刮痕之形成。

此時，即便圖3的實施例已顯示二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑係供應於靠近該退火爐之進料口21，意即於該退火製程之早期狀態，其僅為一例子，該二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑可以各種形式及方式供應。例如，可至該玻璃導入至該退火爐20中間區域，或供應至該退火爐20內部前供應二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑。

此外，即便圖3的實施例顯示氧氣係直接供應以形成一二氧化硫氣體之氧化環境，其也可能為供應含有氧氣之空氣。

根據本發明，該玻璃係為一根據前述玻璃製造方法製備之玻璃。

此時，即便上述實施例顯示於玻璃退火製程期間或之後，當玻璃以如滾輪30之輸送單元輸送時，為了防止刮痕於玻璃較低表面發生係於玻璃較低表面之形成一潤滑層，除了玻璃退火製程，該潤滑層也可形成於各種玻璃製造方法之製程中。換言之，若裂痕或刮痕發生於玻璃之表面，

可於任何製程中供應二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑，以促進一硫酸鹽潤滑層形成於玻璃之表面。

下文中，基於實施例及比較例，將更詳細地描述本發明。本發明之實施例，然而，可採取其他形式，本發明之範疇不應侷限於下述實施例中。本發明之實施例係用於更完整地對本發明所涉及之技術領域中具有通常知識者解釋本發明。

首先，如本發明中，在同時提供二氧化硫氣體氧化催化劑與二氧化硫氣體以於玻璃之至少一表面上形成一潤滑層的情況下，將比較該實施例及比較例以呈現在玻璃表面上促進形成一硫酸鹽潤滑層並防止刮痕發生之效果。

實施例1~3

圖4係根據本發明之一實施例，顯示一用於供應二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑至一玻璃板，使二氧化硫氣體氧化反應發生於玻璃板表面之裝置的示意圖。

根據本發明之實施例1至3，如圖4所示，準備一尺寸為15×15公厘之LCD用之玻璃板並以一O形環密封。接著，將該玻璃板置於一650°C(實施例1)、700°C(實施例2)、750°C(實施例3)之石英管爐中，並供應二氧化硫氣體及氧氣，使其環境中含5%之二氧化硫及10%之氧氣。此外，設置五氧化二釩粉末於供應該二氧化硫氣體及氧氣之供應路徑上，使該五氧化二釩作為一二氧化硫氣體氧化催化劑。再者，保持此狀態60分鐘使化學式1及2之反應發生於該管爐40中。

接著，充分冷卻每個實施例之管爐40並使用氮氣將所有的反應氣體趕出該管爐40。

然後，使用離子層析各自獨立分析實施例1至3之玻璃板，並使用泰伯法(Taber manner)測量其刮痕數。分析結果如下表1所示。

於此，該離子層析分析係為一分析法，其用於比較形成於該玻璃板表面以作為一潤滑層之硫酸鹽(如：硫酸鈣)的程度。於該離子層析分析中，每一玻璃板係浸入10毫克之去離子水中並維持60°C十分鐘，使該玻璃表面之碳酸鈣溶解於該去離子水中，接著以離子層析法分析該溶液。此時，於離子層析分析前後，可藉由一ESCA分析確定該硫酸鈣之溶解度。

此外，使用泰伯法(Taber manner)測量刮痕數為一檢測玻璃板表面之抗刮性之分析方法。根據該方法所測量之玻璃板之刮痕數係顯示於圖5中。

圖5顯示一用於以泰伯法測量一玻璃之刮痕抵抗能力之配置的示意圖。

如圖5所示，將實施例1至3之玻璃板設置於一平板上並旋轉。此時，兩個研磨輪50係以相反方向於玻璃上方部分旋轉以於玻璃板上造成刮痕。於此，該研磨輪50使用一重500g之研磨輪，且設定其旋轉次數為10。接著，清洗每片玻璃板並使用一光學顯微鏡測量每片玻璃板於12×12 mm內所產生之刮痕數。

比較例 1-6

作為一與實施例1至3比較之比較例1至3，與實施例1至3相似，準備一尺寸為15×15公厘之LCD用之玻璃板並以一O形環密封，接著將該玻璃板置於一650°C(比較例1)、700°C(比較例2)、750°C(比較例3)之石英管爐中，並供應二氧化硫氣體及氧氣，使其環境中含5%之二氧化硫及10%之氧氣。然而，與實施例1至3不同處在於其不供應五氧化二鈮粉末。此外，保持此狀態60分鐘使化學式1及2之反應發生於該管爐40中。於該比較例1至3之玻璃板反應後，冷卻該管爐40並使用氮氣將所有的反應氣體趕出該管爐40。

作為一與實施例1至3比較之比較例4至6，與實施例1至3相似，準備一尺寸為15×15公厘之LCD用之玻璃板並以一O形環密封，接著將該玻璃板置於一650°C(比較例4)、700°C(比較例5)、750°C(比較例5)之石英管爐中，並供應二氧化硫氣體及氧氣，使其環境中含5%之二氧化硫及10%之氧氣。然而，與實施例1至3不同處在於其不供應五氧化二鈮粉末並且使用噴嘴供應溼氣(H₂O)至該玻璃板。此外，保持此狀態60分鐘使化學式1及2之反應發生於該管爐40中。於該比較例4至6之玻璃板反應後，冷卻該管爐40並使用氮氣將所有的反應氣體趕出該管爐40。

接著，與實施例1至3相似，使用離子層析分析該比較例1至6之玻璃板並以泰伯法測量其刮痕數。其分析結果如下表1所示。

表1

	二氧	氧氣	反應時	溫度	水	五氧	離子層析	刮痕數
--	----	----	-----	----	---	----	------	-----

	化硫 (%)	(%)	間(分 鐘)	(°C)		化二 釩	分析(ppm)	
實施例 1	5	10	60	650	X	使用	2.8	119
實施例 2				700	X	使用	5.2	80
實施例 3				750	X	使用	8.7	80
比較例 1				650	X	X	0.3	148
比較例 2				700	X	X	0.6	130
比較例 3				750	X	X	1.1	138
比較例 4				650	使用	X	0.9	134
比較例 5				700	使用	X	1.4	139
比較例 6				750	使用	X	2.4	110

如參考表 1 中的離子層析分析結果，使用五氧化二釩作為二氧化硫氣體氧化催化劑之實施例 1 至 3，所測得之離子層析分析為 2.8 至 8.7 ppm (平均為 5.6 ppm)。然而，於不使用水及五氧化二釩之比較例 1 至 3 中，所測得之離子層析分析為 0.3 至 1.1 ppm (平均為 0.7 ppm)；於使用水且不使用五氧化二釩之比較例 4 至 6 中，所測得之離子層析分析為 0.9 至 2.4 ppm (平均為 1.6 ppm)。由此結果可了解，於使用五氧化二釩作為氧化催化劑並與二氧化硫氣體同時供應之實施例中，作為潤滑層之硫酸鈣較容易形成於玻璃板之表面上。

此外，參考表 1 中有關刮痕數之結果，於實施例 1 至 3 中，發生於玻璃表面之平均刮痕數為 93。然而，於比較例 1 至 3 以及比較例 4 至 6 中，該平均刮痕數為 127.7。因此，可了解到較多刮痕發生於根據比較例之玻璃板上。尤其是，於

使用水取代五氧化二鈮之比較例4至6之例子中，即便刮痕數較少於皆不使用五氧化二鈮及水之比較例1至3，相較於實施例1至3，其效果並不如此地好。

當參考其離子層析結果及使用泰伯法之刮痕數測量結果時，可了解到，在以五氧化二鈮作為二氧化硫氣體氧化催化劑並與二氧化硫氣體同時供應之例子中，作為一潤滑層的硫酸鈣可較充分地形成於玻璃板表面上，進而顯著地提高玻璃板表面之抗刮性。因此，本發明可有效地減少玻璃板表面上刮痕之形成。

以下，根據本發明，將以其他方式檢驗藉由一硫酸鈣層之形成所獲得之效果提升。換言之，關於表1之實施例之玻璃板及比較例3及6之玻璃板，其形成於每一玻璃板表面之硫酸鈣層之含量及厚度將被測量並比較之。

於此，可藉由ESCA(EQC-0124)測量鈣及硫的重量百分率而獲得形成於每一玻璃板表面之硫酸鈣潤滑層含量。此外，藉由氬離子束蝕刻玻璃板表面及判斷深度50奈米處之硫的存在，可決定形成於每一玻璃板表面之硫酸鈣潤滑層厚度。此外，測量結果顯示於圖6及圖7。

根據本發明實施例及比較例，圖6係為一折線圖，顯示玻璃板每一深度之鈣及硫含量之測量結果；圖7為將圖6之折線圖以數值表列。

參照圖6及圖7，根據本發明實施例3之玻璃板，其表面硫濃度達約10wt%，但在比較例3及6之玻璃板中，其表面硫濃度僅約5wt%。此外，就鈣濃度而言，在實施例3之玻璃板

中，其表面濃度達約7wt%，但在比較例3及6之玻璃板中，其表面濃度僅約3~4wt%。

尤其，應注意的是，在實施例3中，係於玻璃板表面下約達40奈米深處發現硫，可測得該硫酸鈣層厚度約40奈米。然而，在比較例3中，則於玻璃板下約達5奈米深處發現硫，因此測得該硫酸層具有約5奈米之厚度。此外，在比較例6中，則於玻璃板下約達10奈米深處發現硫，因此測得該硫酸層具有約10奈米之厚度。因此，可了解到，根據本發明實施例3，於玻璃板上形成之硫酸鈣層係較厚於比較例3及6之玻璃板上所形成之硫酸鈣層。

再者，於實施例3之玻璃板中觀察於玻璃板表面下約5奈米處的硫濃度約為10wt%，而在比較例3及6之玻璃板中，其硫濃度僅約3wt%。

由此結果，可了解到，根據本發明，形成於玻璃板表面之硫酸鈣層較厚且充足。

同時，可藉由根據本發明之一玻璃製造裝置進行上述之玻璃製造方法。

圖8係根據本發明實施例，顯示一玻璃製造裝置之功能配置的流程圖。

參照圖8，根據本發明之玻璃製造裝置係包括一玻璃形成單元100；一二氧化硫供應單元200；一氧氣供應單元300及一催化劑供應單元400。

該玻璃形成單元100形成一玻璃。於浮玻璃例子中，該玻璃形成單元100可配置成包括一浮池。

該二氧化硫供應單元200供應二氧化硫氣體至玻璃表面，該玻璃係藉由該玻璃形成單元100(如：浮池)逆形成。尤其是，在將一形成之玻璃導入一退火爐之例子中，該二氧化硫供應單元200供應二氧化硫氣體至該退火爐中，以供應該二氧化硫氣體至該玻璃之表面。

該氧氣供應單元300供應氧氣至該藉由一浮池或其類似方式形成之玻璃，從而於該玻璃周圍形成一氧化環境。因此，該由二氧化硫供應單元200供應之二氧化硫氣體可因該氧化環境而被氧化為三氧化硫氣體。

於此，該氧氣供應單元300可供應純氧氣，也可與氧氣同時供應其他氣體。例如，該氧氣供應單元300可供應空氣以於玻璃周圍形成氧化環境。

該催化劑供應單元400係根據供應至玻璃之二氧化硫氣體，供應一二氧化硫氣體氧化催化劑。換言之，當以二氧化硫供應單元200供應二氧化硫氣體至該玻璃時，該催化劑供應單元400提供一氧化催化劑給該二氧化硫氣體，使該二氧化硫氣體可較容易被氧化為三氧化硫氣體。

較佳地，該催化劑供應單元400可供應五氧化二釩(V_2O_5)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化銅(CuO)、二氧化鈦(TiO_2)、氧化鉻(Cr_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鈣(CaO)、氧化鋁(Al_2O_3)及三氧化鎢(WO_3)中之至少一個作為二氧化硫氣體氧化催化劑。

此時，該催化劑供應單元更同時供應氧化鉀(K_2O)、硫酸鉀(K_2SO_4)及過硫酸鉀($K_2S_2O_7$)中之至少一個作為二氧化硫氣體氧化催化劑。

本發明已詳細描述。然而，應了解的是，其詳細描述及具體實施例，本發明之較佳實施例，僅為了描述之用，對於本技術領域中熟悉該項技術者而言，由此詳細描述，各種包括在本發明範疇中的變化及修飾，將變得顯而易見。

【圖式簡單說明】

從下面的描述及其所附之圖示，本發明之其他標的及態樣將會變得明確：

圖1係為製造浮玻璃之系統之示意圖。

圖2係根據本發明之實施例之製造玻璃之方法流程圖。

圖3係根據本發明之實施例，顯示為了於一玻璃較低表面形成一潤滑層，係供應二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑至該玻璃之例子的示意圖。

圖4係根據本發明之實施例，顯示用於藉由同時供應二氧化硫氣體及二氧化硫氣體氧化催化劑至一玻璃板，使一二氧化硫氣體氧化反應發生於該玻璃板表面之配置的示意圖。

圖5係顯示用於以泰伯法測量一玻璃之刮痕抵抗能力之配置的示意圖。

圖6係根據本發明之實施例及比較例，顯示該玻璃板於不同深度之鈣及硫之含量的實驗結果圖。

圖7係以數值顯示圖6之結果。

圖8係根據本發明實施例所顯示之玻璃製造裝置之功能配置流程圖。

【主要元件符號說明】

10	浮池
20	退火爐
21	退火爐進料口
22	退火爐出料口
30	滾輪
40	管式爐
50	研磨輪
M	熔融金屬
S110	流程步驟
S120	流程步驟
S130	流程步驟
100	玻璃形成單元
200	二氧化硫供應單元
300	氧氣供應單元
400	催化劑供應單元

七、申請專利範圍：

1. 一種製造玻璃之方法，包括：

形成一玻璃；

提供一二氧化硫氣體(SO₂)及一二氧化硫氣體氧化催化劑至存在一氧化環境中之該玻璃，以形成一潤滑層於該玻璃之下表面；以及

退火該玻璃。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該二氧化硫氣體係在一氧化環境下氧化為三氧化硫(SO₃)氣體。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該二氧化硫氣體氧化催化劑係包括五氧化二釩(V₂O₅)、三氧化二鐵(Fe₂O₃)、氧化銅(CuO)、二氧化鈦(TiO₂)、氧化鉻(Cr₂O₃)、二氧化矽(SiO₂)、氧化鈣(CaO)、氧化鋁(Al₂O₃)及三氧化鎢(WO₃)之至少一者。

4. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中，該二氧化硫氣體氧化催化劑更包括氧化鉀(K₂O)、硫酸鉀(K₂SO₄)及過硫酸鉀(K₂S₂O₇)之至少一者。

5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，藉由使用一退火爐處理進行該退火製程，且將該二氧化硫氣體及該二氧化硫氣體氧化催化劑供應至該退火爐。

6. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該潤滑層形成製程係於該玻璃之玻璃轉移溫度(transition temperature)正負100°C之間之溫度下進行。

7. 一種玻璃，係以如申請專利範圍第1至第6項中之任一項所定義之玻璃製造方法製造。

8. 一種使用二氧化硫氣體於玻璃之表面上形成潤滑層之方法，其中，該二氧化硫氣體係與一二氧化硫氣體氧化催化劑於一氧化環境下一同供應至該玻璃。

9. 如申請專利範圍第8項所述使用二氧化硫氣體於玻璃之表面上形成潤滑層之方法，其中，該二氧化硫氣體係在一氧化環境下氧化為三氧化硫氣體。

10. 如申請專利範圍第8項所述使用二氧化硫氣體於玻璃之表面上形成潤滑層之方法，其中，該二氧化硫氣體氧化催化劑係包括五氧化二釩(V_2O_5)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化銅(CuO)、二氧化鈦(TiO_2)、氧化鉻(Cr_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鈣(CaO)、氧化鋁(Al_2O_3)及三氧化鎢(WO_3)之至少一者。

11. 如申請專利範圍第10項所述使用二氧化硫氣體於玻璃之表面上形成潤滑層之方法，更包括氧化鉀(K_2O)、硫酸鉀(K_2SO_4)及過硫酸鉀($K_2S_2O_7$)之至少一者。

12. 如申請專利範圍第8項所述使用二氧化硫氣體於玻璃之表面上形成潤滑層之方法，其中，該二氧化硫氣體及該二氧化硫氣體氧化催化劑係於該玻璃之玻璃轉移溫度 (transition temperature) 正負 $100^\circ C$ 之間之溫度下供應。

13. 一種製造一玻璃之裝置，包括：

一玻璃形成單元，係用以形成一玻璃；

一 二氧化硫供應單元，係用以供應二氧化硫氣體至該形成之玻璃；

一 氧氣供應單元，係用以供應氧氣至該形成之玻璃；
以及

一 催化劑供應單元，係用以供應一二氧化硫氣體氧化催化劑至該二氧化硫氣體供應之玻璃。

14. 如申請專利範圍第13項所述之裝置，其中，該二氧化硫氣體氧化催化劑係包括五氧化二釩(V_2O_5)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化銅(CuO)、二氧化鈦(TiO_2)、氧化鉻(Cr_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鈣(CaO)、氧化鋁(Al_2O_3)及三氧化鎢(WO_3)之至少一者。

15. 如申請專利範圍第14項所述之裝置，其中，該催化劑供應單元更供應氧化鉀(K_2O)、硫酸鉀(K_2SO_4)及過硫酸鉀($K_2S_2O_7$)之至少一者。

八、圖式 (請見下頁)：

一 二氧化硫供應單元，係用以供應二氧化硫氣體至該形成之玻璃；

一 氧氣供應單元，係用以供應氧氣至該形成之玻璃；
以及

一 催化劑供應單元，係用以供應一二氧化硫氣體氧化催化劑至該二氧化硫氣體供應之玻璃。

14. 如申請專利範圍第13項所述之裝置，其中，該二氧化硫氣體氧化催化劑係包括五氧化二釩(V_2O_5)、三氧化二鐵(Fe_2O_3)、氧化銅(CuO)、二氧化鈦(TiO_2)、氧化鉻(Cr_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鈣(CaO)、氧化鋁(Al_2O_3)及三氧化鎢(WO_3)之至少一者。

15. 如申請專利範圍第14項所述之裝置，其中，該催化劑供應單元更供應氧化鉀(K_2O)、硫酸鉀(K_2SO_4)及過硫酸鉀($K_2S_2O_7$)之至少一者。

八、圖式 (請見下頁)：

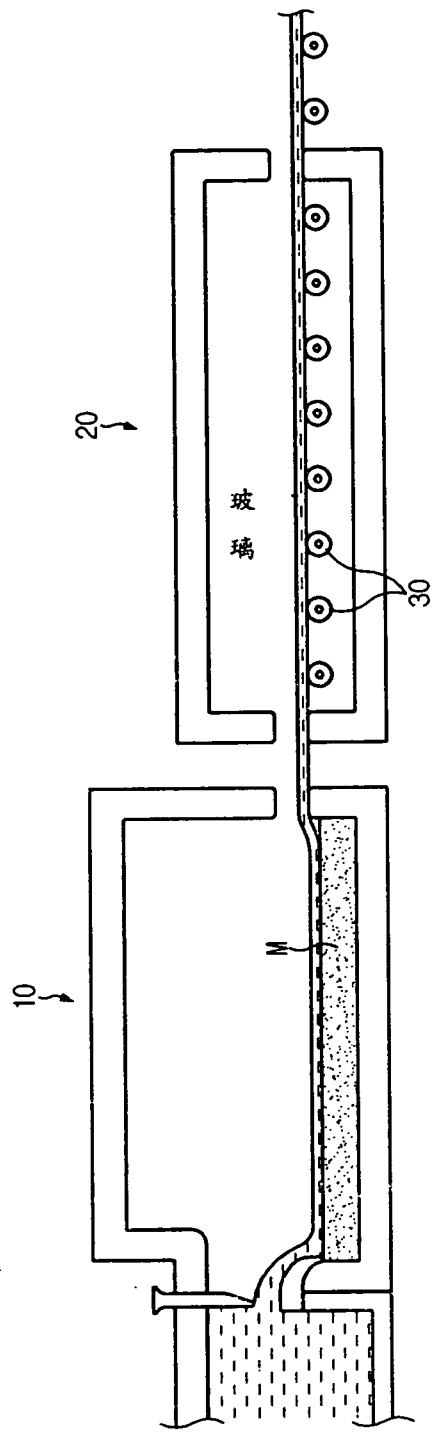


圖 1

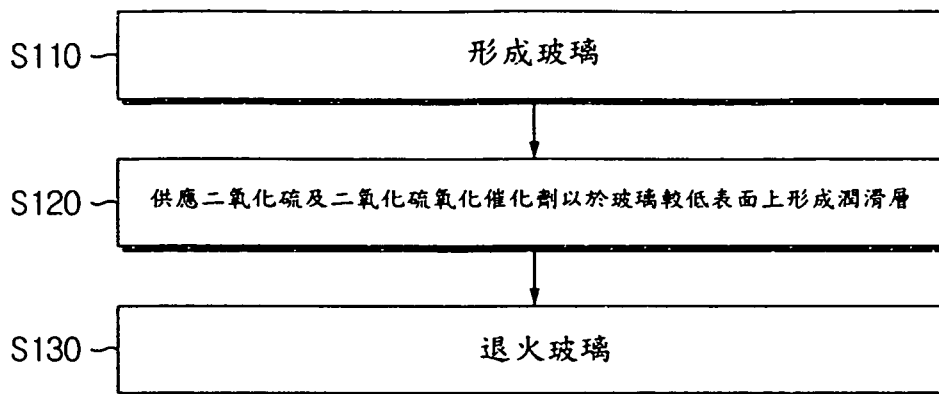


圖 2

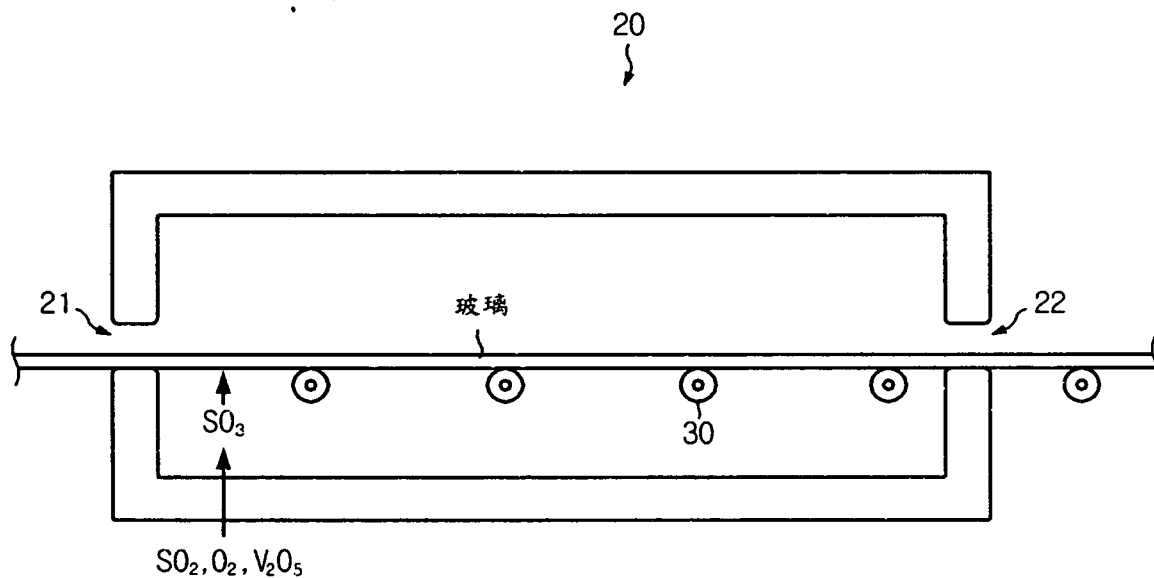


圖 3

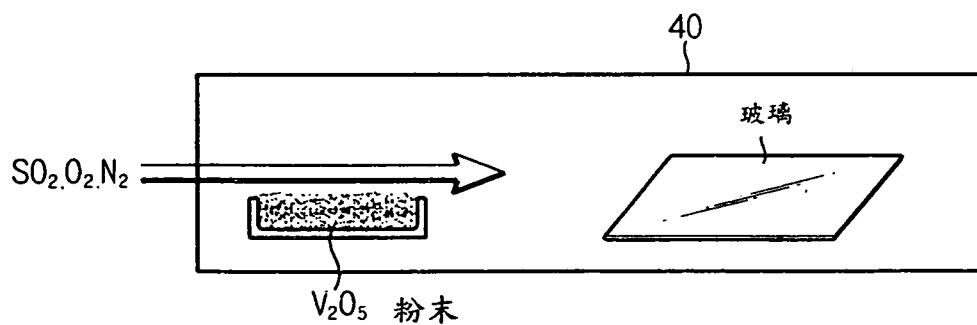


圖 4

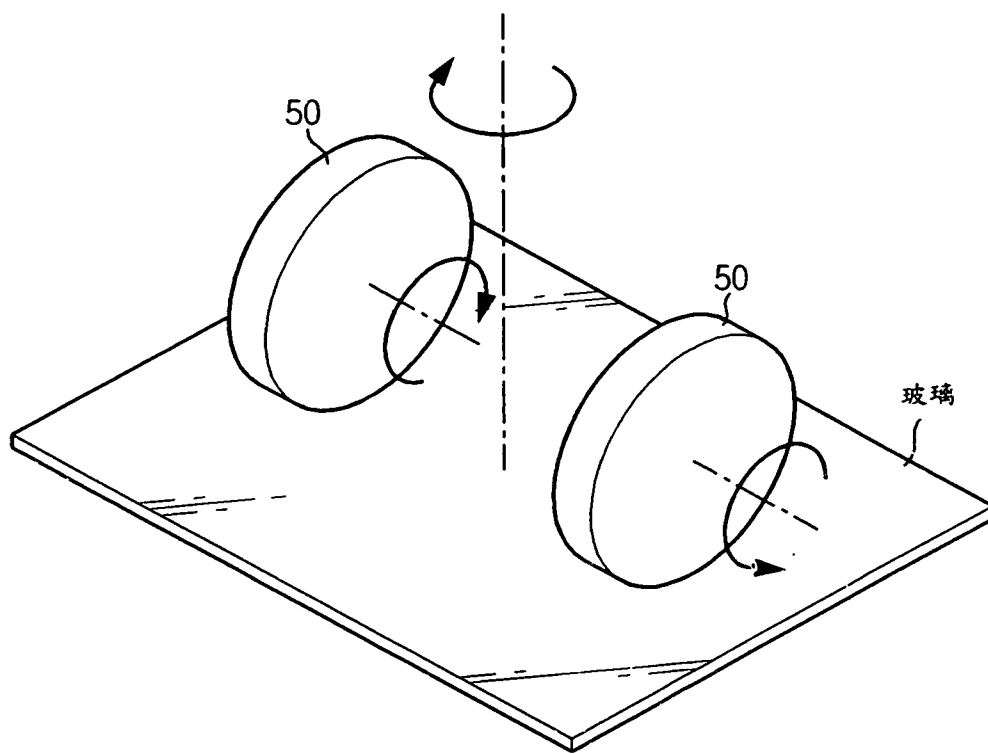


圖 5

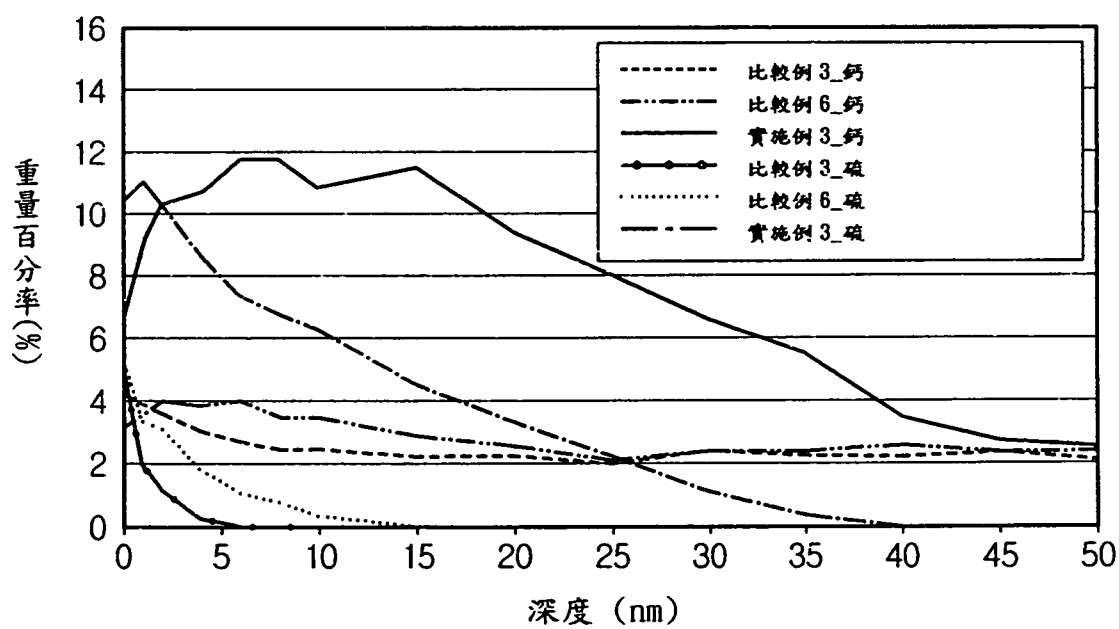


圖 6

ESCA(wt%)	比較例 3		比較例 6		實施例 3	
	鈣	硫	鈣	硫	鈣	硫
深度(nm)						
0	4.2	5.2	3.2	5.3	6.7	10.5
1	4.2	1.9	4.2	3.5	9.1	11.0
2	3.6	1.2	4.1	3.2	10.3	10.3
4	3.1	0.3	3.9	1.8	10.7	8.7
6	2.7	0.0	3.9	1.1	11.8	7.4
8	2.5	0.0	3.5	0.8	11.8	6.8
10	2.5	0.0	3.5	0.4	10.9	6.3
15	2.3	0.0	2.9	0.0	11.5	4.5
20	2.3	0.0	2.6	0.0	9.4	3.4
25	2.2	0.0	2.2	0.0	8.0	2.3
30	2.4	0.0	2.5	0.0	6.6	1.2
35	2.3	0.0	2.5	0.0	5.5	0.4
40	2.3	0.0	2.6	0.0	3.6	0.0
45	2.4	0.0	2.4	0.0	2.8	0.0
50	2.2	0.0	2.5	0.0	2.7	0.0

圖 7

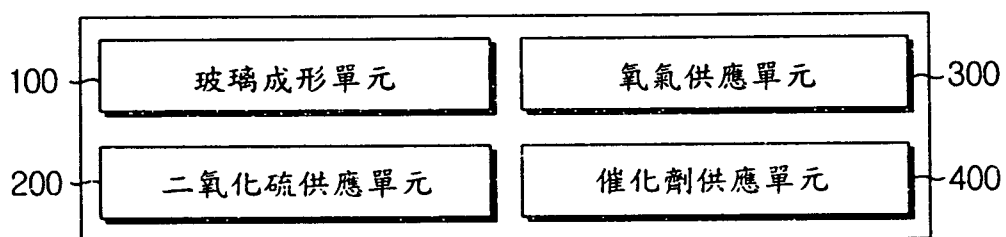


圖 8