

(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
2013 年 12 月 12 日(12.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/183449 A1

- (51) 国際特許分類:
C03B 18/02 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/078 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064193
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 22 日(22.05.2013)
- (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 2012-127396 2012 年 6 月 4 日(04.06.2012) 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: 白井 正信 (SHIRAI Masanobu); 〒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). 伊賀 元一 (IGA Motoichi); 〒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). 鏡味 督博 (KAGAMI Tokuhiko); 〒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). 林 泰夫 (HAYASHI Yasuo); 〒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). 山中 一彦 (YAMANAKA Kazuhiko); 〒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). 宮坂 聡史 (MIYASAKA Satoshi); 〒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).

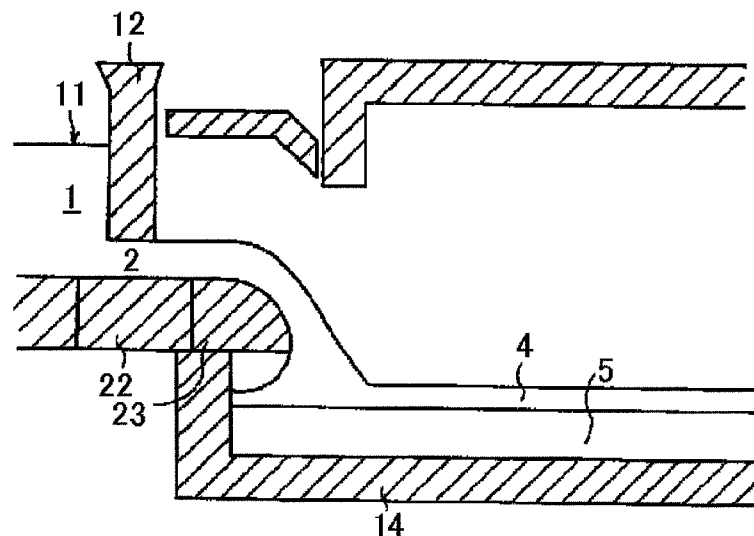
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ユーラシア (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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF FLOAT GLASS FOR CHEMICAL STRENGTHENING

(54) 発明の名称: 化学強化用フロートガラスの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a float glass for chemical strengthening, whereby warpage subsequent to chemical strengthening can be effectively suppressed, and processes, such as a polishing process, preceding the chemical strengthening process can be eliminated or simplified. In this method for production of float glass for chemical strengthening, molten glass (1) is flowed into a molten metal bath (5), and is molded to sheet form as the molten glass (1) cools while advancing over the bath surface of the molten metal bath (5). Where the viscosity of the molten glass (1) flowing into the molten metal bath (5) is denoted by η_0 , and the viscosity of the molten glass (1) 9.1 m downstream from the upstream end of the molten metal bath (5) is denoted by η_1 , $\eta_1 - \eta_0 \geq 2.0 \times 10^4$ (Pa·s)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/183449 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

本発明は、化学強化後の反りを効果的に抑制することができるとともに、化学強化前の研磨処理等を省略または簡略化することができる化学強化用フロートガラスの製造方法を提供することを目的とする。溶融ガラス（１）を溶融金属浴（５）に流入させ、溶融ガラス（１）を溶融金属浴（５）の浴面上を前進させて冷却しながら板状に成形する化学強化用フロートガラスの製造方法であって、溶融金属浴（５）へ流入する溶融ガラス（１）の粘度を η_0 とし、溶融金属浴（５）の上流端から 9.1 m 下流の溶融ガラス（１）の粘度を η_1 としたとき、 $\eta_1 - \eta_0 \geq 2.0 \times 10^4$ (Pa・s) である。

明 細 書

発明の名称：化学強化用フロートガラスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、化学強化用フロートガラスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話または携帯情報端末（PDA）等のフラットパネルディスプレイ装置において、ディスプレイの保護および美観を高めるために、画像表示部分よりも広い領域となるように薄い板状のカバーガラスをディスプレイの前面に配置することが行われている。

[0003] このようなフラットパネルディスプレイ装置に対しては、軽量および薄型化が要求されている。そのため、ディスプレイ保護用に使用されるカバーガラスも薄くすることが要求されている。

[0004] しかし、カバーガラスの厚さを薄くしていくと、強度が低下し、使用中または携帯中の落下などによりカバーガラス自身が割れてしまうことがある。その結果、ディスプレイ装置を保護するという本来の役割を果たすことができなくなるという問題がある。

[0005] このため従来のカバーガラスは、耐傷性を向上させるため、フロート法により製造されたフロートガラスを化学強化することで、表面に圧縮応力層を形成し、カバーガラスの耐傷性を高めている。

[0006] 近年、カバーガラス等では、要求される耐傷性がより高くなっている。従来のソーダライムガラスを化学強化した化学強化フロートガラスの表面圧縮応力は500MPa程度で、圧縮応力層の深さは、およそ10 μ m程度であった。しかし、近年、高い耐傷性への要求に応えるために、表面圧縮応力が600MPa以上であり、圧縮応力層の深さが15 μ m以上である化学強化フロートガラスが開発されている。

[0007] フロートガラスは化学強化後に反りが生じて平坦性が損なわれることが報告されている（特許文献1）。該反りは、フロート成形時に溶融錫と接触し

ていないガラス面（以下、トップ面ともいう。）と、溶融錫と接触しているガラス面（以下、ボトム面ともいう。）と、の化学強化の入り方が異なることにより生じる。

[0008] フロートガラスの反りは化学強化の入り方が強いほど大きくなる。したがって、高い耐傷性への要求に応えるべく開発された表面圧縮応力が600 MPa以上であり、圧縮応力層の深さが15 μ m以上である化学強化フロートガラスにおいては、従来の表面圧縮応力が500 MPa程度で圧縮応力層の深さが10 μ m程度の化学強化フロートガラスと比べて、反りの問題がより顕在化することとなる。

[0009] 従来、フロートガラスのトップ面が、ボトム面と化学強化の入り方が異なる理由としては、フロート成形時において溶融金属との接触するガラス面に溶融金属が侵入するためと考えられてきた（特許文献1）。

[0010] 特許文献1では、フロート方式で製造され、加工された板状体を表面研磨せずに、Liイオン若しくはNaイオンまたはこれらの混合無機塩に浸漬または接触させた後に化学強化することにより、反りを改善することが開示されている。

[0011] また、従来、反りを低減するために、化学強化による強化応力を小さくしたり、フロートガラスのトップ面およびボトム面を研削処理または研磨処理等することにより表面異質層を除去した後に化学強化する対処方法がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：日本国特許第2033034号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、特許文献1に記載の方法では、化学強化前に混合無機塩にフロートガラスを浸漬処理することが必要であり、煩雑である。また、強化

応力を小さくする方法では化学強化後のフロートガラスの強度が不十分となる虞がある。

[0014] さらに、化学強化前にフロートガラスのトップ面およびボトム面を研削処理または研磨処理等する方法は、生産性を向上させる観点から問題があり、これらの研削処理または研磨処理等を省略することが好ましい。

[0015] したがって、本発明は、化学強化後の反りを効果的に抑制することができるとともに、化学強化前の研磨処理等を省略または簡略化することができる化学強化用フロートガラスの製造方法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

[0016] 本発明者らは、フロートガラスのボトム面とトップ面の化学強化の入り方に差が生じる主原因は、フロート成形時において溶融金属と接触するガラス面に侵入した金属ではなく、トップ面とボトム面とのOH濃度差であることを見出した。さらに、溶融金属浴の上流端から9.1 m下流までの間において、溶融ガラスからのOH抜け量が最も多くなることを見出した。

[0017] そこで、本発明者らは、溶融金属浴の上流端から9.1 m下流までの間におけるフロートオペレーションを最適化することによって、トップ面とボトム面とのOH濃度差を小さくし、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減できることを見出した。そして、これらの知見に基づいて、本発明を完成させた。

[0018] すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) 溶融ガラスを溶融金属浴に流入させ、

前記溶融ガラスを前記溶融金属浴の浴面上を前進させて冷却しながら板状に成形する化学強化用フロートガラスの製造方法であって、

前記溶融金属浴へ流入する前記溶融ガラスの粘度を η_0 とし、

前記溶融金属浴の上流端から9.1 m下流の前記溶融ガラスの粘度を η_1 としたとき、

$$\eta_1 - \eta_0 \geq 2.0 \times 10^4 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$$

である化学強化用フロートガラスの製造方法。

(2) 粘度が $2.5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が $850 \sim 1100^\circ\text{C}$ であるガラスの溶融ガラスを溶融金属浴に流入させ、

前記溶融ガラスを前記溶融金属浴の浴面上を前進させて冷却しながら板状に成形する化学強化用フロートガラスの製造方法であって、

前記溶融金属浴へ流入する前記溶融ガラスの温度を T_0 とし、

前記溶融金属浴の上流端から 9.1 m 下流の前記溶融ガラスの温度を T_1 としたとき、

$$T_0 - T_1 \geq 200 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

である化学強化用フロートガラスの製造方法。

(3) 溶融ガラスを溶融金属浴に流入させ、

前記溶融ガラスを前記溶融金属浴の浴面上を前進させて冷却しながら板状に成形する化学強化用フロートガラスの製造方法であって、

前記溶融金属浴の上流端から 9.1 m 下流までの間には、前記溶融ガラスの表面の両側部を押圧するトップロールが少なくとも一対設けられ、

最上流に位置する前記一対のトップロールの回転速度を $S \text{ (m/min)}$ としたとき、

$$9.1 / S \leq 20 \text{ (min)}$$

である化学強化用フロートガラスの製造方法。

発明の効果

[0019] 上記(1)に記載の発明によれば、溶融ガラスからのOH抜け量が最も多い領域である溶融金属浴の上流端から 9.1 m 下流までの間において、溶融ガラスの粘度を $2.0 \times 10^4 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$ 以上増加させるようにした。すなわち、上記領域において、溶融ガラスの温度を所定値以上低下させるようにしたので、溶融ガラスからのOHの拡散を抑制し、トップ面及びボトム面のOH濃度差が大きくなることを抑制できる。したがって、本発明の化学強化用フロートガラスは、化学強化による応力を小さくすることなく、また化学強化前の研磨処理等を簡略化または省略しても、化学強化後におけるフロートガラスの反りを低減し、優れた平坦度を得ることができる。

[0020] 上記（２）に記載の発明によれば、 $850 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ において粘度が $2.5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるガラスの溶融ガラスを用いて化学強化用フロートガラスを製造する場合、当該溶融ガラスからのOH抜け量が最も多い領域である溶融金属浴の上流端から 9.1 m 下流までの間において、溶融ガラスの温度を 200°C 以上減少させるようにした。これにより、溶融ガラスからのOHの拡散を抑制し、トップ面及びボトム面のOH濃度差が大きくなることを抑制できる。したがって、化学強化後のフロートガラスの反りを低減することが可能である。

[0021] 上記（３）に記載の発明によれば、溶融ガラスからのOH抜け量が最も多い領域である溶融金属浴の上流端から 9.1 m 下流までの間において、溶融ガラスの滞在時間が短くなるように、最上流に位置するトップロールの回転速度 S を $9.1 / S \leq 20 \text{ (min)}$ を満たすように設定した。これにより、溶融ガラスからのOHの拡散を抑制し、トップ面及びボトム面のOH濃度差が大きくなることを抑制できる。したがって、化学強化後のフロートガラスの反りを低減することが可能である。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の化学強化用フロートガラスの製造装置の縦断面図である。

[図2]図1の製造装置の横断面図である。

[図3]本発明の化学強化用フロートガラスを化学強化した後、フラットパネルディスプレイ用のカバーガラスとして用いたフラットパネルディスプレイの断面図である。

[図4]粘度の増加量 $\eta_1 - \eta_0$ と Δ 反り量換算値との関係を示すグラフである。

[図5]温度の減少量 $T_0 - T_1$ と Δ 反り量換算値との関係を示すグラフである。

[図6]最上流に位置する一対のトップロールの回転速度 S と Δ 反り量換算値との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の化学強化用フロートガラスは、フロート法により成形され、成形時に熔融金属と接するボトム面と、該ボトム面に対向するトップ面と、を有する。本発明者らは、フロートガラスを化学強化することにより生じる反りの主原因は、以下に説明するように、トップ面とボトム面とのOH濃度差であることを見出した。

[0024] フロート法によるガラスの製造においては、フロートバスに貯留された熔融金属の表面に、上流側から熔融ガラスを連続的に供給してガラスリボンを成形する。そして、フロートバスの下流側端部から成形後のガラスリボンを引き出し、レアーで徐冷することにより、板ガラスを製造する。

[0025] 通常、フロート法によるガラスの製造においては、ガラス槽窯とフロートバスとの間がチャンネルおよびスパウトでつながっており、流路が絞られるタイプの装置が用いられる。この場合、フロートバス内でガラスを広げる必要があるため、後述する別のタイプの装置に比べてより高温の熔融ガラスを熔融金属表面に流し出して成形する。

[0026] しかしながら、フロートバス内の露点が低いため、ガラス表面から H_2O が拡散し、トップ面からは雰囲気中に H_2O が拡散し、ボトム面からは熔融金属中に H_2O が拡散する。そのため、このようなタイプの装置で製造されたフロートガラスは、内部（典型的には深さ約 $50\mu m$ 以上）のOH濃度に比べ、表面（ $5\sim 10\mu m$ ）のOH濃度が小さくなる。 H_2O の拡散係数は温度が高い方が高いため、より低温の熔融金属と接するフロートガラスのボトム面よりも露点の低いまたは温度の高い雰囲気と接するトップ面からの H_2O の拡散量の方が多くなる。したがって、フロートガラスのボトム面よりもトップ面のOH濃度が低くなる。

[0027] 一方、フロート法によるガラスの製造において、ガラス槽窯とフロートバスの中で流路が絞られないタイプの装置が用いられる場合がある。このようなタイプの装置で製造する場合、フロートバス内でガラスを広げる必要がないため、先に述べたタイプの装置に比べて、より低温の熔融ガラスを高温の熔融金属に流し出して成形する。 H_2O の拡散係数は温度が高い方が高いため

、フロートガラスのトップ面よりもボトム面の温度が高くなることもある。
このような場合はトップ面よりもボトム面からの H_2O の拡散量の方が多くなり、フロートガラスのトップ面よりもボトム面のOH濃度が低くなる。

[0028] したがって、フロート法で製造されたガラスは、製造条件によりボトム面よりもトップ面のOH濃度が低くなるか、またはトップ面よりもボトム面のOH濃度が低くなり、トップ面とボトム面とのOH濃度差が生じる。以下では、フロートガラスのボトム面よりもトップ面のOH濃度が低くなる場合について主に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0029] ところで、ガラス中のOH濃度が高いと、ガラスの $Si-O-Si$ の結合ネットワークの中に水素が $SiOH$ の形で入り、 $Si-O-Si$ の結合が切れる。ガラス中のOH濃度が高いと $Si-O-Si$ の結合が切れる部分が多くなり、ガラス転移点などの熱特性が下がるため、高温でガラスを加熱する化学強化の際に応力緩和し、応力が低下する。

[0030] そのため、フロートガラスにおけるトップ面およびボトム面のうち、OH濃度が高いガラス面には化学強化の際に応力の入りが小さく、OH濃度が低いガラス面には化学強化の際に応力が入りやすいこととなる。

[0031] すなわち、ボトム面よりもトップ面のOH濃度が低いフロートガラスを化学強化すると、OH濃度が高いボトム面よりもOH濃度が低いトップ面に応力が強く入り、トップ面側に凸になるようにガラスが反ってしまい、反りが生じると考えられる。

[0032] 一方、トップ面よりもボトム面のOH濃度が低いフロートガラスを化学強化すると、OH濃度が高いトップ面よりもOH濃度が低いボトム面に応力が強く入り、逆にボトム面側に凸になるようにガラスが反ってしまい、反りが生じると考えられる。

[0033] したがって、フロートガラスにおけるトップ面とボトム面とにおけるOH濃度が近いほど、すなわち、トップ面とボトム面とのOH濃度差の絶対値の値が小さければ小さいほど、化学強化後のトップ面とボトム面との応力が入り方が均衡する状態に近づき、反りが低減されることとなる。

[0034] (化学強化用フロートガラスの製造方法)

以上説明したような知見に基づき、本発明者らは、フロートガラスにおけるトップ面とボトム面とのOH濃度差を小さくすることによって、化学強化後の反りを低減することが可能な、化学強化用フロートガラスの製造方法を発明した。

[0035] 本発明の化学強化用フロートガラスは、図1及び図2に示すような製造装置によって製造される。図1及び図2において、12はツイール、22はツイールの下方にある固定耐火物、23はスパウトのリップである。図面には省略されているが、溶融ガラス1は、原料がガラス槽窯内へ連続的に供給され、高温領域で溶解されることによって得られる。続いて、溶融ガラス1は、冷却領域に導かれて温度が調整される。次いで、溶融ガラス1は、接続溝11、及びツイール12とその下方にある固定耐火物22とで形成される間隙2を通過し、スパウトのリップ23を経てフロートバス14内の溶融金属浴5へ流入する。

[0036] 溶融金属浴5上に流入した溶融ガラス1は、その表面の幅方向両側部が、周囲に歯や溝を有する回転ロールであるトップロール30によって押圧されることで、幅方向に張力が付与される。ここで、トップロール30は、溶融ガラス1の幅方向両側に複数組配設されており、対をなすトップロール30の回転軸32同士が略ハの字状に拡開している。さらに複数のトップロール30は、それぞれ回転速度を自由に設定することが可能であり、溶融ガラス1の進行速度を調整可能とされている。

[0037] なお、図2中、破線で示した1～5 BAYは、溶融金属浴5の上流端から下流側に沿った距離を表している。1 BAYは3.048 m (約3.0 m) である。本実施形態では、溶融金属浴5に、複数組のトップロール30が設けられているが、本発明はこの構成に限定されず、溶融金属浴5上流端から3 BAY (約9.1 m) 下流側までの間に、少なくとも一对のトップロール30が設けられていればよい。

[0038] ここで、本発明者らは、溶融金属浴5上における溶融ガラス1からのOH

の拡散について理論的に解析するために、溶融ガラス1の厚さ方向に関するOH挙動を、一次元の拡散現象と仮定することによって支配方程式を構築した。そして、当該支配方程式を用いて、溶融ガラス1内の位置、温度、厚さ、浴面上の滞在時間等の要素を導入したOH濃度の解析を行った。その結果、溶融金属浴5の上流端から約9.1m(3BAY)下流までの間において、溶融ガラス1からのOH抜け量が最も多くなることを見出した。すなわち、溶融金属浴5の上流端から約9.1m下流までの間(以降、OH欠乏領域と呼ぶ)における溶融ガラス1からのOHの拡散が、トップ面とボトム面とのOH濃度差、及びフロートガラスの化学強化後の反りに大きな影響を与えている可能性があることを見出した。

[0039] そこで、本発明では、特に、OH欠乏領域におけるフロートオペレーションを最適化するために、溶融ガラス1の温度(粘度)、厚さ、滞在時間等の条件を適切に設定することによって、フロートガラスの化学強化後の反りを低減することを実現した。

[0040] トップ面とボトム面のOH濃度差を低減するためには、例えば、OH欠乏領域における溶融ガラス1の温度を従来よりも大きく下げることによって、すなわちOH欠乏領域における溶融ガラス1の粘度を従来よりも大きく上げることによって、溶融ガラス1からのOHの拡散を抑制することが考えられる。

[0041] ここで、本発明は、組成によらず任意の溶融ガラス1に適用することが可能であり、溶融金属浴5へ流入する溶融ガラス1の粘度を η_0 とし、溶融金属浴5上流端からの9.1m(3BAY)下流の溶融ガラス1の粘度を η_1 としたとき、 $\eta_1 - \eta_0 \geq 2.0 \times 10^4$ (Pa·s) とすることが好ましく、 $\eta_1 - \eta_0 \geq 3.0 \times 10^4$ (Pa·s) とすることがさらに好ましい。

[0042] 特に、化学強化用フロートガラスに適した組成を有する、粘度が 2.5×10^4 Pa·sとなる温度が850~1100℃であるガラスの溶融ガラス1を用いた場合には、溶融金属浴5へ流入する溶融ガラス1の温度を T_0 とし、溶融金属浴5上流端からの9.1m下流の溶融ガラス1の温度を T_1 とし

たとき、 $T_0 - T_1 \geq 200$ (°C) であることが好ましく、 $T_0 - T_1 \geq 230$ (°C) であることがさらに好ましい。

[0043] また、OH欠乏領域における溶融ガラス1の滞在時間を、従来よりも短縮することによって、溶融ガラス1からのOHの拡散を抑制することが考えられる。これにより、トップ面とボトム面のOH濃度差を低減し、化学強化後の反り量を低減できる。

[0044] ここで、OH欠乏領域における溶融ガラス1の進行速度は、最上流に位置する一对のトップロール30の回転速度Sと相関関係がある。したがって、OH欠乏領域における溶融ガラス1の滞在時間は、OH欠乏領域の長さ(9.1 m)を最上流に位置する一对のトップロール30の回転速度Sで除した値と相関がある。そこで本発明では、上記回転速度Sについて、 $9.1 / S \leq 20$ (min) を満たすように、さらに好ましくは $9.1 / S \leq 10$ (min) 設定することによって、OH欠乏領域における溶融ガラス1の滞在時間を短縮化した。

[0045] また、OH欠乏領域における溶融ガラス1の滞在時間の短縮は、上述した最上流に位置する一对のトップロール30の回転速度の調整以外にも、OH欠乏領域における他のトップロール30の回転速度を調整することや、トップロール30が配置される位置や角度を調整することによって実現することが可能である。例えば、OH欠乏領域においては対となるトップロール30の間隔を狭めることによって溶融ガラス1の幅を広げず、ラインスピードを上げて下流側に速やかに送り、フロートバス14下流域においては、対となるトップロール30の間隔を広げることによって溶融ガラス1の幅を広げ、ガラスリボン4が所定の形状となるようにしてもよい。

[0046] フロートバス14において成形されたガラスリボン4は、不図示の徐冷炉内において室温まで徐冷し、洗浄・検査・切断等の工程を経て化学強化用フロートガラスの製造工程を終了する。なお、トップロール30によって押圧されたガラスリボン4の幅方向両側部には凸凹痕が進行方向に沿って形成されるので、切断工程において除去される。

[0047] このような工程を経て板状に成形された化学強化用フロートガラスを、化学強化することによって化学強化フロートガラスを得ることができる。化学強化は、ガラス転移点以下の温度でイオン交換によりガラス表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的には、 Li イオンまたは Na イオン）をイオン半径のより大きなアルカリイオン（典型的には、 K イオン）に交換することで、ガラス表面に圧縮応力層を形成する処理である。化学強化処理は従来公知の方法によって行うことができる。

[0048] なお、本発明により製造される化学強化用フロートガラスは、板厚が 1.5 mm 以下であることが好ましく、 1.1 mm 以下であることがより好ましい。また、典型的には 0.7 mm 以上であるが必要に応じてこれより薄いものも使用される。

[0049] また、本発明により製造される化学強化用フロートガラスは、組成によらずに化学強化後の反りを低減することができるが、化学強化用フロートガラスの組成としては、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 $50\sim 80\%$ 、 Al_2O_3 を $2\sim 25\%$ 、 Li_2O を $0\sim 10\%$ 、 Na_2O を $0\sim 18\%$ 、 K_2O を $0\sim 10\%$ 、 MgO を $0\sim 15\%$ 、 CaO を $0\sim 5\%$ および ZrO_2 を $0\sim 5\%$ を含むガラス。ここで、例えば「 K_2O を $0\sim 10\%$ 含有する」とは、 K_2O は必須ではないが本発明の目的を損なわない範囲で 10% まで含有してよい、の意である。

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

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

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

[0050] また、フロートガラスの反り量は、三次元形状測定器（例えば三鷹光器株式会社製）で測定することができる。具体的には、フロートガラスの幅方向における数箇所において最高点と最下点の差を求め、これらの差の平均値に基づいて求める。また、化学強化前後におけるフロートガラスの反り量の変化は、 Δ 反り量〔（化学強化後反り量）－（化学強化前反り量）〕により測定することができる。本発明においては、100mm角のフロートガラスを用いて測定し、板厚0.8mmに換算した際の Δ 反り量換算値が100 μm 以下であることが好ましい。

[0051] 以下、本発明のフロートガラスを化学強化した後、フラットパネルディスプレイ用のカバーガラスとして用いた例について説明する。図3は、カバーガラスが配置されたディスプレイ装置の断面図である。なお、以下の説明において、前後左右は図中の矢印の向きを基準とする。

[0052] ディスプレイ装置10は、筐体15内に設けられた表示パネル20と、表示パネル20の全面を覆い筐体15の前方を囲うように設けられるカバーガラス40と、を備える。

[0053] カバーガラス40は、主として、ディスプレイ装置10の美観や強度の向上、衝撃破損防止などを目的として設置されるものであり、全体形状が略平面形状の一枚の板状ガラスから形成される。カバーガラス40は、表示パネル20の表示側（前側）から離間するように（空気層を有するように）設置されていてもよく、透光性を有する接着膜（図示せず）を介して表示パネル20の表示側に貼り付けられてもよい。

[0054] カバーガラス40の表示パネル20からの光を出射する前面には、機能膜41が設けられる。表示パネル20からの光が入射する背面には、表示パネ

ル20と対応する位置に機能膜42が設けられる。なお、機能膜41、42は、図3では両面に設けたが、これに限らず前面または背面に設けてもよく、省略してもよい。

[0055] 機能膜41、42は、例えば、周囲光の反射防止、衝撃破損防止、電磁波遮蔽、近赤外線遮蔽、色調補正、および／または耐傷性向上などの機能を有し、厚さおよび形状などは用途に応じて適宜選択される。機能膜41、42は、例えば、樹脂製の膜をカバーガラス40に貼り付けることにより形成される。あるいは、蒸着法、スパッタ法またはCVD法などの薄膜形成法により形成されてもよい。

[0056] 符号44は、黒色層であり、例えば、顔料粒子を含むインクをカバーガラス40に塗布し、これを紫外線照射、または加熱焼成した後、冷却することによって形成された被膜である。当該被膜44が形成されることにより、筐体15の外側からは表示パネル等が見えなくなり、外観の審美性が向上する。

実施例

[0057] 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。

[0058] 下記の組成の化学強化用フロートガラスを、フロートバス14の長さ等の条件が異なる2つのライン（ラインⅠ及びラインⅡ）において、上述した製造方法によって製造した。

モル％表示で、 SiO_2 を64.2％、 Al_2O_3 を8.0％、 MgO を10.5％、 CaO が0.1％、 SrO を0.1％、 BaO を0.1％、 Na_2O を12.5％、 K_2O を4.0％、 ZrO_2 を0.5％含有するガラス

ここで、当該ガラスは、粘度が約 $2.5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が約1010℃である。

[0059] このとき、溶融金属浴5へ流入する溶融ガラス1の温度 T_0 と、溶融金属浴5上流端からの9.1m下流の溶融ガラス1の温度 T_1 と、を測定し、これらの位置における粘度 η_0 、 η_1 を求めた。なお、溶融金属浴5へ流入す

る溶融ガラス 1 の温度 T_0 は、接続溝 11 でのガラス素地に熱電対を接触させて測定した値である。また、溶融金属浴 5 上流端からの 9.1 m 下流の溶融ガラス 1 の温度 T_1 は、ライン I については、2～3 BAY 中間部及び 4～5 BAY 中間部において放射温度計で測定した 2 つの値を内挿して導出した値であり、ライン II については、2～3 BAY 中間部及び 5～6 BAY 中間部において放射温度計で測定した 2 つの値を内挿して導出した値である。

[0060] また、フロートガラスの反り量を化学強化前に三鷹光器株式会社製三次元形状測定器 (NH-3MA) で測定した。その後、各フロートガラスを硝酸カリウム溶融塩により化学強化した。そして、化学強化後のフロートガラスの反り量も同様に測定し、100 mm 角のフロートガラスの Δ 反り量 (= 化学強化後反り量 - 化学強化前反り量) を算出した。ここで、 Δ 反り量は板厚の 2 乗に反比例するので、板厚の影響を除くため、以下の計算式により、 Δ 反り量を板厚 0.8 mm の場合に換算し、 Δ 反り量換算値として算出した。

$$\Delta \text{反り量換算値} = \Delta \text{反り量} \times (\text{板厚})^2 \div 0.8^2$$

[0061] 図 4 には、ライン I 及びライン II で製造したフロートガラスについて、OH 欠乏領域における溶融ガラス 1 の粘度の増加量 $\eta_1 - \eta_0$ (Pa · s) と、 Δ 反り量換算値 (μm) と、の関係を示した。ライン I 及びライン II とともに、OH 欠乏領域における粘度の増加量 $\eta_1 - \eta_0$ が大きくなるにつれて、 Δ 反り量換算値が小さくなるのがわかる。これは、OH 欠乏領域における粘度の増加量 $\eta_1 - \eta_0$ が大きくなるにつれて、すなわち OH 欠乏領域における温度の減少量 $T_0 - T_1$ が大きくなるにつれて、溶融ガラス 1 からの OH の拡散が抑制され、トップ面及びボトム面の OH 濃度差が大きくなることが抑制された結果だと考えられる。特に、 $\eta_1 - \eta_0 \geq 2.0 \times 10^4$ (Pa · s) の範囲ではほぼ全てのサンプルにおいて、 $\eta_1 - \eta_0 \geq 3.0 \times 10^4$ (Pa · s) の範囲では全てのサンプルにおいて、 Δ 反り量換算値が 100 (μm) 以下となり、化学強化後の反りが効果的に抑制されることが明らかとなった。

[0062] 図5には、ラインⅠ及びラインⅡで製造したフロートガラスについて、OH欠乏領域における溶融ガラス1の温度の減少量 $T_0 - T_1$ (°C)と、 Δ 反り量換算値 (μm)と、の関係を示した。上述と同様の理由により、ラインⅠ及びラインⅡともに、OH欠乏領域における温度の減少量 $T_0 - T_1$ が大きくなるにつれて、 Δ 反り量換算値が小さくなるのがわかる。特に、 $T_0 - T_1 \geq 200$ (°C)の範囲ではほぼ全てのサンプルにおいて、 $T_0 - T_1 \geq 230$ (°C)の範囲では全てのサンプルにおいて、 Δ 反り量換算値が100 (μm)以下となり、化学強化後の反りが効果的に抑制されることが明らかとなった。

[0063] 図6には、ラインⅠ及びラインⅡでフロートガラスを製造する際に最上流に位置する一对のトップロール30の回転速度Sを変更した場合において、OH欠乏領域の長さ (9.1 m)を最上流に位置する一对のトップロール30の回転速度Sで除した値である $9.1 / S$ (min)と、 Δ 反り量換算値 (μm)と、の関係を示した。ラインⅠ及びラインⅡともに、 $9.1 / S$ (min)が小さくなるにつれて、 Δ 反り量換算値が小さくなるのがわかる。これは、 $9.1 / S$ (min)が小さくなるにつれて、OH欠乏領域における溶融ガラス1の進行速度が速くなるため、溶融ガラス1から拡散するOHの絶対量が減少し、トップ面及びボトム面のOH濃度差が大きくなることが抑制された結果だと考えられる。特に、 $9.1 / S \leq 20$ (min)の範囲では全てのサンプルにおいて、 Δ 反り量換算値が100 (μm)以下となり、 $9.1 / S \leq 10$ (min)の範囲では全てのサンプルにおいて、 Δ 反り量換算値が80 (μm)以下となり、化学強化後の反りが効果的に抑制されることが明らかとなった。

[0064] 以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々の設計変更を行うことが可能である。

[0065] 本出願は、2012年6月4日出願の日本特許出願2012-127396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。

符号の説明

- [0066] 1 溶融ガラス
- 2 間隙
- 4 ガラスリボン
- 5 溶融金属浴
- 10 ディスプレイ装置
- 11 接続溝
- 12 ツイール
- 14 フロートバス
- 15 筐体
- 20 表示パネル
- 22 固定耐火物
- 23 リップ
- 30 トップロール
- 32 回転軸
- 40 カバーガラス
- 41、42 機能膜
- 44 黒色層

請求の範囲

[請求項1]

溶融ガラスを溶融金属浴に流入させ、

前記溶融ガラスを前記溶融金属浴の浴面上を前進させて冷却しながら板状に成形する化学強化用フロートガラスの製造方法であって、

前記溶融金属浴へ流入する前記溶融ガラスの粘度を η_0 とし、

前記溶融金属浴の上流端から9.1 m下流の前記溶融ガラスの粘度を η_1 としたとき、

$$\eta_1 - \eta_0 \geq 2.0 \times 10^4 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$$

である化学強化用フロートガラスの製造方法。

[請求項2]

粘度が $2.5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となる温度が850～1100℃であるガラスの溶融ガラスを溶融金属浴に流入させ、

前記溶融ガラスを前記溶融金属浴の浴面上を前進させて冷却しながら板状に成形する化学強化用フロートガラスの製造方法であって、

前記溶融金属浴へ流入する前記溶融ガラスの温度を T_0 とし、

前記溶融金属浴の上流端から9.1 m下流の前記溶融ガラスの温度を T_1 としたとき、

$$T_0 - T_1 \geq 200 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

である化学強化用フロートガラスの製造方法。

[請求項3]

溶融ガラスを溶融金属浴に流入させ、

前記溶融ガラスを前記溶融金属浴の浴面上を前進させて冷却しながら板状に成形する化学強化用フロートガラスの製造方法であって、

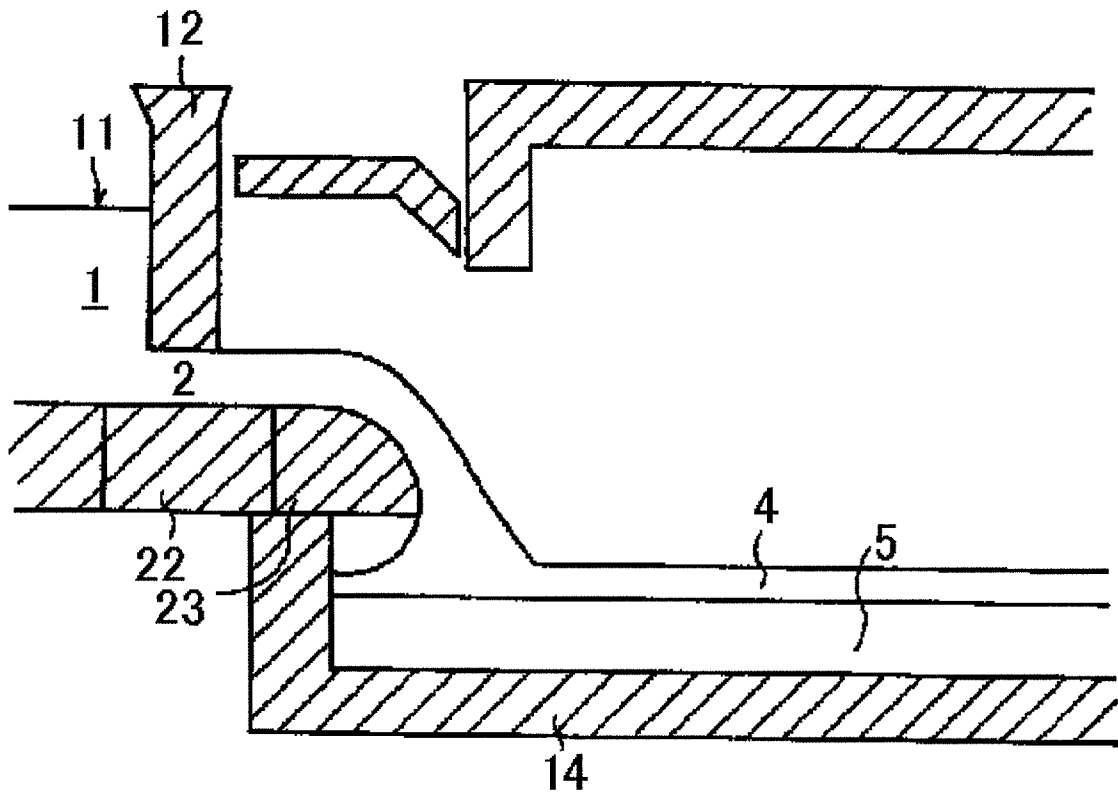
前記溶融金属浴の上流端から9.1 m下流までの間には、前記溶融ガラスの表面の両側部を押圧するトップロールが少なくとも一対設けられ、

最上流に位置する前記一対のトップロールの回転速度を $S \text{ (m/min)}$ としたとき、

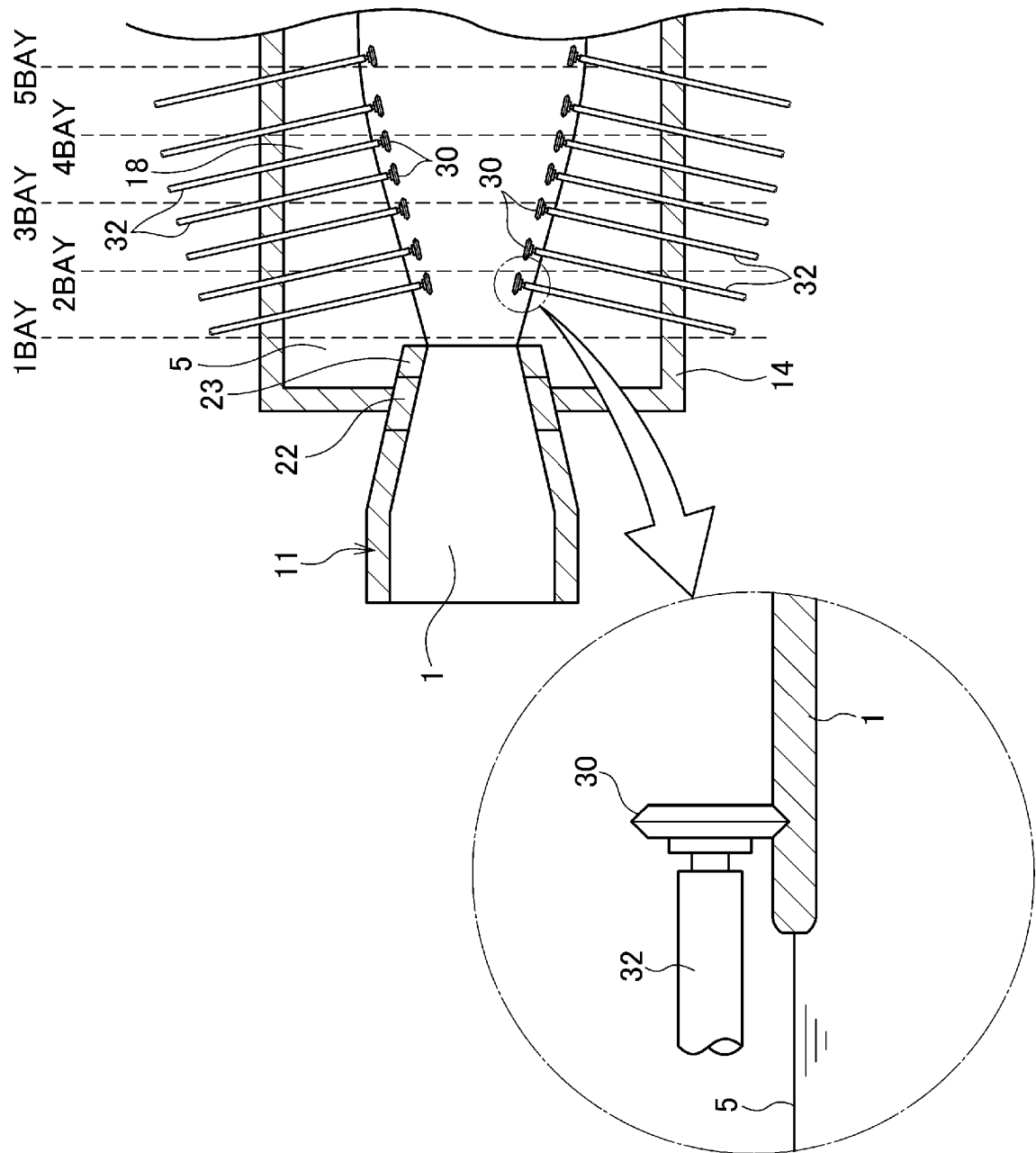
$$9.1 / S \leq 20 \text{ (min)}$$

である化学強化用フロートガラスの製造方法。

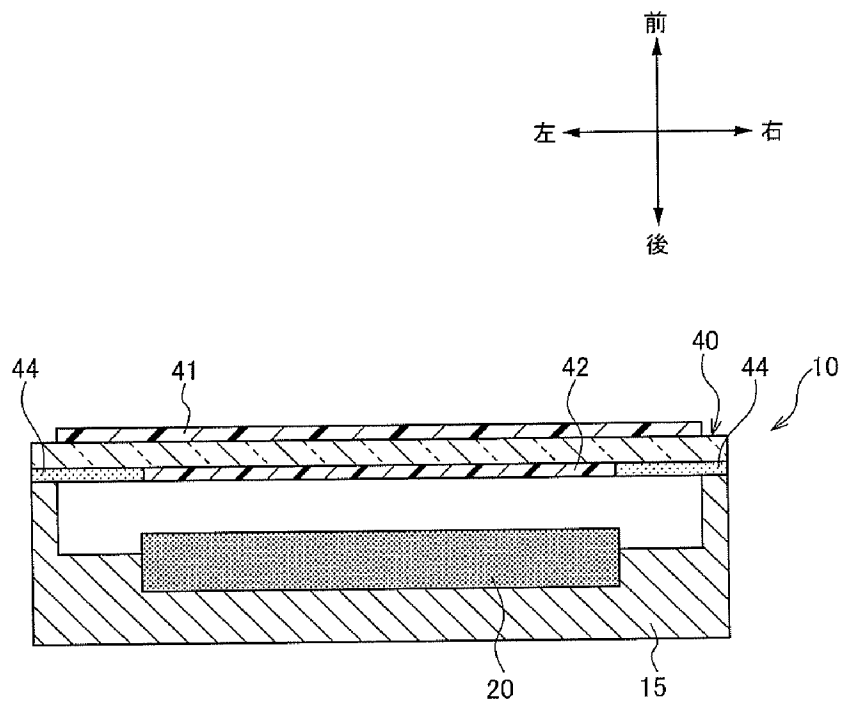
[図1]



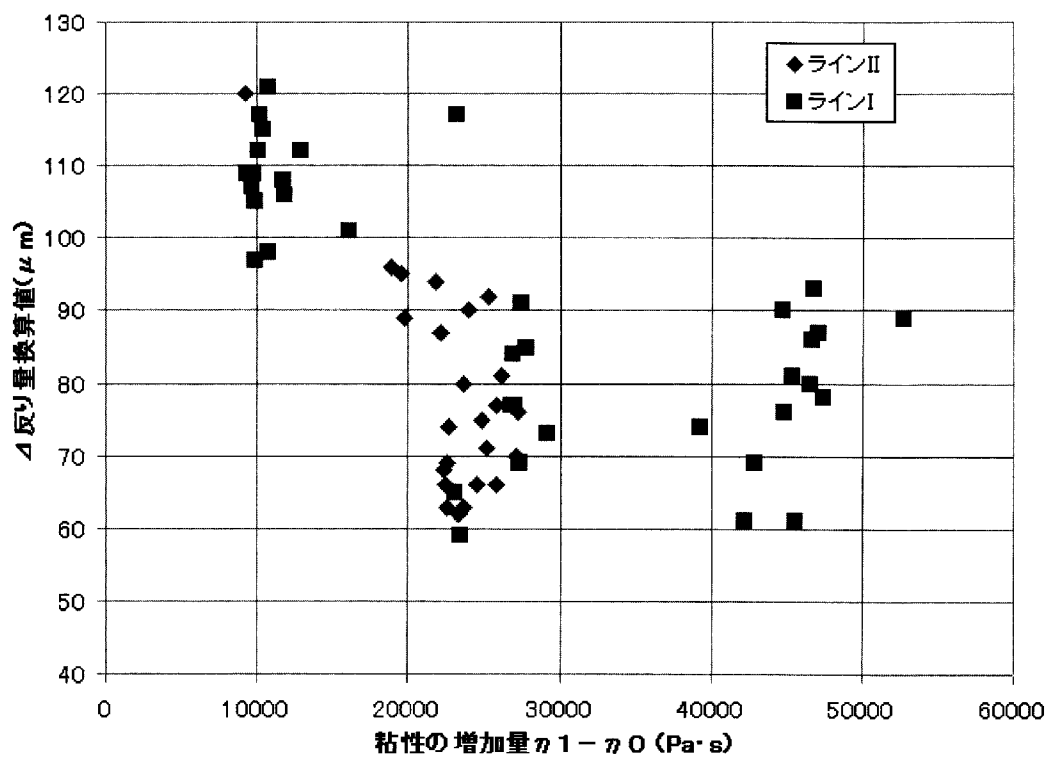
[図2]



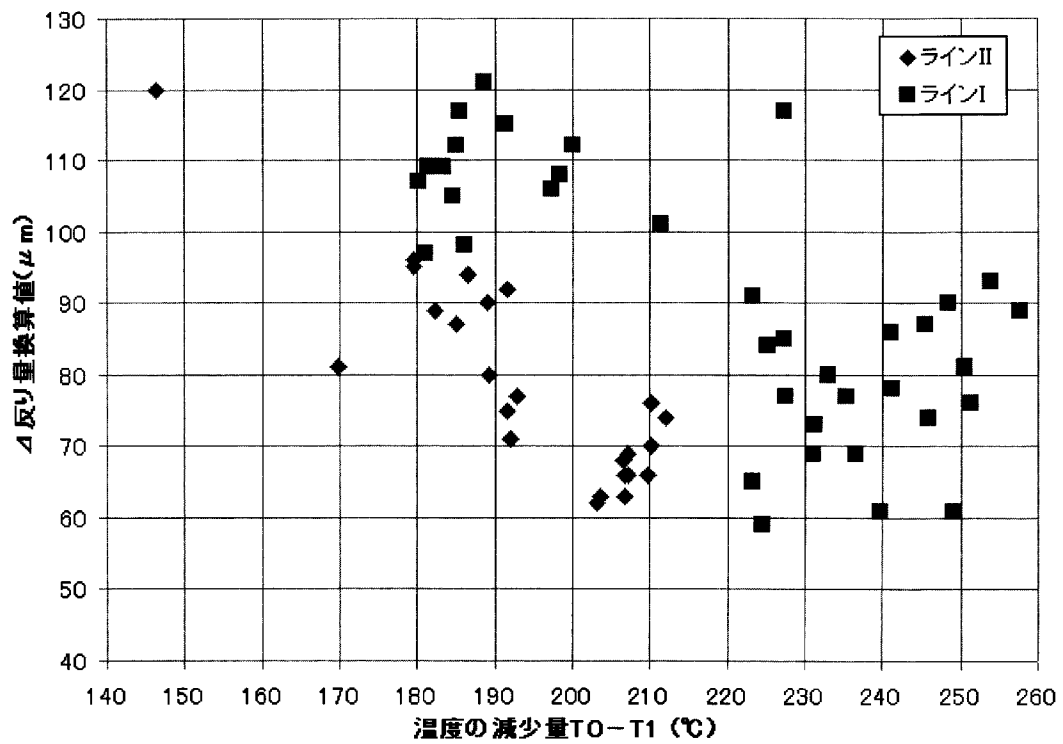
[図3]



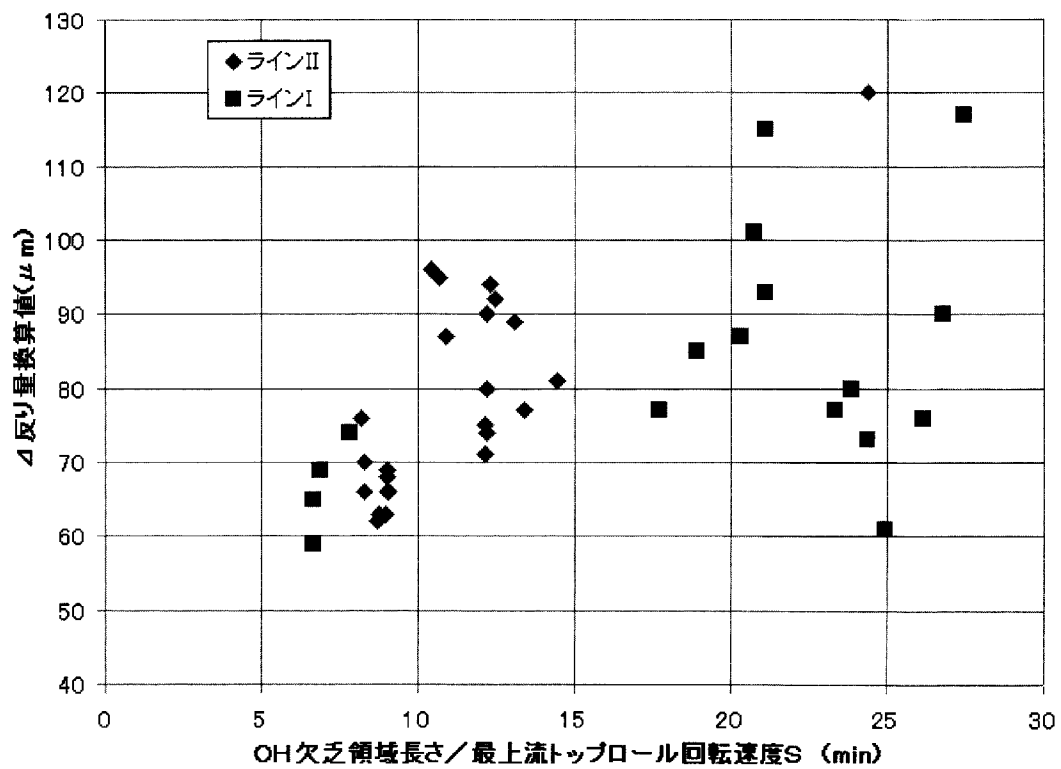
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B18/02(2006.01) i, C03C3/078(2006.01) n, C03C3/085(2006.01) n, C03C3/087(2006.01) n

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)

C03B18/00-18/22

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.
A	JP 2000-281365 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 10 October 2000 (10.10.2000), paragraphs [0001], [0030]; fig. 2 (Family: none)	1-3
A	JP 2008-143746 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), paragraphs [0001], [0005], [0006], [0011], [0012]; fig. 1 (Family: none)	1-3

☒ 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

“T” 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
15 August, 2013 (15.08.13)

Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064193

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-168252 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), paragraphs [0076], [0081]; table 1; paragraph [0095] (Family: none)	1-3
P,X	WO 2013/005588 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), paragraphs [0016], [0018], [0080] & TW 201305071 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03B18/02 (2006.01)i, C03C3/078 (2006.01)n, C03C3/085 (2006.01)n, C03C3/087 (2006.01)n

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. C03B18/00-18/22

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
A	JP 2000-281365 A (日本板硝子株式会社) 2000. 10. 10, 【0001】、【0030】、【図 2】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-143746 A (日本電気硝子株式会社) 2008. 06. 26, 【0001】、【0005】、【0006】、【0011】、【0012】、【図 1】 (ファミリーなし)	1-3

☒ 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

1 5 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 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)

立木 林

4 T

4 6 6 0

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

C (続き) . 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
A	JP 2010-168252 A (日本電気硝子株式会社) 2010.08.05, 【0076】、【0081】【表 1】、【0095】 (ファミリーなし)	1-3
P, X	WO 2013/005588 A1 (旭硝子株式会社) 2013.01.10, [0016]、[0018]、[0080] & TW 201305071 A	1-3