

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/045978 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 21/00 (2006.01) *C01D 7/00* (2006.01)
C01B 25/30 (2006.01) *C01D 9/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074583
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 11 日(11.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-205039 2012 年 9 月 18 日(18.09.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 拓(YAMADA Taku); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 倉嶋 和良(KURASHIMA Kazuyoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊邦夫(WATANABE Kunio); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 仁平 敏史(NIHEI Toshifumi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 入澤 潤(IRISAWA Jun); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MOLTEN SALT FOR USE IN TOUGHENING GLASS, PRODUCTION METHOD OF TOUGHENED GLASS, AND LIFE EXTENSION METHOD OF MOLTEN SALT FOR USE IN TOUGHENING GLASS

(54) 発明の名称: ガラス強化用溶融塩、強化ガラスの製造方法、及びガラス強化用溶融塩の寿命延長方法

(57) Abstract: Given a molten salt containing potassium nitrate used for chemically toughening glass, the purpose of the present invention is to provide a molten salt with a well-extended use life. This molten salt for use in toughening glass is used for forming a compressive stress layer on a glass surface by means of ion exchange, contains potassium nitrate and further contains carbonate anions and/or phosphate anions.

(57) 要約: 本発明では、ガラスの化学強化に使用する硝酸カリウムを含む溶融塩について、使用寿命が十分に延長された溶融塩を提供することを目的とする。本発明は、イオン交換によりガラス表面に圧縮応力層を形成するために用いるガラス強化用溶融塩であって、硝酸カリウムを含有し、さらに炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含有するガラス強化用溶融塩に関する。



WO 2014/045978 A1

明 細 書

発明の名称：

ガラス強化用溶融塩、強化ガラスの製造方法、及びガラス強化用溶融塩の寿命延長方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス強化用溶融塩、強化ガラスの製造方法、及びガラス強化用溶融塩の寿命延長方法に関する。

背景技術

[0002] デジタルカメラ、携帯電話およびPDA (Personal Digital Assistants) といったディスプレイ装置などのカバーガラスおよびディスプレイのガラス基板には、イオン交換等で化学強化処理したガラス（以下、化学強化ガラスともいう。）が用いられている。ガラスは理論強度が高いものの、傷がつくことで強度が大幅に低下する。化学強化ガラスは、未強化のガラスに比べて機械的強度が高く、ガラス表面に傷がつくのを防ぐため、これらの用途に好適である。

[0003] イオン交換による化学強化処理は、ガラス中に含まれる小さいイオン半径の金属イオン（例えば、Naイオン）とより大きいイオン半径の金属イオン（例えば、Kイオン）とを置換することにより、ガラス表面に圧縮応力層を生じさせてガラスの強度を向上させる処理である。

[0004] ガラス組成中にNa₂Oを含む場合、Kイオンを含む溶融塩（無機カリウム塩）にガラスを浸漬し、ガラス中のNaイオンと溶融塩中のKイオンとをイオン交換する。溶融塩は強化処理温度で溶融状態となる無機カリウム塩が用いられるが、中でも硝酸カリウムが用いられることが多い。

[0005] 化学強化ガラスの評価方法のひとつとして、表面圧縮応力 (Compressive Stress: CS) が挙げられる。硝酸カリウムを主成分とする化学強化用溶融塩が、化学強化処理後にガラスに対して最高のCS値を付与することができるのは、イオン交換に供していない溶融塩（新しい溶融

塩)を用いた時に限られ、実際には累積ガラス処理面積に応じて、得られるCS値は徐々に低下してしまう。

[0006] CS値が低下する要因は、イオン交換によりガラス中から溶出するNaイオンによって硝酸カリウム溶融塩が希釈されることに起因し、Naイオン濃度とCS値低下には相関があることが知られている。そこで、ある一定値以上のCS値が得られなくなったら、溶融塩のすべて又は一部を新しい溶融塩に交換する方法が考えられる。しかしながら、これらの方法では、溶融塩の交換頻度が高くなり、高コスト化や交換時のダウンタイムによる処理効率の低下が懸念される。

[0007] そこで、溶融塩の使用壽命(ライフ)を延長する方法が検討されている。例えば非特許文献1には硝酸カリウム溶融塩にあらかじめシリカを添加してNaイオンによる影響を緩和する方法が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1: Nagaoka Gijutsu Kagaku Daigaku Kenkyu Hokoku (1982), 4, 1-4.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、非特許文献1に記載されているシリカ添加による効果は、シリカ0.1%ドープに対し、硝酸カリウムに対する硝酸ナトリウムが0.2%、すなわちNaイオンが500ppmというごくわずかな量で混在している場合に溶融塩の壽命が長くなる旨の記載しかなく、Naイオン量が多い場合について言及されていない。

[0010] そこで本発明では、ガラスの化学強化に使用する硝酸カリウムを含む溶融塩について、使用壽命が十分に延長された溶融塩を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意研鑽を積んだ結果、硝酸カリウムを含む溶融塩に、炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含むように、炭酸カリウム及びリン酸カリウムのうち1以上をガラスの化学強化処理前にあらかじめ添加することにより、溶融塩の使用寿命が延長できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は以下の通りである。

<1>

イオン交換によりガラス表面に圧縮応力層を形成するために用いるガラス強化用溶融塩であって、

硝酸カリウムを含有し、さらに炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含有するガラス強化用溶融塩。

<2>

硝酸カリウム、炭酸アニオン及びリン酸アニオンを含有する上記<1>に記載のガラス強化用溶融塩。

<3>

前記炭酸アニオンが、炭酸カリウムのアニオン種であり、前記リン酸アニオンが、オルトリン酸カリウム及びピロリン酸カリウムのうち少なくとも一方のアニオン種である上記<1>または<2>に記載のガラス強化用溶融塩。

<4>

前記炭酸カリウムの含有量が前記硝酸カリウムに対し3.5～24モル%である上記<3>に記載のガラス強化用溶融塩。

<5>

前記オルトリン酸カリウムの含有量が前記硝酸カリウムに対し0.8～13.5モル%である上記<3>または<4>に記載のガラス強化用溶融塩。

<6>

前記ピロリン酸カリウムの含有量が前記硝酸カリウムに対し3.5～9.0モル%である上記<3>～<5>のいずれか1に記載のガラス強化用溶融

塩。

< 7 >

上記< 1 >～< 6 >のいずれか 1 に記載のガラス強化用溶融塩を用いてガラス表面に圧縮応力層を形成する工程を含む強化ガラスの製造方法。

< 8 >

イオン交換によりガラス表面に圧縮応力層を形成するために用いるガラス強化用溶融塩の寿命を延長する方法であって、

硝酸カリウムを含む強化処理前の溶融塩に、炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含むように、炭酸カリウム及びリン酸カリウムのうち少なくとも一方を混合する、ガラス強化用溶融塩の寿命延長方法。

発明の効果

- [0013] 本発明に係る溶融塩によれば、ガラスから溶出する Na イオン濃度の増加により生じる表面圧縮応力 (CS) の低下が抑制又は緩和され、溶融塩の使用寿命を延長することができる。その結果、溶融塩の交換頻度が下がり、化学強化処理の低コスト化やスループットの向上が可能となる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]図 1 は、硝酸カリウム溶融塩に他の無機カリウム塩を添加せずに化学強化処理を行った場合の、溶融塩中の Na イオン濃度と CS 値との関係を示したグラフである。

[図2]図 2 は、硝酸カリウム溶融塩にオルトリン酸カリウムを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウムに対する Na 添加量と、得られた CS 値との関係を示したグラフである。

[図3]図 3 は、溶融塩へのオルトリン酸カリウムの添加量と溶融塩の寿命比との関係を示したグラフである。

[図4]図 4 は、硝酸カリウム溶融塩に炭酸カリウムを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウムに対する Na 添加量と、得られた CS 値との関係を示したグラフである。

[図5]図 5 は、溶融塩への炭酸カリウムの添加量と溶融塩の寿命比との関係を

示したグラフである。

[図6]図6は、硝酸カリウム溶融塩にピロリン酸カリウムを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウムに対するNa添加量と、得られたCS値との関係を示したグラフである。

[図7]図7は、溶融塩へのピロリン酸カリウムの添加量と溶融塩の寿命比の関係を示したグラフである。

[図8]図8は、溶融塩に添加したオルトリン酸カリウム、ピロリン酸カリウム及び炭酸カリウムのアニオン種の全イオン交換能力と溶融塩の寿命比との関係を示したグラフである。

[図9]図9は、硝酸カリウム溶融塩にシリカを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウムに対するNa添加量と、得られたCS値との関係を示したグラフである。

[図10]図10は、溶融塩へのシリカの添加量と溶融塩の寿命比の関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお本明細書において“質量％”と“重量％”とは同義である。

[0016] <溶融塩>

本発明のガラス強化用溶融塩（以下、本発明の溶融塩とも称する。）は、無機カリウム塩を含有する。無機カリウム塩としては化学強化を行うガラスの歪点（通常500～600℃）以下に融点を有するものが好ましく、本発明においては硝酸カリウム（融点330℃）を主成分として含有する。硝酸カリウムが主成分であれば、ガラスの歪点以下で溶融状態であり、かつ使用温度領域においてハンドリングが容易な点から、好ましい。ここで主成分とは50質量％以上含有することを意味する。

[0017] 本発明の溶融塩はさらに、主成分である硝酸カリウムに加えて、炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含有する。これにより、炭酸アニオン及びリン酸アニオンを含まない場合に比して溶融塩の使用寿命を

延ばすことができる。

[0018] 化学強化処理において同じ溶融塩を使用し続けると、化学強化処理に供していない溶融塩（以下、「初期状態の溶融塩」、または「新たな溶融塩」とも称する。）で化学強化した場合と比べて、ガラスに付与できるCS値が累積ガラス処理面積に応じて徐々に低下する。

本発明では、化学強化処理を行う前の溶融塩に、炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含むように、予め炭酸カリウム及びリン酸カリウムのうち1以上を混合し、化学強化処理を行うことで、ナトリウム溶出初期ではあらかじめ溶融塩中に存在する炭酸アニオン、リン酸アニオンによりナトリウムがトラップされ、ガラス表面近傍のナトリウムイオン濃度が低下する。さらに炭酸アニオン、リン酸アニオンのナトリウム塩は飽和溶解度分を超えると析出するため、溶融塩中のナトリウムイオン濃度の上昇を抑制する。このような作用によって、溶融塩の寿命の延長が可能となると考えられる。

[0019] 添加する炭酸カリウムやリン酸カリウム等による寿命延長能力を定量的に比較・評価するには次のように考えられる。たとえば、オルトリン酸カリウムの場合、オルトリン酸カリウムを構成するアニオンは PO_4^{3-} なので、3価のアニオンである。アニオンの価数が大きいほどカチオンを引き付ける力が強く、カチオンを保持しやすくなる。

オルトリン酸カリウムには1価のカチオン K^+ が3つあるが、リン酸の酸解離定数（ $\text{pK}_{\text{a}1}=1.83$ 、 $\text{pK}_{\text{a}2}=6.43$ 、 $\text{pK}_{\text{a}3}=11.46$ ）より、溶融塩中でNaイオンと交換されるのは3つのカリウムのうち1つと考えると、オルトリン酸カリウム1モルあたりの潜在的なNa-Kイオン交換能力は、

$$\text{潜在的なNa-Kイオン交換能力} = (\text{アニオン種の価数}) \times (\text{交換可能なKイオン量}) = 3 \times 1 = 3$$

と評価できる。これより、溶融塩へ添加したオルトリン酸カリウムの全イオン交換能力は、

全イオン交換能力＝（オルトリン酸カリウム添加量）×（潜在的なNa－Kイオン交換能力）

により求めることができる。

この全イオン交換能力が高いほど、ガラスとイオン交換した溶融塩中のNaイオンがさらに、添加した無機カリウム塩のKイオンとイオン交換される確率が高くなり、溶融塩中のナトリウムによるイオン交換阻害を緩和し、溶融塩の寿命延長に貢献すると考えられる。

[0020] 本発明では、溶融塩の使用寿命（ライフ）を定量的に評価するために以下の指標を用いる。まず、所望のCS値とは、初期状態の硝酸カリウムからなる溶融塩により得られるCS値を100%としたときの、90%以上のCS値と定義する。そして、化学強化処理で所望のCS値を得られなくなったとき、すなわち、所望のCS値に対してCS値が10%以上低下するときの溶融塩中のNaイオン濃度を、溶融塩の使用寿命と定義する。

なお、溶融塩の寿命は次のように評価することができる。まず、化学強化処理を繰返し行った後の状態を疑似的に作るため、Naイオン源として所定量の硝酸ナトリウムを溶融塩に意図的に添加する。そしてNaイオン源が添加された溶融塩でガラスを化学強化処理し、処理後のガラスのCS値が所望のCS値を下回ったとき、硝酸ナトリウムの添加量からNaイオン濃度を算出して、これを溶融塩の寿命の指標とすることができる。

[0021] 本発明の溶融塩が炭酸カリウムを含有する場合、その含有量は溶融塩中の硝酸カリウムに対して3.5モル%～24モル%（5.0質量%～30質量%）が好ましく、8.0モル%～24モル%（10.9質量%～30質量%）がより好ましく、16.0モル%～24モル%（21.5質量%～30質量%）が特に好ましい。

硝酸カリウムに対する炭酸カリウムの添加量が30質量%以下であれば、融点が高い炭酸カリウムによる溶融塩中の固相量増加のおそれがなく、ハンドリングが良好である。また、イオン交換処理中に温度ムラが生じるおそれがなく、ガラス全体を均一にイオン交換できる。

- [0022] リン酸カリウムとしては、オルトリン酸カリウム (K_3PO_4)、ピロリン酸カリウム ($K_4P_2O_7$)、メタリン酸カリウムが挙げられ、オルトリン酸カリウムが、添加したアニオン種の全イオン交換能力に対するライフ延長効率の点から好ましい。
- [0023] リン酸カリウムとしてオルトリン酸カリウムを添加する場合、オルトリン酸カリウムは、水和物であっても脱水処理を行ったものであってもよい。また、熔融塩中のオルトリン酸カリウムの含有量は硝酸カリウムに対して0.8モル%～13.5モル% (1.5質量%～25質量%) が好ましく、1.5モル%～13.5モル% (3.0質量%～25質量%) がより好ましく、3.0モル%～13.5モル% (6.0質量%～25質量%) がさらに好ましく、6.0モル%～13.5モル% (11.5質量%～25質量%) が特に好ましい。下限がかかる範囲であれば所望のCS値が得られる熔融塩ライフを2倍以上に延長できるため好ましい。
- [0024] また、オルトリン酸カリウムは融点が高く ($>1000^{\circ}C$)、化学強化に使用する温度領域 ($<500^{\circ}C$) では硝酸カリウムに溶解する量はごくわずかである。そのため過剰量を添加すると容器の底に沈殿物が堆積して熔融塩のハンドリングが悪くなる。よって、硝酸カリウムに対して25質量%以下であれば、オルトリン酸カリウムの固相の割合が抑えられ、化学強化に使用可能な液相容積を十分確保でき、熔融塩中のリン酸カリウム沈殿物がガラスに接触しガラス表面の腐食を誘因するおそれがなく、好ましい。
- [0025] リン酸カリウムとしてピロリン酸カリウムを添加する場合、熔融塩中の硝酸カリウムに対して3.5モル%～9.0モル% (10.5質量%～25質量%) であることが好ましく、7.5モル%以上 (21.0質量%以上) であることがより好ましい。下限がかかる範囲であれば所望のCS値が得られる熔融塩ライフを2倍以上に延長できるため好ましい。
- また、ピロリン酸カリウムもオルトリン酸カリウムと同様に、過剰量の添加により粉末が化学強化用ガラスに接触するとガラス表面を腐食するおそれがあるため、ピロリン酸カリウムの含有量の上限は25質量%とすることが

好ましい。

[0026] なお、上記炭酸カリウムとリン酸カリウムを併用してもよい。その場合、炭酸カリウムとリン酸カリウムの各々の添加量は、それぞれ上記範囲を満たせば、いかなる組み合わせであってもよい。

[0027] 本発明の溶融塩は、硝酸カリウム、炭酸カリウム及びリン酸カリウムの他に、本発明の効果を阻害しない範囲で他の化学種を含んでいてよく、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ硫酸塩や、アルカリ塩化塩などが挙げられる。なおこれらの複数種を組み合わせて用いてもよい。

[0028] <溶融塩の製造方法>

本発明の溶融塩は下記に示す工程により製造することができる。

工程 1：硝酸カリウム溶融塩の調製

工程 2：溶融塩への他の無機カリウム塩の添加

[0029] (工程 1)

工程 1 では、硝酸カリウムを容器に投入し、融点以上の温度に加熱して溶融することで、溶融塩を調製する。硝酸カリウムは融点が 330℃、沸点が 500℃なので、その範囲内の温度で溶融を行う。特に溶融温度を 350～470℃とすることがガラスに付与できる表面圧縮応力と応力層深さのバランスおよび強化時間の点からより好ましい。

[0030] 硝酸カリウムを溶融する容器は、金属、石英、セラミックスなどを用いることができる。中でも、耐久性の観点から金属材質が望ましく、耐食性の観点からはステンレススチール（SUS）材質が望ましい。

[0031] (工程 2)

工程 2 では、工程 1 で調製した硝酸カリウム溶融塩中に、炭酸カリウム、リン酸カリウム等の、硝酸カリウム以外の無機カリウム塩を添加し、温度を一定範囲に保ちながら、攪拌翼などにより、全体が均一になるように混合する。炭酸カリウムとリン酸カリウムを併用する場合、添加順序は限定されず、いずれかを先に添加しても、同時に添加してもよい。温度は硝酸カリウム

の融点以上、すなわち 330℃以上が好ましく、350～500℃がより好ましい。また、攪拌時間は 1 分～10 時間が好ましく、10 分～2 時間がより好ましい。その後、析出物が沈殿するまで静置する。この析出物には、飽和溶解度を越えた炭酸カリウムやリン酸カリウム、また炭酸アニオンのナトリウム塩、リン酸アニオンのナトリウム塩が含まれる。

このように、本発明の溶融塩を製造することができる。

[0032] <化学強化処理>

次に、本発明の溶融塩を用いた化学強化処理方法を説明する。

化学強化処理は、ガラスを溶融塩に浸漬し、ガラス中の金属イオンを、溶融塩中のイオン半径の大きな金属イオンと置換することで行われる。このイオン交換によってガラス表面の組成を変化させ、ガラス表面層に圧縮応力を発生させることで、ガラスを強化することができる。

本発明における化学強化処理は、上記の溶融塩の製造方法（工程 1、工程 2）に続く以下に示す工程によって行うことができる。

[0033] 工程 3：ガラスの化学強化処理

工程 4：溶融塩の廃棄

[0034] （工程 3）

工程 3 では、ガラスを予熱し、前記工程 1 及び工程 2 で調製した溶融塩を、化学強化を行う温度に調整する。次いで予熱したガラスを溶融塩中に所定の時間浸漬したのち、ガラスを溶融塩中から引き上げ、放冷する。なお、ガラスには、化学強化処理の前に、用途に応じた形状加工、例えば、切断、端面加工および穴あけ加工などの機械的加工を行うことが好ましい。

[0035] ガラスの予熱温度は、溶融塩に浸漬する温度に依存するが、一般に 100℃以上であることが好ましい。

[0036] 化学強化温度は、被強化ガラスの歪点（通常 500～600℃）以下が好ましく、より高い圧縮応力層深さ（Depth of Layer: DOL）を得るためには特に 350℃以上が好ましい。

[0037] ガラスの溶融塩への浸漬時間は 10 分～12 時間が好ましく、30 分～1

0時間がさらに好ましい。かかる範囲にあれば、強度と圧縮応力層の深さのバランスに優れた化学強化ガラスを得ることができる。

[0038] (工程4)

工程3を繰り返し行くと、熔融塩ーガラス間のイオン交換によって、熔融塩中のNaイオン濃度が高くなっていくために、ガラス処理面積が増えるに連れて熔融塩のイオン交換能力が低下し、所望のCS値が得られなくなる。そこで工程4では、熔融塩中のNaイオン濃度、又は化学強化後の表面圧縮応力(CS)値を測定することによって、熔融塩を継続使用して化学強化処理が可能であるか、熔融塩を廃棄するかを判断する。

[0039] <ガラス>

本発明で使用されるガラスはナトリウムを含んでいればよく、成形、化学強化処理による強化が可能な組成を有するものである限り、種々の組成のものを使用することができる。具体的には、例えば、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、鉛ガラス、アルカリバリウムガラス、アルミノホウ珪酸ガラス等が挙げられる。

[0040] ガラスの製造方法は特に限定されず、所望のガラス原料を連続熔融炉に投入し、ガラス原料を好ましくは1500～1600℃で加熱熔融し、清澄した後、成形装置に供給した上で熔融ガラスを板状に成形し、徐冷することにより製造することができる。

[0041] なお、ガラスの成形には種々の方法を採用することができる。例えば、ダウンドロー法（例えば、オーバーフローダウンドロー法、スロットダウン法およびリドロー法等）、フロート法、ロールアウト法およびプレス法等の様々な成形方法を採用することができる。

[0042] ガラスの厚みは、特に制限されるものではないが、化学強化処理を効果的に行うために、通常5mm以下であることが好ましく、3mm以下であることがより好ましい。

[0043] 本発明の化学強化用ガラスの組成としては特に限定されないが、例えば、以下のガラスの組成が挙げられる。

(i) モル%で表示した組成で、 SiO_2 を50～80%、 Al_2O_3 を2～25%、 Li_2O を0～10%、 Na_2O を0～18%、 K_2O を0～10%、 MgO を0～15%、 CaO を0～5%および ZrO_2 を0～5%を含むガラス

(ii) モル%で表示した組成が、 SiO_2 を50～74%、 Al_2O_3 を1～10%、 Na_2O を6～14%、 K_2O を3～11%、 MgO を2～15%、 CaO を0～6%および ZrO_2 を0～5%含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が75%以下、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が12～25%、 MgO および CaO の含有量の合計が7～15%であるガラス

(iii) モル%で表示した組成が、 SiO_2 を68～80%、 Al_2O_3 を4～10%、 Na_2O を5～15%、 K_2O を0～1%、 MgO を4～15%および ZrO_2 を0～1%含有するガラス

(iv) モル%で表示した組成が、 SiO_2 を67～75%、 Al_2O_3 を0～4%、 Na_2O を7～15%、 K_2O を1～9%、 MgO を6～14%および ZrO_2 を0～1.5%含有し、 SiO_2 および Al_2O_3 の含有量の合計が71～75%、 Na_2O および K_2O の含有量の合計が12～20%であり、 CaO を含有する場合その含有量が1%未満であるガラス

[0044] ガラスは、必要に応じて化学強化処理前に研磨してもよい。研磨方法としては、例えば研磨スラリーを供給しながら研磨パッドで研磨する方法が挙げられ、研磨スラリーには、研磨材と水を含む研磨スラリーが使用できる。研磨材としては、酸化セリウム（セリア）およびシリカが好ましい。

[0045] ガラスを研磨した場合、研磨後のガラスを洗浄液により洗浄する。洗浄液としては、中性洗剤および水が好ましく、中性洗剤で洗浄した後に水で洗浄することがより好ましい。中性洗剤としては市販されているものを用いることができる。

[0046] 前記洗浄工程により洗浄したガラス基板を、洗浄液により最終洗浄する。洗浄液としては、例えば、水、エタノールおよびイソプロパノールなどが挙げられる。中でも水が好ましい。

[0047] 前記最終洗浄ののち、ガラスを乾燥させる。乾燥条件は、洗浄工程で用い

た洗浄液、およびガラスの特性等を考慮して最適な条件を選択すればよい。

実施例

[0048] 以下に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0049] (ガラス組成)

化学強化するガラスには、ソーダライムガラス及びアルミノシリケートガラスの2種類のガラスを用いた。

ソーダライムガラス（モル％で表示した組成）： SiO_2 72.0％、 Al_2O_3 1.1％、 Na_2O 12.6％、 K_2O 0.2％、 MgO 5.5％、 CaO 8.6％

アルミノシリケートガラス（モル％で表示した組成）： SiO_2 64.4％、 Al_2O_3 8.0％、 Na_2O 12.5％、 K_2O 4.0％、 MgO 10.5％、 CaO 0.1％、 SrO 0.1％、 BaO 0.1％、 ZrO_2 2.5％

[0050] (ガラスの評価)

ガラスの評価は、表面圧縮応力（CS）と圧縮応力層深さ（DOL）を測定することにより行った。CS及びDOLは、表面応力計（折原製作所製FSM-6000LE）を用いガラス表面と内部の屈折率差を測定することで求めた。

[0051] [実施例1：オルトリン酸カリウムの添加]

(実施例1A-1～1A-6)

(実施例1A-1)

SUS製のカップに硝酸カリウム250gを加え、マントルヒーターで430℃まで加熱して溶融塩を調製した。こうして調製した溶融塩にオルトリン酸カリウム三水和物を30.4g（硝酸カリウムに対する K_3PO_4 含有量：4.4mol％）添加し、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、2時間静置した。その後ソーダライムガラスを100℃に予熱し、430℃の溶融塩に4時間浸漬して化学強化処理を行った。その後ガラスを

100℃のイオン交換水で洗浄し、60℃で2時間乾燥した。化学強化処理後の当該ガラスのCS、DOLを各々測定した。

[0052] (実施例1A-2)

実施例1A-1で化学強化処理を行った溶融塩に、硝酸ナトリウムを0.93g添加し、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、2時間静置した。その後ソーダライムガラスを100℃に予熱し、430℃の溶融塩に4時間浸漬して化学強化処理を行った。ガラスを100℃のイオン交換水で洗浄し、60℃で2時間乾燥した。その後CS、DOLを各々測定した。

[0053] (実施例1A-3)

実施例1A-2で化学強化処理を行った溶融塩に、さらに硝酸ナトリウムを0.92g添加し（硝酸ナトリウムの添加量は合計で1.85g）、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、2時間静置した。その後ソーダライムガラスを100℃に予熱し、430℃の溶融塩に4時間浸漬して化学強化処理を行った。ガラスを100℃のイオン交換水で洗浄し、60℃で2時間乾燥した。その後CS、DOLを各々測定した。

[0054] (実施例1A-4)

実施例1A-3で化学強化処理を行った溶融塩に、さらに硝酸ナトリウムを0.94g添加し（硝酸ナトリウムの添加量は合計で2.79g）、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、2時間静置した。ソーダライムガラスを100℃に予熱し、430℃の溶融塩に4時間浸漬して化学強化処理を行った。ガラスを100℃のイオン交換水で洗浄し、60℃で2時間乾燥した。その後CS、DOLを各々測定した。

[0055] (実施例1A-5)

実施例1A-4で化学強化処理を行った溶融塩に、さらに硝酸ナトリウムを1.93g添加し（硝酸ナトリウムの添加量は合計で4.72g）、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、2時間静置した。ソーダライムガラスを100℃に予熱し、430℃の溶融塩に4時間浸漬して化学

強化処理を行った。ガラスを100℃のイオン交換水で洗浄し、60℃で2時間乾燥した。その後CS、DOLを各々測定した。

[0056] (実施例1A-6)

実施例1A-5で化学強化処理を行った溶融塩に、さらに硝酸ナトリウムを4.87g添加し(硝酸ナトリウムの添加量は合計で9.59g)、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、2時間静置した。ソーダライムガラスを100℃に予熱し、430℃の溶融塩に4時間浸漬して化学強化処理を行った。ガラスを100℃のイオン交換水で洗浄し、60℃で2時間乾燥した。その後CS、DOLを各々測定した。

[0057] (実施例1B-1～1B-6)

ガラスをアルミノシリケートガラスに換えた以外は実施例1A-1～1A-6と同様に、溶融塩を調製して、化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。

[0058] [比較例1：硝酸カリウムのみ]

(比較例1A-1～1A-6)

オルトリン酸カリウム三水和物を添加せず硝酸カリウムのみの溶融塩を用いた以外は実施例1A-1～1A-6と同様に化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。(比較例1B-1～1B-6)

オルトリン酸カリウム三水和物を添加せず硝酸カリウムのみの溶融塩を用いた以外は実施例1B-1～1B-6と同様に化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。

[0059] [実施例2：オルトリン酸カリウム添加]

(実施例2A-1～2A-6)

オルトリン酸カリウム三水和物の添加量を6.7g(硝酸カリウムに対する K_3PO_4 含有量：1mol%)とした以外は実施例1A-1～1A-6と同様に化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。

(実施例2B-1～2B-6)

オルトリン酸カリウム三水和物の添加量を6.7g(硝酸カリウムに対す

る K_3PO_4 含有量：1 mol %)とした以外は実施例1B-1～1B-6と同様に化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。

[0060] [実施例3：オルトリン酸カリウム添加]

(実施例3A-1～3A-6)

オルトリン酸カリウム三水和物の添加量を43.2 g (硝酸カリウムに対する K_3PO_4 含有量：6 mol %)とした以外は実施例1A-1～1A-6と同様に化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。

(実施例3B-1～3B-6)

オルトリン酸カリウム三水和物の添加量を43.2 g (硝酸カリウムに対する K_3PO_4 含有量：6 mol %)とした以外は実施例1B-1～1B-6と同様に化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。

[0061] 実施例1～3の測定結果を表1に、比較例1の測定結果を表2に示す。

[0062]

[表1]

		ガラスの種 類	添加する無機カリ ウム塩	NaNO ₃	CS	DOL
			種類／含有量	合計添加 量	(MPa)	(MPa)
実施例1A	1A-1	ソーダライム ガラス	オルトリン酸カリウム (K ₃ PO ₄) 4.4mol%	—	711	10
	1A-2			0.93g	707	10
	1A-3			1.85g	720	10
	1A-4			2.79g	710	9
	1A-5			4.72g	688	10
	1A-6			9.59g	669	10
実施例1B	1B-1	アルミノシリ ケートガラス	オルトリン酸カリウム (K ₃ PO ₄) 4.4mol%	—	860	41
	1B-2			0.93g	852	41
	1B-3			1.85g	857	41
	1B-4			2.79g	854	39
	1B-5			4.72g	860	41
	1B-6			9.59g	792	42
実施例2A	2A-1	ソーダライム ガラス	オルトリン酸カリウム (K ₃ PO ₄) 1mol%	—	682	10
	2A-2			0.93g	699	10
	2A-3			1.85g	670	10
	2A-4			2.79g	655	10
	2A-5			4.72g	620	9
	2A-6			9.59g	584	9
実施例2B	2B-1	アルミノシリ ケートガラス	オルトリン酸カリウム (K ₃ PO ₄) 1mol%	—	856	41
	2B-2			0.93g	839	41
	2B-3			1.85g	831	42
	2B-4			2.79g	791	42
	2B-5			4.72g	772	38
	2B-6			9.59g	663	41
実施例3A	3A-1	ソーダライム ガラス	オルトリン酸カリウム (K ₃ PO ₄) 6mol%	—	712	10
	3A-2			0.93g	734	10
	3A-3			1.85g	698	10
	3A-4			2.79g	704	10
	3A-5			4.72g	681	10
	3A-6			9.59g	685	11
実施例3B	3B-1	アルミノシリ ケートガラス	オルトリン酸カリウム (K ₃ PO ₄) 6mol%	—	872	41
	3B-2			0.93g	851	41
	3B-3			1.85g	855	43
	3B-4			2.79g	871	41
	3B-5			4.72g	859	42
	3B-6			9.59g	841	42

[0063]

[表2]

		ガラスの 種類	添加する無機カリウム塩	NaNO ₃	CS	DOL
			種類 / 含有量	合計添加量	(MPa)	(MPa)
比較例1A	1A-1	ソーダライムガラス	—	—	683	10
	1A-2			0.93g	625	10
	1A-3			1.85g	632	10
	1A-4			2.79g	609	10
	1A-5			4.72g	579	9
	1A-6			9.59g	534	10
比較例1B	1B-1	アルミノシリケートガラス	—	—	864	41
	1B-2			0.93g	812	45
	1B-3			1.85g	778	43
	1B-4			2.79g	750	41
	1B-5			4.72g	702	45
	1B-6			9.59g	611	42

[0064] [実施例4：炭酸カリウム添加]

(実施例4A-1)

SUS製のカップに硝酸カリウム250gを加え、マントルヒーターで430℃まで加熱して溶融塩を調製した。こうして調製した溶融塩に炭酸カリウムを29.7g（硝酸カリウムに対するK₂CO₃含有量：8mol%）添加し、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて10時間攪拌し、2時間静置した。その後ソーダライムガラスを100℃に予熱し、430℃の溶融塩に4時間浸漬して化学強化処理を行った。その後ガラスを100℃のイオン交換水で洗浄し、60℃で2時間乾燥した。化学強化処理後の当該ガラスのCS、DOLを各々測定した。

[0065] (実施例4A-2～4A-6)

実施例1A-2～1A-6と同様に、化学強化処理を行った溶融塩に順次硝酸ナトリウムを添加し、化学強化処理を行い、CS、DOLを各々測定した。

[0066] (実施例 4 B - 1 ~ 4 B - 6)

ガラスをアルミノシリケートガラスに換えた以外は実施例 4 A - 1 ~ 4 A - 6 と同様に、熔融塩を調製して、化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

[0067] [実施例 5 : 炭酸カリウム添加]

(実施例 5 A - 1 ~ 5 A - 6)

炭酸カリウムの添加量を 18.0 g (硝酸カリウムに対する K_2CO_3 含有量 : 5 mol %) とした以外は実施例 4 A - 1 ~ 4 A - 6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

(実施例 5 B - 1 ~ 5 B - 6)

炭酸カリウムの添加量を 18.0 g (硝酸カリウムに対する K_2CO_3 含有量 : 5 mol %) とした以外は実施例 4 B - 1 ~ 4 B - 6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

[0068] [実施例 6 : 炭酸カリウム添加]

(実施例 6 A - 1 ~ 6 A - 6)

炭酸カリウムの添加量を 55.6 g (硝酸カリウムに対する K_2CO_3 含有量 : 14 mol %) とした以外は実施例 4 A - 1 ~ 4 A - 6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

(実施例 6 B - 1 ~ 6 B - 6)

炭酸カリウムの添加量を 55.6 g (硝酸カリウムに対する K_2CO_3 含有量 : 14 mol %) とした以外は実施例 4 B - 1 ~ 4 B - 6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

[0069] 実施例 4 ~ 6 の測定結果を表 3 に示す。

[0070]

[表3]

		ガラスの種類	添加する無機カリウム塩	NaNO ₃	CS	DOL
			種類／含有量	合計添加量	(MPa)	(MPa)
実施例4A	4A-1	ソーダライムガラス	炭酸カリウム (K ₂ CO ₃) 8mol%	—	687	11
	4A-2			0.93g	709	10
	4A-3			1.85g	674	11
	4A-4			2.79g	676	10
	4A-5			4.72g	659	11
	4A-6			9.59g	622	10
実施例4B	4B-1	アルミノシリケートガラス	炭酸カリウム (K ₂ CO ₃) 8mol%	—	871	43
	4B-2			0.93g	857	41
	4B-3			1.85g	870	42
	4B-4			2.79g	829	42
	4B-5			4.72g	784	41
	4B-6			9.59g	714	44
実施例5A	5A-1	ソーダライムガラス	炭酸カリウム (K ₂ CO ₃) 5mol%	—	705	11
	5A-2			0.93g	700	10
	5A-3			1.85g	678	10
	5A-4			2.79g	673	10
	5A-5			4.72g	648	10
	5A-6			9.59g	601	10
実施例5B	5B-1	アルミノシリケートガラス	炭酸カリウム (K ₂ CO ₃) 5mol%	—	866	43
	5B-2			0.93g	852	42
	5B-3			1.85g	823	44
	5B-4			2.79g	811	42
	5B-5			4.72g	767	38
	5B-6			9.59g	682	43
実施例6A	6A-1	ソーダライムガラス	炭酸カリウム (K ₂ CO ₃) 14mol%	—	722	10
	6A-2			0.93g	717	10
	6A-3			1.85g	699	10
	6A-4			2.79g	681	10
	6A-5			4.72g	714	9
	6A-6			9.59g	664	10
実施例6B	6B-1	アルミノシリケートガラス	炭酸カリウム (K ₂ CO ₃) 14mol%	—	877	40
	6B-2			0.93g	863	41
	6B-3			1.85g	849	41
	6B-4			2.79g	839	42
	6B-5			4.72g	810	42
	6B-6			9.59g	765	42

[0071] [実施例7：ピロリン酸カリウム添加]

(実施例7A-1～7A-6)

(実施例7A-1)

SUS製のカップに硝酸カリウム250gを加え、マントルヒーターで430℃まで加熱して溶融塩を調製した。こうして調製した溶融塩にピロリン

酸カリウム三水和物を 30.4 g (硝酸カリウムに対する $K_4P_2O_7$ 含有量 : 4.4 mol %) 添加し、攪拌モーター、4 枚プロペラ翼を用いて 2 時間攪拌し、2 時間静置した。その後ソーダライムガラスを 100°C に予熱し、430°C の熔融塩に 4 時間浸漬して化学強化処理を行った。その後ガラスを 100°C のイオン交換水で洗浄し、60°C で 2 時間乾燥した。化学強化処理後の当該ガラスの CS、DOL を各々測定した。

[0072] (実施例 7A-2 ~ 7A-6)

実施例 1A-2 ~ 1A-6 と同様に、化学強化処理を行った熔融塩に順次硝酸ナトリウムを添加し、化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

[0073] (実施例 7B-1 ~ 7B-6)

ガラスをアルミノシリケートガラスに換えた以外は実施例 7A-1 ~ 7A-6 と同様に、熔融塩を調製して、化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

[0074] [実施例 8 : ピロリン酸カリウム添加]

(実施例 8A-1 ~ 8A-6)

ピロリン酸カリウム三水和物の添加量を 6.7 g (硝酸カリウムに対する $K_4P_2O_7$ 含有量 : 1 mol %) とした以外は実施例 7A-1 ~ 7A-6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

(実施例 8B-1 ~ 8B-6)

ピロリン酸カリウム三水和物の添加量を 6.7 g (硝酸カリウムに対する $K_4P_2O_7$ 含有量 : 1 mol %) とした以外は実施例 7B-1 ~ 7B-6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

[0075] [実施例 9 : ピロリン酸カリウム添加]

(実施例 9A-1 ~ 9A-6)

ピロリン酸カリウム三水和物の添加量を 43.2 g (硝酸カリウムに対する $K_4P_2O_7$ 含有量 : 6 mol %) とした以外は実施例 7A-1 ~ 7A-6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

(実施例 9B-1 ~ 9B-6)

ピロリン酸カリウム三水和物の添加量を 43.2 g (硝酸カリウムに対する $K_4P_2O_7$ 含有量: 6 mol%) とした以外は実施例 7B-1 ~ 7B-6 と同様に化学強化処理を行い、CS、DOL を各々測定した。

[0076] 実施例 7 ~ 9 の測定結果を表 4 に示す。

[0077] [表4]

		ガラスの 種類	添加する無機 カリウム塩	NaNO ₃	CS	DOL
			種類 / 含有量	合計添 加量	(MPa)	(MPa)
実施例 7A	7A-1	ソーダライ ムガラス	ピロリン酸カリウム ($K_4P_2O_7$) 4.4mol%	—	595	11
	7A-2			0.93g	649	10
	7A-3			2.81g	635	10
	7A-4			4.72g	614	10
実施例 7B	7B-1	アルミノシリ ケートガラ ス	ピロリン酸カリウム ($K_4P_2O_7$) 4.4mol%	—	867	43
	7B-2			0.93g	838	42
	7B-3			2.81g	806	50
	7B-4			4.72g	767	48
実施例 8A	8A-1	ソーダライ ムガラス	ピロリン酸カリウム ($K_4P_2O_7$) 1mol%	—	646	9
	8A-2			0.93g	595	11
	8A-3			2.81g	585	11
	8A-4			4.72g	581	10
実施例 8B	8B-1	アルミノシリ ケートガラ ス	ピロリン酸カリウム ($K_4P_2O_7$) 1mol%	—	868	44
	8B-2			0.93g	829	42
	8B-3			2.81g	772	43
	8B-4			4.72g	737	43
実施例 9A	9A-1	ソーダライ ムガラス	ピロリン酸カリウム ($K_4P_2O_7$) 6mol%	—	611	10
	9A-2			0.93g	635	10
	9A-3			2.81g	667	9
	9A-4			4.72g	593	11
実施例 9B	9B-1	アルミノシリ ケートガラ ス	ピロリン酸カリウム ($K_4P_2O_7$) 6mol%	—	863	43
	9B-2			0.93g	848	42
	9B-3			2.81g	802	46
	9B-4			4.72g	793	48

[0078] (溶融塩の寿命の評価)

比較例 1 の結果に基づき、硝酸カリウム溶融塩に他の無機カリウム塩を添加せずに化学強化処理を行った場合の、溶融塩中の Na イオン濃度 (NaNO_3 を A (mol)、 KNO_3 を B (mol) としたときの $A/(A+B)$ の値) と CS との関係を図 1 にまとめた。図 1 の結果から、化学強化ガラスの CS は、ソーダライムガラス (比較例 1 A) よりもアルミノシリケートガラス (比較例 1 B) の方が一様に高い値が得られたことが分かる。そこで、以下、無機カリウム塩の溶融塩への添加の効果を実証するために、アルミノシリケートガラスでの結果を用いて今後の考察を行う。

そして、比較例 1 B において、初期状態の溶融塩 (比較例 1 B-1) により付与された CS 値が 864 MPa であったことから、これより約 10% 低下した CS 値 (800 MPa) を劣化状態の基準とした。すなわち、 CS 値が 800 MPa となるときの溶融塩中の Na イオン含有量 (硝酸ナトリウムに対する添加量 (mol%)) を溶融塩の寿命の指標として、以後評価した。

[0079] (溶融塩へのオルトリン酸カリウム添加の効果)

実施例 1 B、実施例 2 B、及び実施例 3 B の結果に基づき、硝酸カリウム溶融塩にオルトリン酸カリウムを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウム (KNO_3) に対する Na 添加量 (質量 ppm) と、得られた CS との関係を図 2 にまとめた。比較のために、硝酸カリウムのみ、すなわち無機カリウム塩が未添加の場合の関係についても併せて示す (比較例 1 B)。

[0080] そして図 2 の各関係から、直線近似により、 CS 値が 800 MPa となるときの溶融塩中の Na イオン含有量 (硝酸ナトリウムに対する添加量 (mol%)) をそれぞれ算出した。さらに、当該 Na イオン含有量から、溶融塩に硝酸カリウム以外の無機カリウム塩を添加しない場合 (比較例 1 B-1) を溶融塩寿命の基準 (1.00 倍) とし、寿命比を算出した。

また、先述した方法により、オルトリン酸カリウム添加量に対応する全イオン交換能力を算出した。オルトリン酸カリウムはアニオンの価数が 3 であ

るから、交換可能なカリウムイオン数を 1 とすると、潜在的な Na-K イオン交換能力は 3 である。

全イオン交換能力 = (オルトリン酸カリウム添加量) × (潜在的な Na-K イオン交換能力)

[0081] 以上の結果を表 5 に示す。

さらに、硝酸カリウムに対するオルトリン酸カリウムの添加量 (mol%) と、溶融塩の寿命比 (硝酸カリウムのみの溶融塩の寿命を 1.00 倍としたときの比) の関係を図 3 に示す。

[0082] [表 5]

	K ₃ PO ₄ 添加量 (mol%)	全イオン交換能力	Na イオン 含有量 (質量 ppm)	溶融塩の寿命比 (倍)
比較例 1B	0	—	1535	1.00
実施例 1B	1	3	3085	2.01
実施例 2B	4.4	13	10778	7.02
実施例 3B	6	18	31386	20.45

[0083] 図 2 より、溶融塩にオルトリン酸カリウムを添加しない場合、溶融塩中の Na 量の増加に従って、強化ガラスの CS の低下が顕著であったのに対し (比較例 1B)、オルトリン酸カリウムを溶融塩にあらかじめ添加することで CS の低下が非常に緩やかになった (実施例 1B、2B 及び 3B)。また、図 3 より、オルトリン酸カリウムの添加量の増加に伴い、溶融塩の寿命延長効果が高まることが分かる。

以上より、オルトリン酸カリウムの添加が溶融塩の長寿命化に著しい効果を奏することが分かった。

[0084] (溶融塩への炭酸カリウム添加の効果)

実施例 4B、実施例 5B、及び実施例 6B の結果に基づき、硝酸カリウム溶融塩に炭酸カリウムを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウム (KNO₃) に対する Na 添加量 (質量 ppm) と、得られた CS との関係を図 4 にまとめた。比較のために、硝酸カリウムのみ、すなわち無機カリウ

ム塩が未添加の場合の関係についても併せて示す（比較例 1 B）。

[0085] 図 4 の各関係から、上記と同様にして、直線近似により、CS 値が 800 MPa となるときの溶融塩中の Na イオン含有量を算出し、さらに Na イオン含有量から寿命比を算出した。

また、先述した方法により、炭酸カリウム添加量に対応する全イオン交換能力を算出した。炭酸カリウムはアニオンの価数が 2 であるから、交換可能なカリウムイオン数を 1 とすると、潜在的な Na-K イオン交換能力は 2 である。

全イオン交換能力 = (炭酸カリウム添加量) × (潜在的な Na-K イオン交換能力)

[0086] 以上の結果を表 6 に示す。

さらに、硝酸カリウム (KNO_3) に対する炭酸カリウムの添加量 (mol %) と溶融塩の寿命比 (硝酸カリウムのみの溶融塩の寿命を 1.00 倍としたときの比) の関係を図 5 に示す。

[0087] [表6]

	K_2CO_3 添加量 (mol%)	全イオン 交換能力	Na イオン 含有量 (質量 ppm)	溶融塩の寿命比 (倍)
比較例 1B	0	—	1535	1.00
実施例 4B	5	10	3530	2.30
実施例 5B	8	16	4737	3.09
実施例 6B	14	28	6548	4.27

[0088] 図 4 より、溶融塩に炭酸カリウムを添加しない場合、溶融塩中の Na 量が多くなるに従って、強化ガラスの CS の低下が顕著であったのに対し（比較例 1 B）、炭酸カリウムを溶融塩にあらかじめ添加することで CS の低下が緩やかになった（実施例 4 B、5 B 及び 6 B）。また、図 5 より、炭酸カリウムの添加量の増加に伴い、溶融塩の寿命延長効果が高まることが分かる。

以上より、炭酸カリウムの添加が溶融塩の長寿命化に著しい効果を奏することが分かった。

[0089] (溶融塩へのピロリン酸カリウム添加の効果)

実施例 4 B、実施例 5 B、及び実施例 6 Bの結果に基づき、硝酸カリウム溶融塩にピロリン酸カリウムを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウム (KNO_3) に対する Na 添加量 (質量 ppm) と、得られた CS との関係を図 6 にまとめた。比較のために、硝酸カリウムのみ、すなわち無機カリウム塩が未添加の場合の関係についても併せて示す (比較例 1 B)。

[0090] 図 6 の各関係から、上記と同様にして、直線近似により、CS 値が 800 MPa となるときの溶融塩中の Na イオン含有量を算出し、さらに Na イオン含有量から寿命比を算出した。

また、先述した方法により、ピロリン酸カリウム添加量に対応する全イオン交換能力を算出した。ピロリン酸カリウムはアニオンの価数が 4 であるから、交換可能なカリウムイオン数を 1 とすると、潜在的な Na-K イオン交換能力は 4 である。

全イオン交換能力 = (ピロリン酸カリウム添加量) $\times$ (潜在的な Na-K イオン交換能力)

[0091] 以上の結果を表 7 に示す。

さらに、硝酸カリウム (KNO_3) に対するピロリン酸カリウムの添加量 (mol%) と溶融塩の寿命比 (硝酸カリウムだけの溶融塩の寿命を 1.00 倍としたときの比) の関係を図 7 に示す。

[0092] [表 7]

	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 添加量 (mol%)	全イオン 交換能力	Na イオン 含有量 (質量 ppm)	溶融塩の寿命比 (倍)
比較例 1B	0	—	1535	1.00
実施例 7B	1	4	2310	1.50
実施例 8B	4.4	18	3248	2.12
実施例 9B	6	24	4052	2.64

[0093] 図 6 より、溶融塩にピロリン酸カリウムを添加しない場合、溶融塩中の Na 量が多くなるに従って、強化ガラスの CS の低下が顕著であったのに対し

(比較例 1 B)、ピロリン酸カリウムを溶融塩にあらかじめ添加することで C S の低下が緩やかになった(実施例 7 B、8 B 及び 9 B)。また、図 7 より、ピロリン酸カリウムの添加量の増加に伴い、溶融塩の寿命延長効果が高まることが分かる。

以上より、ピロリン酸カリウムの添加が溶融塩の長寿命化に著しい効果を奏することが分かった。

[0094] 以上を総括して、溶融塩に添加したリン酸カリウム又は炭酸カリウムの各無機カリウム塩(アニオン種)の全イオン交換能力(添加したアニオン種の価数×添加量(m o l %))と溶融塩の寿命比(硝酸カリウムのみの溶融塩の寿命を 1. 0 0 倍としたときの比)との関係を図 8 に示す。

図 8 より、硝酸カリウムを主成分とするガラス強化用溶融塩に対し、これら無機カリウム塩をあらかじめ添加することにより、寿命の長期化を実現することができる。中でも、オルトリン酸カリウムによる寿命延長効果は著しいことが分かる。

[0095] [比較例 2 : シリカ粉末添加]

(比較例 2 A - 1 ~ 2 A - 4)

(比較例 2 A - 1)

S U S 製のカップに硝酸カリウム 2 5 0 g を加え、マントルヒーターで 4 3 0 °C まで加熱して溶融塩を調製した。こうして調製した溶融塩にシリカ粉末を 0. 2 g (硝酸カリウムに対する S i O₂ 含有量 : 0. 1 質量%) 添加し、攪拌モーター、4 枚プロペラ翼を用いて 2 時間攪拌し、2 時間静置した。その後ソーダライムガラスを 1 0 0 °C に予熱し、4 3 0 °C の溶融塩に 4 時間浸漬して化学強化処理を行った。その後ガラスを 1 0 0 °C のイオン交換水で洗浄し、6 0 °C で 2 時間乾燥した。化学強化処理後の当該ガラスの C S、D O L を各々測定した。

[0096] (比較例 2 A - 2 ~ 2 A - 4)

実施例 7 A - 2 ~ 7 A - 4 と同様に、化学強化処理を行った溶融塩に順次硝酸ナトリウムを添加し、化学強化処理を行い、C S、D O L を各々測定し

た。

[0097] (比較例 2 B - 1 ~ 2 B - 4)

ガラスをアルミノシリケートガラスに換えた以外は比較例 2 A - 1 ~ 2 A - 4 と同様に、熔融塩を調製して、化学強化処理を行い、C S、D O L を各々測定した。

[0098] [比較例 3 : シリカ粉末添加]

(比較例 3 A - 1 ~ 3 A - 4)

シリカ粉末の添加量を 25. 1 g (硝酸カリウムに対する S i O₂ 含有量 : 10 質量%) とした以外は比較例 2 A - 1 ~ 2 A - 4 と同様に化学強化処理を行い、C S、D O L を各々測定した。

[0099] (比較例 3 B - 1 ~ 3 B - 4)

シリカ粉末の添加量を 25. 1 g (硝酸カリウムに対する S i O₂ 含有量 : 10 質量%) とした以外は比較例 2 B - 1 ~ 2 B - 4 と同様に化学強化処理を行い、C S、D O L を各々測定した。

[0100] 比較例 2 A、2 B、3 A 及び 3 B の測定結果を表 8 に示す。

[0101]

[表8]

		ガラスの 種類	添加する無機 塩	NaNO ₃	CS	DOL
			種類 / 含有量	合計添 加量	(MPa)	(MPa)
比較例2A	2A-1	ソーダライ ムガラス	シリカ (SiO ₂) 0.1 質量%	—	673	10
	2A-2			0.93g	644	10
	2A-3			2.81g	612	10
	2A-4			4.72g	558	10
比較例2B	2B-1	アルミノシリ ケートガラス	シリカ (SiO ₂) 0.1 質量%	—	870	43
	2B-2			0.93g	815	42
	2B-3			2.81g	748	47
	2B-4			4.72g	699	45
比較例3A	3A-1	ソーダライ ムガラス	シリカ (SiO ₂) 10 質量%	—	641	9
	3A-2			0.93g	634	9
	3A-3			2.81g	595	10
	3A-4			4.72g	575	9
比較例3B	3B-1	アルミノシリ ケートガラス	シリカ (SiO ₂) 10 質量%	—	878	41
	3B-2			0.93g	827	40
	3B-3			2.81g	751	44
	3B-4			4.72g	692	42

[0102] (溶融塩へのシリカ添加の効果)

比較例 2 B、3 Bの結果に基づき、硝酸カリウム溶融塩にシリカを添加して化学強化処理を行った場合の、硝酸カリウム (KNO₃) に対する Na 添加量 (質量 ppm) と、得られた CS との関係を図 9 にまとめた。比較のために、硝酸カリウムのみ、すなわち無機カリウム塩が未添加の場合の関係についても併せて示す (比較例 1 B)。

[0103] そして図 9 の各関係から、直線近似により、CS 値が 800 MPa となるときの溶融塩中の Na イオン含有量 (硝酸ナトリウムに対する添加量 (mol %)) をそれぞれ算出した。さらに、当該 Na イオン含有量から、溶融塩に硝酸カリウム以外の無機カリウム塩を添加しない場合 (比較例 1 B-1) を溶融塩寿命の基準 (1.00 倍) とし、寿命比を算出した。

[0104] 以上の結果を表 9 に示す。

さらに、シリカの添加量（硝酸カリウム KNO_3 に対するシリカ SiO_2 の添加量（質量％））と溶融塩の寿命比（硝酸カリウムのみの溶融塩の寿命を 1.00 倍としたときの比）の関係を図 10 に示す。

[0105] [表9]

	シリカ添加量 (質量%)	Na イオン含有量 (質量 ppm)	溶融塩の寿命比 (倍)
比較例 1B	0	1401	1.00
比較例 2B	0.1	1460	1.04
比較例 3B	10	1691	1.21

[0106] 図 9 より、溶融塩に無機塩を添加しない場合、溶融塩中の Na 量が多くなるに従って、強化ガラスの CS の低下が顕著であり（比較例 1 B）、シリカを溶融塩にあらかじめ添加しても、CS の低下は顕著であった（比較例 2 B、3 B）。また、図 10 より、シリカの添加量が増加しても、溶融塩の寿命延長効果はほとんど確認できないことが分かる。

以上より、シリカの添加は溶融塩の長寿命化に効果を奏しないことが分かった。

[0107] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は 2012 年 9 月 18 日出願の日本特許出願（特願 2012-205039）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

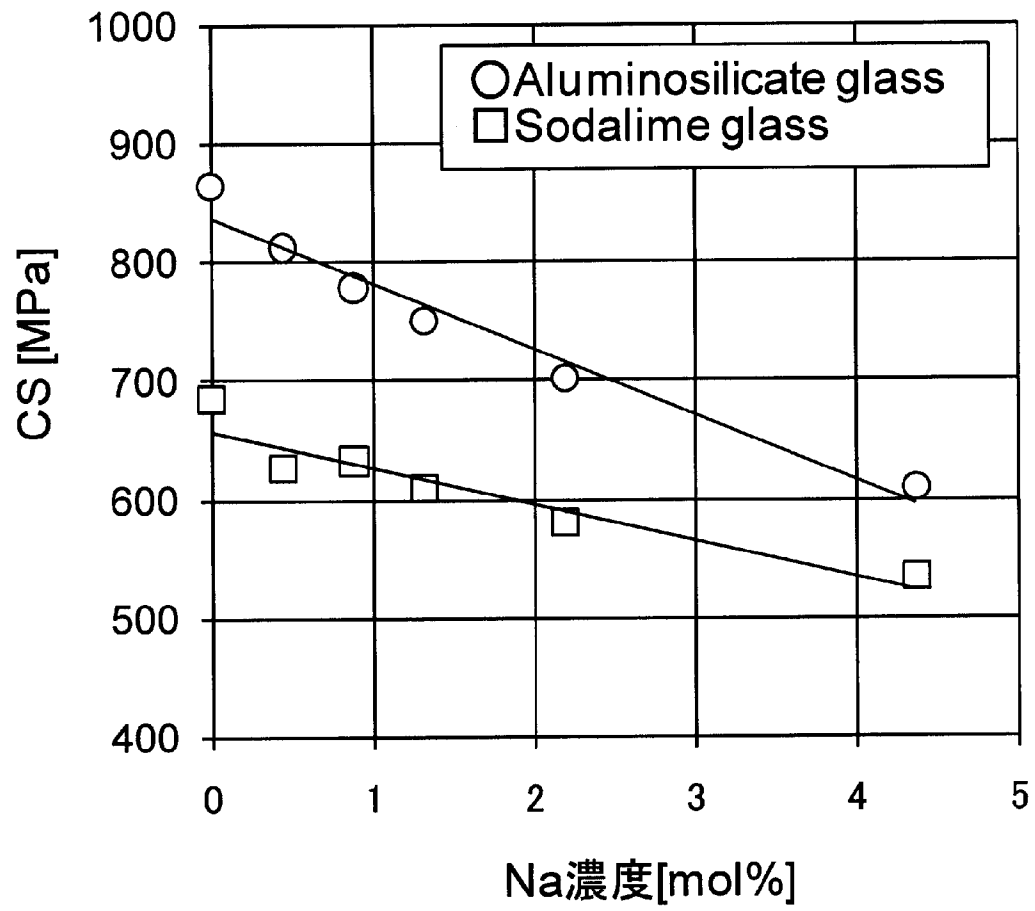
産業上の利用可能性

[0108] 本発明に係る溶融塩によれば、ガラスに付与する CS 値を従来と同程度に保ったまま溶融塩の交換頻度を下げて、ガラスの化学強化処理に繰り返し適用することができる。その結果、ガラスの化学強化処理における低コスト化やスループットの向上が可能となる。

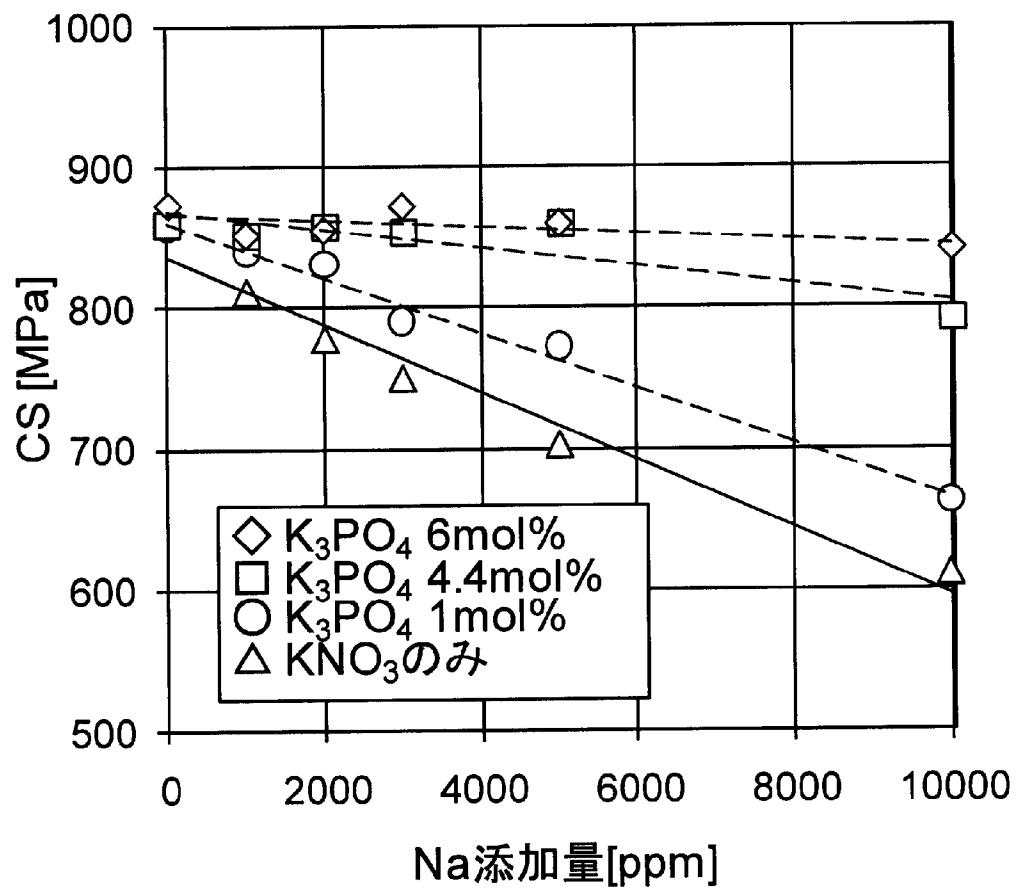
請求の範囲

- [請求項1] イオン交換によりガラス表面に圧縮応力層を形成するために用いるガラス強化用溶融塩であって、
- 硝酸カリウムを含有し、さらに炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含有するガラス強化用溶融塩。
- [請求項2] 硝酸カリウム、炭酸アニオン及びリン酸アニオンを含有する請求項1に記載のガラス強化用溶融塩。
- [請求項3] 前記炭酸アニオンが、炭酸カリウムのアニオン種であり、前記リン酸アニオンが、オルトリン酸カリウム及びピロリン酸カリウムのうち少なくとも一方のアニオン種である請求項1または2に記載のガラス強化用溶融塩。
- [請求項4] 前記炭酸カリウムの含有量が前記硝酸カリウムに対し3.5～24モル%である請求項3に記載のガラス強化用溶融塩。
- [請求項5] 前記オルトリン酸カリウムの含有量が前記硝酸カリウムに対し0.8～13.5モル%である請求項3または4に記載のガラス強化用溶融塩。
- [請求項6] 前記ピロリン酸カリウムの含有量が前記硝酸カリウムに対し3.5～9.0モル%である請求項3～5のいずれか1項に記載のガラス強化用溶融塩。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のガラス強化用溶融塩を用いてガラス表面に圧縮応力層を形成する工程を含む強化ガラスの製造方法。
- [請求項8] イオン交換によりガラス表面に圧縮応力層を形成するために用いるガラス強化用溶融塩の寿命を延長する方法であって、
- 硝酸カリウムを含む強化処理前の溶融塩に、炭酸アニオン及びリン酸アニオンのうち少なくとも一方を含むように、炭酸カリウム及びリン酸カリウムのうち少なくとも一方を混合する、ガラス強化用溶融塩の寿命延長方法。

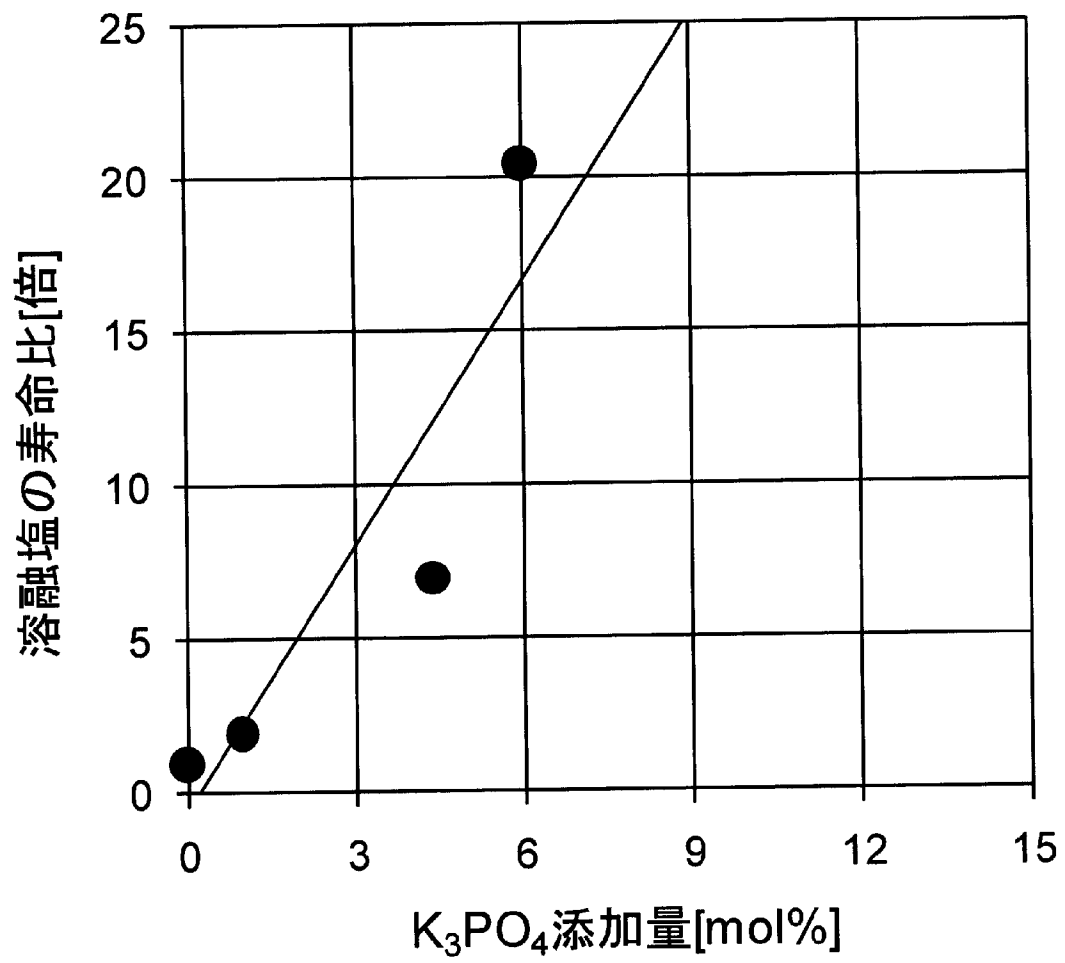
[図1]



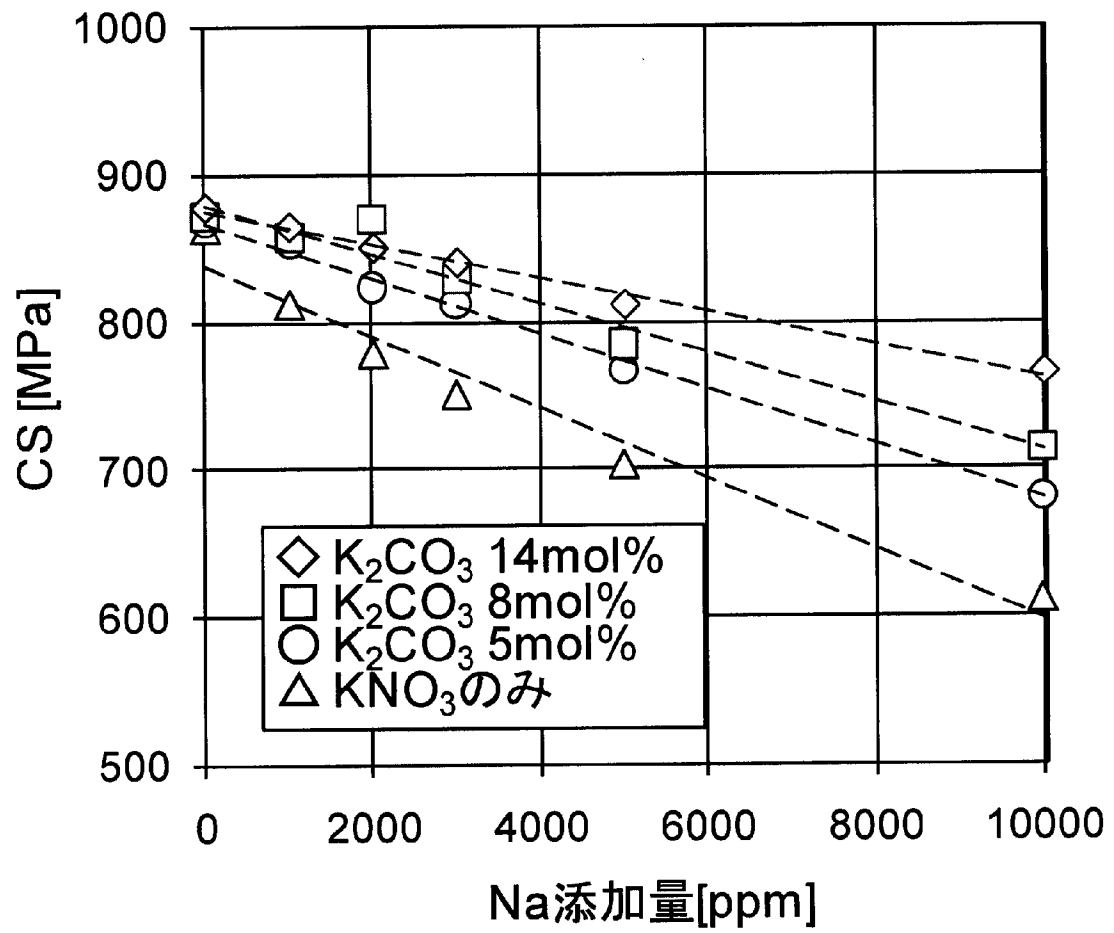
[図2]



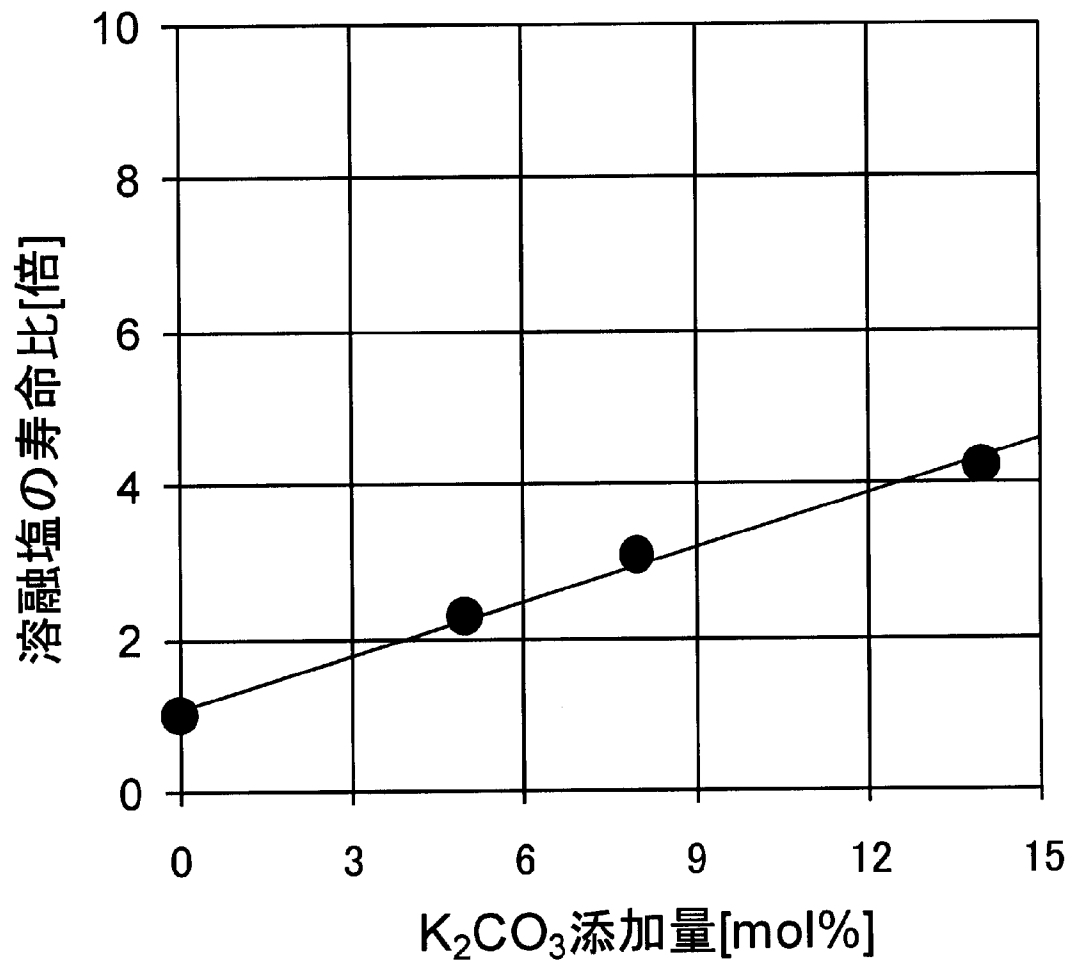
[図3]



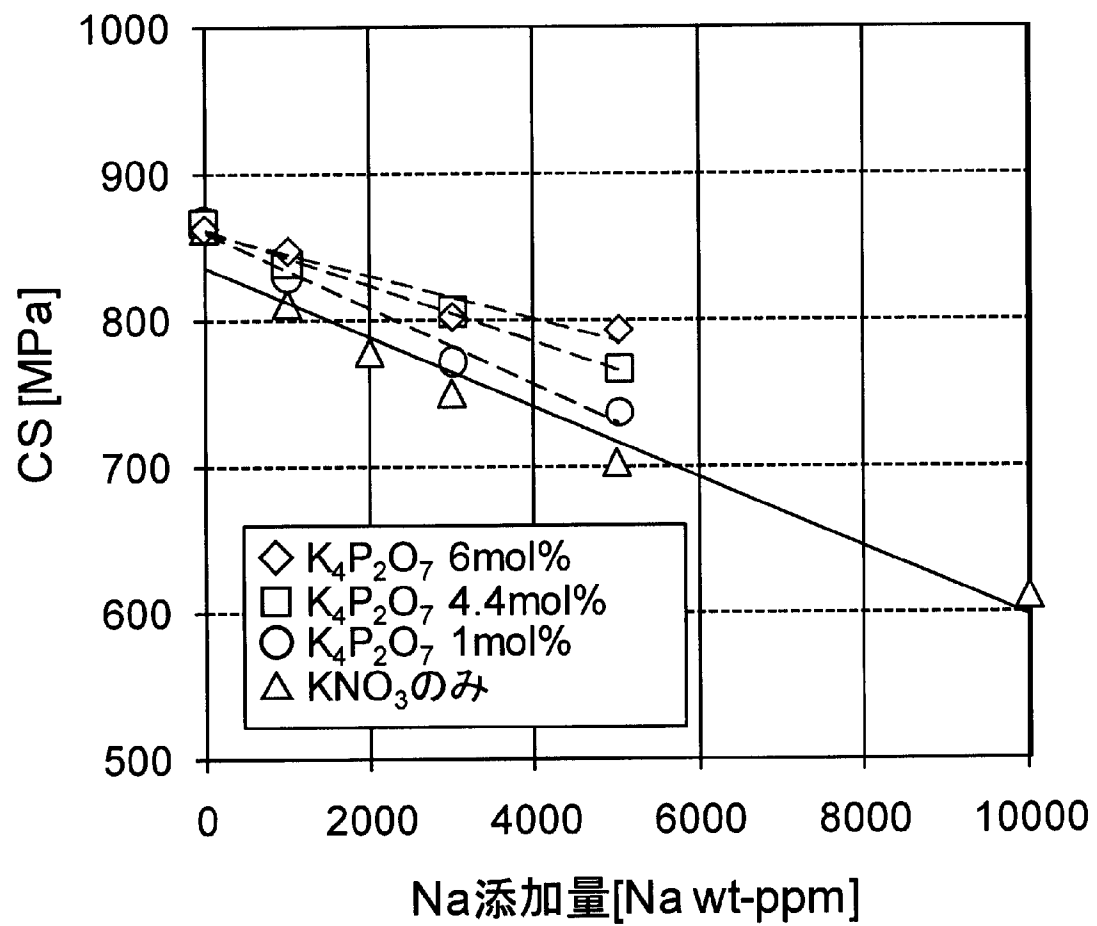
[図4]



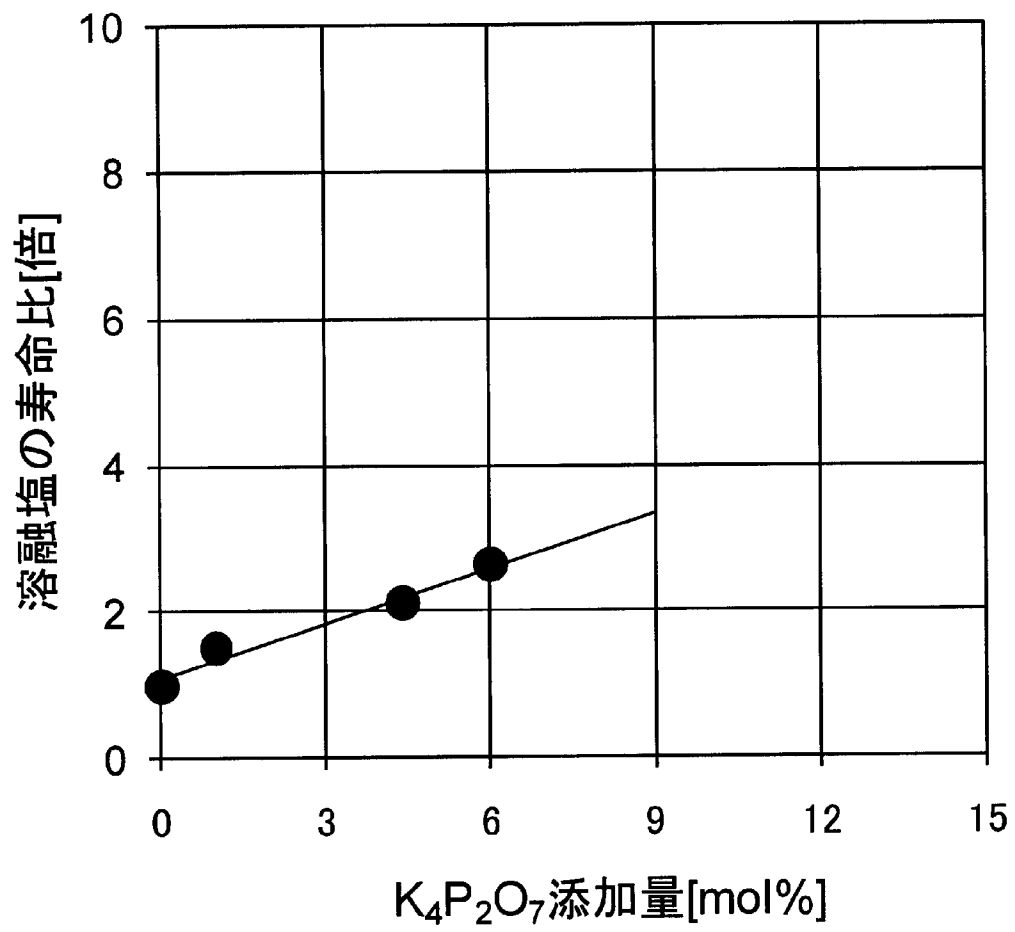
[図5]



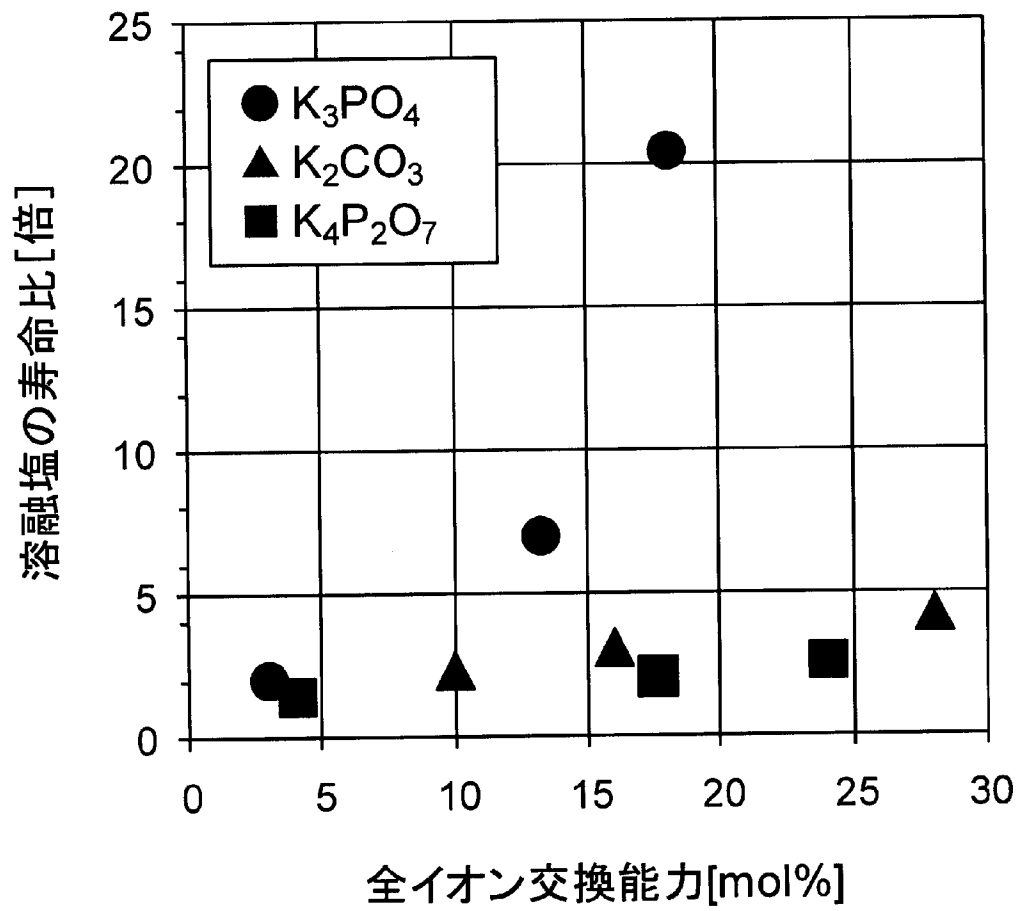
[図6]



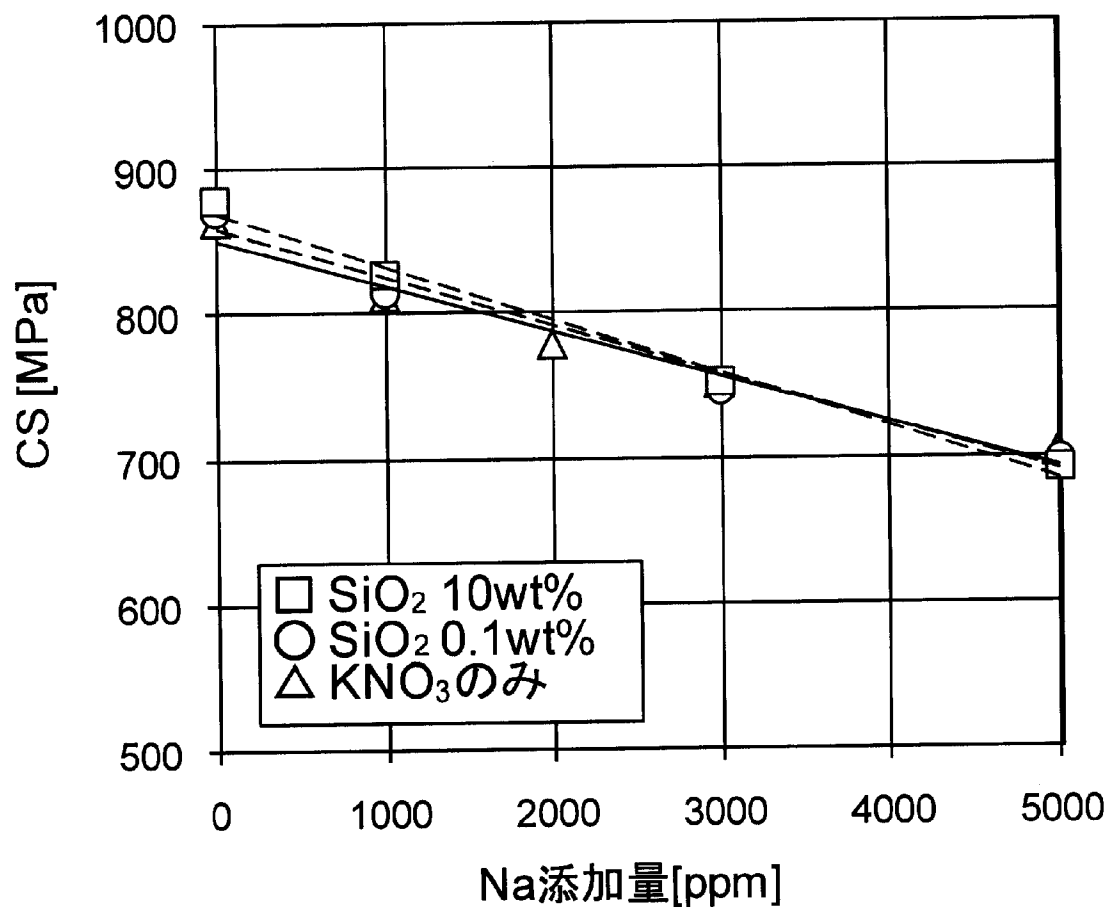
[図7]



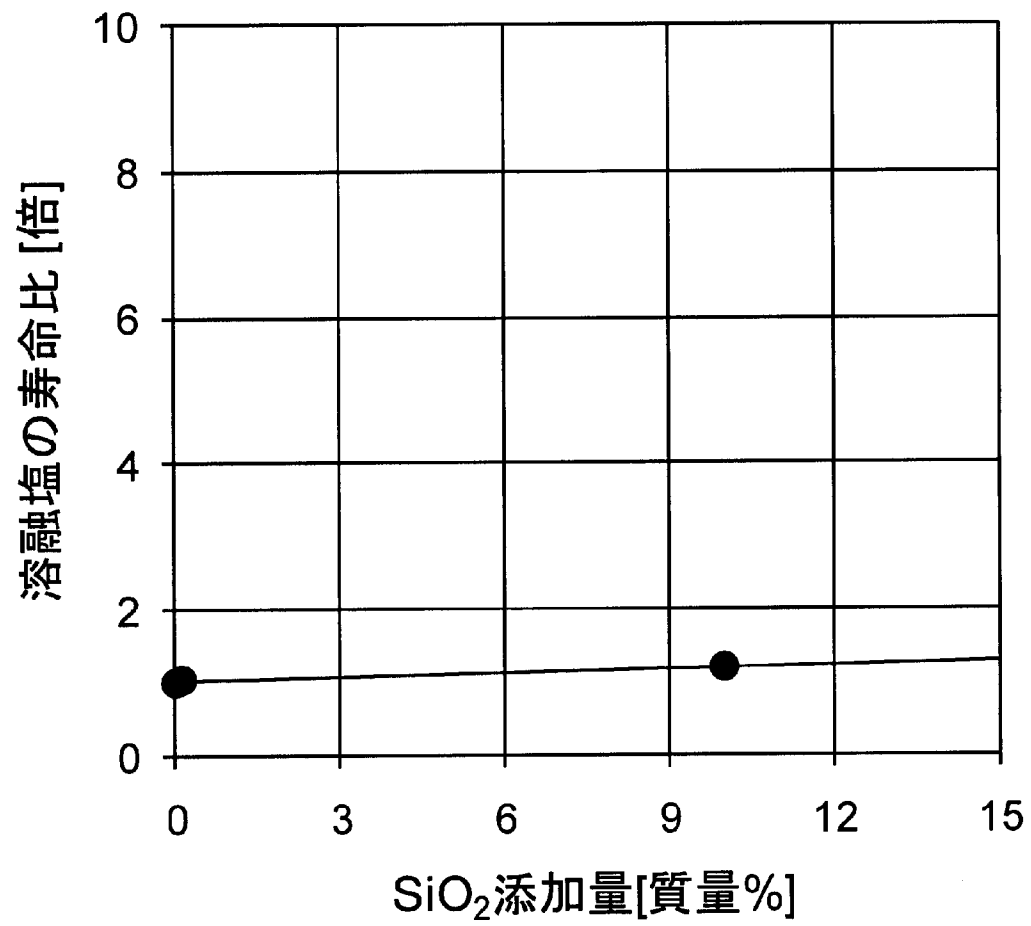
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C21/00(2006.01)i, C01B25/30(2006.01)i, C01D7/00(2006.01)i, C01D9/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C21/00, C01B25/30, C01D7/00, C01D9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2013-067555 A (Hoya Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), example 8 & WO 2013/035840 A1	1-3, 5-8
A	JP 07-330382 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 December 1995 (19.12.1995), the entire specification (Family: none)	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 October, 2013 (07.10.13)

Date of mailing of the international search report

15 October, 2013 (15.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C21/00(2006.01)i, C01B25/30(2006.01)i, C01D7/00(2006.01)i, C01D9/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C21/00, C01B25/30, C01D7/00, C01D9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2013-067555 A (H O Y A株式会社) 2013.04.18, 実施例 8 & WO 2013/035840 A1	1-3, 5-8
A	JP 07-330382 A (旭硝子株式会社) 1995.12.19, 明細書全体（ファ ミリーなし）	1-8

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岡田 隆介

4 T

3 4 4 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5