

(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)



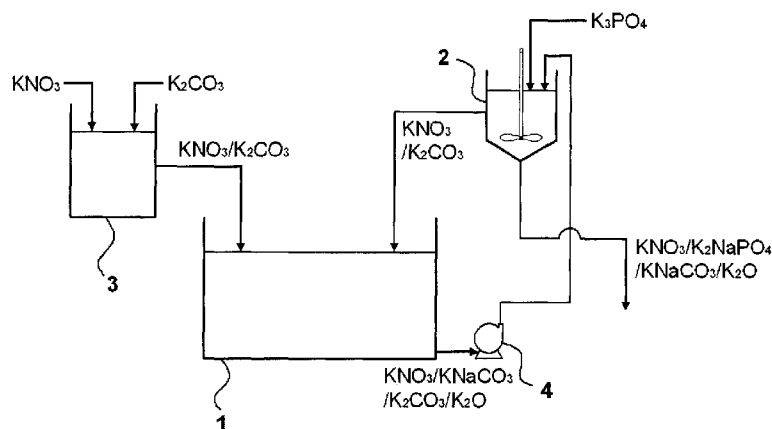
(10) 国際公開番号  
**WO 2014/045979 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C03C 21/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074584
- (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 2012-205040 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). 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). 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).
- (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,

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD OF CHEMICALLY TOUGHENED GLASS

(54) 発明の名称: 化学強化ガラスの製造方法



(57) Abstract: This production method of chemically toughened glass involves immersing sodium-containing glass in a first tank provided with potassium nitrate-containing molten salt to form a compressive stress layer on the surface of the glass, and includes a step for transferring a part of the molten salt in the first tank to a second tank, a step for adding potassium phosphate to the transferred molten salt in the second tank, a step in which the sodium compound precipitated in the molten salt in the second tank after adding the potassium phosphate is separated from the molten salt, and a step for transferring to the first tank the molten salt after separation of the sodium compound.

(57) 要約: 本発明は硝酸カリウムを含有する溶融塩を備える第1槽に、ナトリウムを含有するガラスを浸漬し、前記ガラスの表面に圧縮応力層を形成する化学強化ガラスの製造方法であって、前記第1槽内の溶融塩の一部を第2槽に移送する工程、移送された前記第2槽内の溶融塩にリン酸カリウムを添加する工程、前記リン酸カリウムの添加後の第2槽内の溶融塩中に析出したナトリウム化合物を、溶融塩から分離する工程、及び前記ナトリウム化合物分離後の溶融塩を前記第1槽に移送する工程、を含む、化学強化ガラスの製造方法に関する。



WO 2014/045979 A1



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))

## 明 細 書

発明の名称：化学強化ガラスの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、イオン交換により化学強化ガラスを製造する方法に関し、中でもガラスを化学強化するために用いる溶融塩を再生、再利用することにより、品質が安定した化学強化ガラスを製造する方法に関する。

### 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、上記用途に好適である。

[0003] イオン交換によるガラスの化学強化処理は、ガラス中に含まれるイオン半径の小さな金属イオン（例えば、Naイオン）とイオン半径のより大きな金属イオン（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 $\text{Na}_2\text{O}$ 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。化学強化処理後にガラスに対して最大の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。CS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低下には相関があることが知られている。

[0006] 所望のCS値を得続けるために、特許文献1では化学強化処理に供した溶融塩の温度を下げて水に溶かすことで塩を析出し、固液分離した後に、塩を融点以上の温度にして再溶融させて溶融塩を再生する方法が開示されている。

特許文献2には化学強化処理をする工程を2段に分け、1段目では粗強化によりDOLを高め、2段目では表面のCS値を確保する方法が開示されている。

特許文献3には、化学強化ガラスの圧縮応力の大きな変動性と絶え間ない周期的ばらつきを抑制するために、溶融塩の全部または一部を廃棄し、イオン交換に供していない新しい溶融塩に交換する方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開昭58-194761号公報

特許文献2：日本国特表2011-529438号公報

特許文献3：日本国特開2003-146705号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載の再生方法では、溶融塩を水に溶解させるために、大量の廃棄物が発生する。また、溶融塩を再生するにあたって、水への溶解、析出、分離、再溶融という一連の工程を多数要するために、設備面やコスト面への負荷が大きく、エネルギーロスも大きい。そこで、廃棄物量の低減、製造エネルギーの低減、スループットの改善などの点で改善の余地があった。

[0009] また、特許文献2に記載の方法では、溶融塩中のNa劣化速度が遅いこと

から溶融塩のライフ（寿命）は長いと言えるものの、溶融塩の交換、希釈は必須であり、その際には大量の廃棄物が発生する。また、化学強化工程を2段に分けて行うために、予熱、放冷などの前処理工程、後処理工程を各々2回繰り返す必要があり、スループットが低下する懸念があった。また、工程ごとに同じ大きさの強化槽が2槽必要となることから、初期投資やメンテナンスの問題と共に空間的な制約が生じうる。

[0010] さらに、特許文献3では溶融塩の全部または一部を廃棄するために廃棄物量が非常に多く、コストがかかることから、実際に当該方法を用いてガラスの化学強化処理をすることは現実的でなく、改善の余地があった。

[0011] そこで本発明では、所望のCS値を連続して（安定して）得られるように溶融塩を再生処理しながら化学強化ガラスを製造する方法であって、発生する廃棄物量の低減やスループットの向上などにより、低コストで化学強化ガラスを製造する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

[0012] 本発明者らは、ガラスの化学強化により劣化した溶融塩の一部を、化学強化を行う槽（第1槽）とは独立した別個の槽（第2槽）に移送し、当該別個の槽で溶融塩の再生処理を行い、再生後の溶融塩を強化槽に移送することにより、廃棄物量の削減と低コストを実現しつつ、ガラスに安定したCS値を付与できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] すなわち、本発明は以下の通りである。

<1> 硝酸カリウムを含有する溶融塩を備える第1槽に、ナトリウムを含有するガラスを浸漬し、前記ガラスの表面に圧縮応力層を形成する化学強化ガラスの製造方法であって、

前記第1槽内の溶融塩の一部を第2槽に移送する工程、

移送された前記第2槽内の溶融塩にリン酸カリウムを添加する工程、

前記リン酸カリウムの添加後の第2槽内の溶融塩中に析出したナトリウム化合物を、溶融塩から分離する工程、及び

前記ナトリウム化合物分離後の溶融塩を前記第1槽に移送する工程、

を含む、化学強化ガラスの製造方法。

<2> 前記第1槽内の溶融塩の温度 $T_1$ 及び前記第2槽内の溶融塩の温度 $T_2$ が $T_1 \geq T_2$ の関係を満たす、前記<1>に記載の化学強化ガラスの製造方法。

<3> 前記第1槽内の溶融塩が、さらに炭酸カリウムを含有する前記<1>又は<2>に記載の化学強化ガラスの製造方法。

<4> 前記リン酸カリウムがオルトリン酸カリウムである前記<1>～<3>のいずれか1に記載の化学強化ガラスの製造方法。

### 発明の効果

[0014] 本発明に係る化学強化ガラスの製造方法によれば、溶融塩を再生及び再利用しながら、品質（CS値）が安定した化学強化ガラスを一段強化で連続的に製造することができる。その結果、スループットの向上が可能となり、廃棄物量の大幅な低減と同時に化学強化に供する溶融塩原料の量を低減できることから、コストダウンも可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は化学強化ガラスを製造するための装置全体の一例を表した模式図である。

[図2]図2は実施例1及び比較例1の製造方法における、溶融塩重量あたりのガラス処理面積と強化槽のNa濃度との関係を表すグラフである。

[図3]図3は実施例1及び比較例1の製造方法における、溶融塩重量あたりのガラス処理面積とCS値との関係を表すグラフである。

[図4]図4は実施例1及び比較例2の製造方法における、溶融塩重量あたりのガラス処理面積と廃棄物量との関係を表すグラフである。

[図5]図5は実施例1の製造方法における、溶融塩重量あたりのガラス処理面積と廃棄物低減率との関係を表すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0016] 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。また、“

質量 p p m”と“重量 p p m”とは同義である。

本発明において、化学強化ガラスは、硝酸カリウムを含有する溶融塩を備える第1槽（化学強化槽、または単に強化槽とも言う。）に、Naを含有するガラス板を浸漬し、前記ガラスの表面に圧縮応力層を形成することにより得られる。ここで、第1槽（化学強化槽）中の溶融塩の一部を抜き出して第2槽（再生槽または沈降槽とも言う）に移送し、移送された第2槽内の溶融塩にリン酸カリウムを添加する。当該リン酸カリウムの添加により、溶融塩中にはNa含有化合物が析出するので、溶融塩中のNaイオン濃度は低下し、溶融塩が再生される。当該Na含有析出物を分離した溶融塩を再び第1槽（化学強化槽）へと移送することで、ガラスの化学強化処理を引き続き行い、安定したCS値が付与された化学強化ガラスを製造することができる。

[0017] 本発明に係る化学強化ガラスの製造方法は、例えば図1に示したような化学強化処理装置を、例えば化学強化工程と溶融塩の再生、再利用工程を含む以下の態様において適用することができる。

<態様A：バッチ再生プロセス>

工程1：溶融塩の調製

工程2：ガラスの化学強化

工程3：溶融塩劣化の判断

工程4：強化槽からの溶融塩の抜き出し（強化槽中溶融塩の一部を再生槽に抜きだし）

工程4'：再生槽の温度を所定温度に調整

工程5：溶融塩再生工程（リン酸カリウムを添加、攪拌、静置）

工程6：再生溶融塩の抜き出し

工程7：Na含有析出物の除去

工程7'：Na除去した再生溶融塩を強化温度に予備加熱

工程8：Na除去した再生溶融塩を強化槽に戻す

工程9：強化槽中Na濃度の確認

工程10：上記工程2～工程9を繰り返す化学強化プロセス

[0018] <態様B：連続再生プロセス>

工程 1：溶融塩の調製

工程 2：ガラスの化学強化

工程 4：強化槽からの溶融塩の抜き出し（強化槽中溶融塩の一部を再生槽に抜きだし）

工程 4'：再生槽の温度を所定温度に調整

工程 5：溶融塩再生工程（リン酸カリウムを添加、攪拌、静置）

工程 6：再生溶融塩の抜き出し

工程 7：Na 含有析出物の除去

工程 7'：Na 除去した再生溶融塩を強化温度に予備加熱

工程 8：Na 除去した再生溶融塩を強化槽に戻す

工程 10：上記工程 2～工程 8 を繰り返す化学強化プロセス

[0019] 態様Aのバッチ再生プロセスでは、化学強化槽から断続的に溶融塩の一部を抜き出して再生槽で再生処理をした後、当該再生処理後の溶融塩を化学強化槽に戻すといった、溶融塩の循環プロセスを経る。

態様Bの連続再生プロセスでは、化学強化槽から連続的に溶融塩の一部を抜き出して再生槽で再生処理をした後、当該再生処理後の溶融塩を化学強化槽に戻すといった、溶融塩の循環プロセスを経る。

すなわち、態様Aと態様Bとでは再生処理に供する溶融塩を化学強化槽から抜き出す作業を断続的に行うか、連続的に行うかという点で異なり、態様Bには溶融塩劣化の判断をする工程 3 と、強化槽中の Na 濃度を確認する工程 9 が含まれない。

[0020] 以下、各工程について図 1 を用いて説明する。

（工程 1）

工程 1 では、無機カリウム塩を調製槽 3 に投入し、当該無機カリウム塩の融点以上の温度に加熱溶融して貯留することで、溶融塩の調製を行う。これを化学強化槽（強化槽、第 1 槽）1 へ投入する。

[0021] 無機カリウム塩は化学強化を行うガラスの歪点（通常 500～600℃）

以下で溶融状態になるものが好ましく、本発明においては硝酸カリウム（融点 330℃）を含有する。さらに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となり、さらに化学強化処理を施す場合に一般的な温度領域において取り扱いが容易である点から好ましい。ここで主成分とは、溶融塩中、50質量%以上であることを意味する。

[0022] 溶融塩として硝酸カリウム以外に他の無機カリウム塩を含んでいてもよく、例えば、硫酸カリウム、塩化カリウム等のアルカリ硫酸塩や、アルカリ塩化塩、炭酸カリウム等から選ばれる一種以上との組み合わせが挙げられる。

中でも、硝酸カリウムと炭酸カリウムの混合溶融塩は、硝酸カリウムのみからなる溶融塩と比べて、Na濃度上昇によるイオン交換能力の低下率が低くなり、溶融塩の寿命が長くなることから、再生頻度の低下等によるコストの低減の点で好ましい。

炭酸カリウムの添加量は、化学強化槽1及び再生槽（沈降槽、第2槽）2の設定温度における飽和溶解度以下である必要があり、硝酸カリウムに対して15質量%以下が好ましい。なお、15質量%とは、470℃における硝酸カリウムに対する炭酸カリウムの飽和溶解量に相当する。

[0023] 調製槽3において無機カリウム塩の溶融を行う。硝酸カリウムの融点は330℃、沸点は500℃なので、その温度範囲内で行うことが好ましい。特に溶融温度を350℃以上500℃以下とすることが、ガラスに付与できるCS値と応力深さ(DOL)のバランスおよび強化時間の点から、より好ましい。

[0024] 溶融塩を構成する無機カリウム塩が2種以上ある場合には、溶融時に攪拌翼などにより全体が均一になるように混合する。この場合、硝酸カリウムとその他の無機カリウム塩の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。

混合のために攪拌する場合の攪拌時間は特に制限されないが、1分～10時間が好ましく、10分～2時間がより好ましい。

添加する無機カリウム塩が硝酸カリウムに対する飽和溶解度を超えた場合

には $K_2CO_3$ や $K_3PO_4$ 、 $NaKCO_3$ 、 $NaK_2PO_4$ 等が析出することが考えられるが、その場合には析出物が沈殿するまで静置し、または固液分離の操作をし、液体のみ化学強化槽1へ移液する。

[0025] 無機カリウム塩を溶融する調製槽3には、金属、石英、セラミックスなどの材料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好ましく、耐食性の観点からステンレススチール（SUS）材質が好ましい。

[0026] （工程2）

工程2では、ガラスの化学強化処理を行う。工程1で調製した溶融塩を調製槽3から移送し、硝酸カリウムを含有する溶融塩を備える化学強化槽1を第1槽とする。化学強化槽1内の溶融塩の温度は化学強化を行う温度に調整する。被強化ガラスとしては、Naを含むガラスを予熱する。

ガラスについては後に詳述するが、当該予熱をしたNaを含有するガラスを化学強化槽1内の溶融塩中に所定時間浸漬したのち、ガラスを溶融塩中から引き上げ、放冷することで化学強化処理（ガラスの表面への圧縮応力層の形成）がなされる。なお、ガラスには化学強化処理をする前に、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。

[0027] 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、当該金属イオンよりもイオン半径の大きな溶融塩中のイオンとイオン交換することで行われる。当該イオン交換によってガラス表面の組成が変化し、ガラス表面層に圧縮応力が発生して、ガラスを強化することができる。

[0028] ガラスの予熱温度は、化学強化処理を行う温度（塩浴の温度）に依存するが、一般に100℃以上であることが好ましい。

[0029] ガラスの化学強化処理温度は、被強化ガラスの歪点（通常500～600℃）以下が好ましく、より高い圧縮応力深さ（Depth of Layer : DOL）を得るためには350℃以上が好ましい。

[0030] 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～10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。

[0031] 化学強化処理を行う化学強化槽 1 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好ましく、耐食性の観点からステンレススチール（S U S）材質が好ましい。

[0032] （工程 3）

工程 2 でガラスの化学強化処理をし続けると、ガラス処理面積に応じて所望のイオン交換量が得られなくなり、ガラスに付与される C S 値が低下する。そこで、工程 3 では溶融塩の劣化具合の判断を行う。

化学処理を続けて行うにつれて、溶融塩中にガラスから N a イオンが溶け出し、処理したガラスの面積が大きくなるほど溶融塩中の N a イオン濃度が高くなり、K イオンと N a イオンのイオン交換能力が低下する。イオン交換能力の低下によりイオン交換量が低下し、ガラスに付与する C S 値の低下につながる。

そこで、溶融塩中の N a イオン濃度または化学強化後のガラスの C S 値を測定することによって溶融塩の劣化状態を調べ、溶融塩の継続使用が可能であるか、または、後述する工程 4 以降の溶融塩の再生処理が必要か否かを判断する。

溶融塩中の N a 濃度は I C P 発光分析法や原子吸光分析法によって測定でき、化学強化処理後のガラスの C S 値は表面応力計（折原製作所 F S M-6 0 0 0 L E）などによって測定することができる。

[0033] 本発明では、ガラスの品種によって要求される、C S の管理値、もしくは C S の管理値に対応する溶融塩中の N a 濃度を都度定義し、これを下回った場合に、次の工程 4 により溶融塩の再生処理を行う。

ただし、態様 B で表される「連続再生プロセス」を用いてガラスの化学強化処理および溶融塩の再生処理を行う場合、溶融塩中の N a イオン濃度に関わらず、連続的に溶融塩の再生を行うため本工程 3 を行う必要はない。

[0034] （工程 4）

工程 4 では、ガラスの化学強化処理に供した溶融塩の再生処理を行うため

に、溶融塩の一部を第1槽（化学強化槽1）から第2槽（再生槽（沈降槽）2）へ溶融塩移送手段4により移送する。溶融塩の送液にはポンプ、圧送、汲みだし、サイフォン等、公知の手法を用いることができる。

溶融塩の移送先である再生槽2の大きさは、化学強化槽1の大きさと制御したいNaイオン濃度範囲によって決めればよく、特に限定されない。中でも、強化槽1での連続強化処理や設備コストの観点から、再生槽2の大きさは化学強化槽1の容積の $1/2$ 以下が好ましい。

[0035] 再生槽2の大きさを決定するにあたり、制御したいNaイオン濃度範囲をもとに決める場合について以下に一例を示す。

化学強化槽1のNaイオン濃度を $1800 \sim 2000 \text{ ppm}$ の範囲で濃度管理をする場合、強化槽1中のNaイオン濃度が $2000 \text{ ppm}$ 、Naイオン濃度の管理範囲が $200 \text{ ppm}$ である。したがって、この場合の再生槽2の大きさは $200/2000 = 1/10$ となり、化学強化槽1の $1/10$ の大きさが求められる。

[0036] 態様Aで表すバッチ再生プロセスである場合、溶融塩を再生する頻度は、強化槽1内のNaイオン濃度制御範囲によって任意に決めることができる。

また、再生槽2は移液された溶融塩が固化しないように、予め $330^\circ\text{C}$ 以上に予熱しておくことが好ましい。

[0037] 溶融塩の再生処理を行う再生槽2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好ましく、耐食性の観点からステンレススチール（SUS）材質が好ましい。

[0038] （工程4'）

再生槽2の温度は、移液された溶融塩のNaイオン濃度をどこまで低下させるかによって任意に選択することができる。再生温度が低いほど、工程5で添加するリン酸カリウムの量を少なくしてもNaイオン濃度を低下させることができるようになり、Na除去効率は高くなる。これは温度が低いほどNa塩の飽和溶解度が低くなり、析出量が増えることに起因する。

Na除去効率の向上は、当該リン酸カリウムの添加量の少量化につながる

ので、コスト削減効果が得られる。

再生温度  $T_2$  は  $350 \sim 500^\circ\text{C}$  の範囲であることが好ましく、溶解度の温度依存性の観点から、 $T_2$  は化学強化温度  $T_1$  に対して、不等式  $T_1 \geq T_2$  となるようにすることが好ましい。また、 $T_1$  と  $T_2$  との温度差は  $0 \sim 150^\circ\text{C}$  であることが Na 含有析出物の溶解度の温度依存性の点から好ましい。

以上より、工程 4' では、再生槽 2 の温度  $T_2$  を、上記要件を満たすように調整する。

[0039] (工程 5)

工程 5 では、溶融塩の再生処理を行う。

再生槽 2 へ移送された溶融塩にリン酸カリウムを添加することで、当該溶融塩が再び所望の CS 値を付与できるように再生することができる。溶融塩の再生処理工程では、化学強化処理により増加した溶融塩中の Na イオンとリン酸カリウムの K イオンをイオン交換することにより、Na を析出、固化分離すれば、その上清を再生された溶融塩(再生溶融塩)として再利用することができる。

[0040] 再生槽 2 の温度  $T_2$  は、工程 4' で述べたように、移液された溶融塩の Na イオン濃度をどこまで低下させるかによって任意に選択することができる。再生温度が低いほど、添加するリン酸カリウムの量を少なくしても Na イオン濃度を低下させることができる。これは温度が低いほど Na 塩の飽和溶解度が低くなり、析出量が増えることに起因する。

Na 除去効率の向上は、当該リン酸カリウムの添加量の少量化につながるもので、コスト削減効果が得られる。

再生温度  $T_2$  は  $350 \sim 500^\circ\text{C}$  の範囲であることが好ましく、溶解度の温度依存性の観点から、 $T_2$  は化学強化温度  $T_1$  に対して、 $T_1 \geq T_2$  とすることが好ましい。

[0041] 溶融塩へ添加するリン酸カリウムとしては、オルトリン酸カリウム ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ )、ピロリン酸カリウム ( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、メタリン酸カリウム ( $(\text{KPO}_3)_n$ ) が挙げられ、これらはいかなる組み合わせで併用してもよい。中でもオ

ルトリン酸カリウムが、溶融中のNa除去効率の点から好ましい。

リン酸カリウムの添加量は、再生処理の温度、移送された溶融塩中のNaイオン濃度及び再生する溶融塩の液量を総合勘案して決定される。例えば、再生温度470℃、液相回収率を50%とするときのオルトリン酸カリウムの添加量の上限は22質量%以下が好ましい。

[0042] 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、水和物でも脱水処理を行ったものでもよい。また、溶融塩に添加するオルトリン酸カリウムの含有量は溶融塩に対して0.1質量%～25質量%が好ましい。かかる範囲であれば液回収率を所望の割合以上にするという観点で好ましい。

[0043] 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、ピロリン酸カリウムは、水和物でも脱水処理を行ったものでもよい。また、溶融塩に添加するピロリン酸カリウムの含有量は溶融塩に対して0.1質量%～25質量%が好ましい。かかる範囲であれば液回収率を所望の割合以上にするという観点で好ましい。

[0044] リン酸カリウムとしてメタリン酸カリウムを添加する場合、メタリン酸カリウムは、水和物でも脱水処理を行ったものでもよい。また、溶融塩に添加するメタリン酸カリウムの含有量は溶融塩に対して0.1質量%～25質量%が好ましい。かかる範囲であれば液回収率を所望の割合以上にするという観点で好ましい。

[0045] リン酸カリウムを溶融塩に添加した後、析出するNa含有化合物（以下「Na含有析出物」とも記載する。）と液相（再生溶融塩）とを分離する。例えば、再生槽2内の溶融塩を一定時間攪拌した後に静置することで、液相と析出物を含む沈降物とに分離することができる。

沈降物には $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{NaPO}_4$ 、 $\text{KNaCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等が含まれる。また液相には $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 等が含まれる。

[0046] リン酸カリウム添加後の攪拌条件は溶融塩とリン酸カリウムとが不足なく混合されればよく、特に限定されない。また、攪拌後の静置条件についても

特に限定されず、Na含有析出物が完全に沈降するまで静置すればよい。当該析出物が完全に沈降するまでに要する時間は析出物の粒径によって決まり、粒径が小さいほど長時間が必要となるが、30分～10時間が好ましい。

ただし、フィルターや遠心分離などの固液分離装置を伴っている場合には、当該静置工程は不要である。

[0047] (工程6)

工程6では、工程5でNa含有析出物を分離した後の再生溶融塩（上澄液、上清）を抜き出す。当該抜き出す方法は任意に選択することができるが、例えば圧送、ポンプによる汲みだし等が挙げられる。

[0048] (工程7)

工程7では、工程5で再生槽2の下方に沈殿したNa含有析出物を系外に除去する。除去する方法は任意に選択することができるが、例えば圧送、ポンプによる汲みだし等が挙げられる。

なお工程6及び工程7は、どちらの工程を先に行ってもよい。

[0049] (工程7')

工程7'はNaを除去（再生処理）した再生溶融塩を、強化温度まで予備加熱する工程である。

工程4で強化槽1から抜き出した溶融塩に比べて、再生処理を終えて工程6で抜き出した再生溶融塩は、再生処理において生じた沈殿を工程7で除去した分減少する。

そこで再生処理を終えた溶融塩（再生溶融塩）を強化槽1へ戻す際に、工程4で抜き出した溶融塩の量と同量となるように、化学強化処理に供していない新品の溶融塩を追加する。追加する溶融塩組成は工程1で強化槽1へ投入した組成と同じものを使用する。

Na除去後の再生溶融塩を強化槽1へ移送する前に、強化槽1と同じ温度まで予備加熱を行う。この加熱により、化学強化処理におけるスループットを下げることなく強化槽1へ再生溶融塩を導入することができる。

[0050] (工程8)

工程 8 では、工程 7 で予備加熱した再生溶融塩を化学強化槽 1 へ戻すが、その移送手段は、特に制限されない。具体例としては、ポンプ移送、サイフォンを用いた圧送などが挙げられる。

[0051] (工程 9)

態様 A で表すバッチ再生プロセスの場合、工程 9 では、工程 8 で再生溶融塩を化学強化槽 1 に戻した後に化学強化槽 1 中の Na イオン濃度を測定する。Na イオン濃度が所望の値まで低下していない（化学強化処理により所望の CS 値が得られない）場合には、再び工程 4 ～工程 8 を繰り返す。

Na イオン濃度は工程 3 と同様に、ICP 発光分析法や原子吸光分析法により測定することができ、CS 値は表面応力計（折原製作所 F S M - 6 0 0 0 L E）などにより測定することができる。

態様 B で表される「連続再生プロセス」を用いてガラスの化学強化処理および溶融塩の再生処理を行う場合には、本工程 9 を行う必要はない。

[0052] (工程 10)

態様 A のバッチ再生プロセスの場合、工程 9 で化学強化槽 1 中の Na イオン濃度が所望の値まで低下したことを確認できたら、工程 10 として、工程 2 のガラスの化学強化処理工程に戻り、工程 9 までの処理を繰り返し行う。

態様 B の連続再生プロセスの場合、態様 A とは異なり、強化槽 1 中の Na イオン濃度に関わらず、ガラスの化学強化処理を行いながら、強化槽 1 からの溶融塩の抜き出し、再生槽 2 への移送、溶融塩の再生処理、再生溶融塩の強化槽 1 への移送、という一連の工程を行う。したがって、態様 B における工程 10 では、工程 8 で再生溶融塩を強化槽 1 に戻したら工程 2 のガラスの化学強化処理工程から工程 8 までの処理を繰返し行う。

[0053] 以上、工程 1 から工程 10 までを行うことにより、硝酸カリウムを含む溶融塩について、所望の CS 値を連続して（安定して）得られるように溶融塩を処理しながら化学強化ガラスを製造することができる。

本発明では、化学強化処理を行う槽（強化槽 1）と、溶融塩の再生処理を行う槽（再生槽 2）とを分けて各々の処理を行うことにより、溶融塩の再生

のために強化処理を中断する必要がなく、ガラスの化学強化処理を連続的に行うことができるので、スループットの向上が実現できる。

また、熔融塩を連続的または断続的に循環させて再生、再利用するため、発生する廃棄物量が低減する。同様の理由で新規に投入が必要となる熔融塩原料の量も少なくて済むことから、熔融塩コストの低減も可能となる。

[0054] <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けばよく、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、ソーダ石灰ガラス、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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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、 $\text{SiO}_2$ を50～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を2～25%、 $\text{Li}_2\text{O}$ を0～10%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を0～18%、 $\text{K}_2\text{O}$ を0～10%、 $\text{MgO}$ を0～15%、 $\text{CaO}$ を0～5%および $\text{ZrO}_2$ を0～5%を含むガラス
- (ii) モル%で表示した組成が、 $\text{SiO}_2$ を50～74%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を1～

10%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を6～14%、 $\text{K}_2\text{O}$ を3～11%、 $\text{MgO}$ を2～15%、 $\text{CaO}$ を0～6%および $\text{ZrO}_2$ を0～5%含有し、 $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量の合計が75%以下、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ の含有量の合計が12～25%、 $\text{MgO}$ および $\text{CaO}$ 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、 $\text{SiO}_2$ を68～80%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を4～10%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を5～15%、 $\text{K}_2\text{O}$ を0～1%、 $\text{MgO}$ を4～15%および $\text{ZrO}_2$ を0～1%含有するガラス

(iv) モル%で表示した組成が、 $\text{SiO}_2$ を67～75%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を0～4%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を7～15%、 $\text{K}_2\text{O}$ を1～9%、 $\text{MgO}$ を6～14%および $\text{ZrO}_2$ を0～1.5%含有し、 $\text{SiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量の合計が71～75%、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ の含有量の合計が12～20%であり、 $\text{CaO}$ を含有する場合その含有量が1%未満であるガラス

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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

[0063] 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。

## [0064] (ガラス組成)

化学強化するガラスには、アルミノシリケートガラスを用いた。ガラスの組成は以下の通りである。

アルミノシリケートガラス (モル%) :  $\text{SiO}_2$  64.4%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  8.0%、 $\text{Na}_2\text{O}_3$  12.5%、 $\text{K}_2\text{O}$  4.0%、 $\text{MgO}$  10.5%、 $\text{CaO}$  0.1%、 $\text{SrO}$  0.1%、 $\text{BaO}$  0.1%、 $\text{ZrO}_2$  2.5%

## [0065] (ガラスの評価 (溶融塩劣化の判断))

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。

## [0066] (Na イオン濃度の測定)

化学強化槽内の Na イオン濃度は原子吸光光度計 (日立ハイテック Z-2310) により、回収した溶融塩を硝酸水溶液に溶かし、イオン干渉を抑制するために塩化セシウムを加えて測定し、検量線法によって定量した。

## [0067] (廃棄物量の決定)

溶融塩の再生処理の後、再生溶融塩を強化槽へ移送するために回収できなかった溶融塩及び析出物を廃棄物と定義し、当該廃棄物の総量を廃棄物量と定義する。実施例 1-1~1-6 及び比較例 2-1~2-5 について、廃棄物量の測定を行った。廃棄物量は再生溶融塩液を回収した後の再生容器重量と再生容器空重量との差分を計算することにより求めた。

また、実施例 1-2~1-6 及び比較例 2-2~2-5 における廃棄物量とは、当該実施例または比較例の前工程までに排出された廃棄物量も含み、それらの累計量を廃棄物量として表す。

また、実施例 2-1~2-6 において廃棄物低減率とは強化槽から抜き出した溶融塩を再生/再利用した場合の廃棄物量を W1、強化槽から抜き出した溶融塩を全量廃棄したときの廃棄物量を W2 とすると、 $(W2 - W1) /$

W2×100により求めた。

[0068] 実施例 1 :

[実施例 1 - 1]

(溶融塩の調製と化学強化処理)

SUS製の調製槽兼強化槽に硝酸カリウム2816g、炭酸カリウム162g、硝酸ナトリウム22gを加え、マントルヒーターで430℃まで加熱して劣化溶融塩を調製した。ここで劣化とは、溶融塩中のKの一部がNaに置換され、化学強化処置で得られるCS値が低くなる状態を表す。当該溶融塩中のNaイオン濃度は2037ppmであった。

次いで、総表面積0.14m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、調製した溶融塩(430℃)に8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、60℃で2時間乾燥した。化学強化処理後の当該ガラスの表面圧縮応力(CS値)及び圧縮応力層深さ(DOL)を各々測定したところ、CS値は810MPa、DOLは57μmであった。

また、化学強化処理後の溶融塩中のNa濃度は2037ppmから2126ppmに上昇した。

[0069] (溶融塩の抜き出しと再生工程)

前記化学強化処理を行った強化槽から溶融塩を301g(全体の10質量%)抜き出してSUS製の再生槽に移液した。再生槽の温度を380℃に調整し、オルトリン酸カリウム3水和物(K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>O)7.3g(再生処理を行う溶融塩に対してK<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を2.0質量%)を加え、攪拌モーター、4枚プロペラ翼を用いて2時間攪拌し、その後2時間以上静置して析出物を沈殿させ、溶融塩の再生処理を行った。

その後再生槽から液相を263g(再生槽液相回収率87%)回収し、430℃に予熱した後に再生液として強化槽へ再び移液した。

また、強化槽から再生槽へ抜き出した量と当該再生液として再利用、分析用にサンプリングした量の差分は新たな溶融塩(炭酸カリウムを4mol%)

含有する硝酸カリウム) 硝酸カリウム 56 g、炭酸カリウム 3 g を強化槽に添加して補充し、強化槽内の溶融塩の量を一定に保った。

再生液移送後の強化槽中の Na 濃度は、再生工程を経ることによって 2126 ppm から 1970 ppm へと減少した。なお、再生処理時の廃棄物量は 38 g であり、溶融塩 1 kg あたりの廃棄物量に換算すると、0.013 kg であった。

[0070] [実施例 1-2]

総表面積 0.14 m<sup>2</sup> のアルミノシリケートガラスを 100℃ に予熱し、実施例 1-1 を終えた後の溶融塩に 8 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 値、DOL はそれぞれ 812 MPa、57 μm であり、実施例 1-1 と同等の CS 値、DOL が得られた。

また、化学強化処理後の溶融塩中の Na 濃度は 1970 ppm から 2206 ppm に上昇した。

溶融塩の抜き出しと再生工程は、強化槽から抜き出す溶融塩の量を 328 g (全体の 11 質量%)、添加する K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>・3H<sub>2</sub>O の量を 8.5 g (再生処理を行う溶融塩に対して K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を 2.0 質量%) とする以外は実施例 1-1 と同様の条件で行った。

強化槽への移液については、移送する再生液を 245 g (再生槽液相回収率 75%) とする以外は実施例 1-1 と同様の条件で強化槽内に再び移液した。その後、硝酸カリウム 89 g、炭酸カリウム 5 g を強化槽に添加して補充し、強化槽内の溶融塩の量を一定に保った。

再生液移送後の強化槽中の Na 濃度は、再生工程を経ることによって 2206 ppm から 1998 ppm へと減少した。なお、再生処理時の廃棄物量は (39 g + 83 g) = 122 g であり、溶融塩 1 kg あたりの廃棄物量に換算すると、0.041 kg であった。

[0071] [実施例 1-3]

総表面積 0.14 m<sup>2</sup> のアルミノシリケートガラスを 100℃ に予熱し、実

施例 1 - 2 を終えた後の溶融塩に 8 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 値、DOL はそれぞれ 813 MPa、57 μm であり、実施例 1 - 1 と同等の CS 値、DOL が得られた。

また、化学強化処理後の溶融塩中の Na 濃度は 1998 ppm から 2146 ppm に上昇した。

溶融塩の抜き出しと再生工程は、強化槽から抜き出す溶融塩の量を 320 g（全体の 11 質量%）、添加する  $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$  の量を 8.2 g（再生処理を行う溶融塩に対して  $K_3PO_4$  を 2.0 質量%）とする以外は実施例 1 - 1 と同様の条件で行った。

強化槽への移液については、移送する再生液を 290 g（再生槽液相回収率 91%）とする以外は実施例 1 - 1 と同様の条件で強化槽内に再び移液した。その後、硝酸カリウム 61 g、炭酸カリウム 3 g を強化槽に添加して補充し、強化槽内の溶融塩の量を一定に保った。

再生液移送後の強化槽中の Na 濃度は、再生工程を経ることによって 2146 ppm から 1966 ppm へと減少した。なお、再生処理時の廃棄物量は  $(122\text{ g} + 30\text{ g}) = 152\text{ g}$  であり、溶融塩 1 kg あたりの廃棄物量に換算すると、0.050 kg であった。

#### [0072] [実施例 1 - 4]

総表面積 0.14 m<sup>2</sup> のアルミノシリケートガラスを 100℃に予熱し、実施例 1 - 3 を終えた後の溶融塩に 8 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 値、DOL はそれぞれ 811 MPa、56 μm であり、実施例 1 - 1 と同等の CS 値、DOL が得られた。

また、化学強化処理後の溶融塩中の Na 濃度は 1966 ppm から 2123 ppm に上昇した。

溶融塩の抜き出しと再生工程は、強化槽から抜き出す溶融塩の量を 315 g（全体の 11 質量%）、添加する  $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$  の量を 8.1 g（再生

処理を行う溶融塩に対して $K_3PO_4$ を2.0質量%)とする以外は実施例1-1と同様の条件で行った。

強化槽への移液については、移送する再生液を287g(再生槽液相回収率91%)とする以外は実施例1-1と同様の条件で強化槽内に再び移液した。その後、硝酸カリウム57g、炭酸カリウム3gを強化槽に添加して補充し、強化槽内の溶融塩の量を一定に保った。

再生液移送後の強化槽中のNa濃度は、再生工程を経ることによって2123ppmから1978ppmへと減少した。なお、再生処理時の廃棄物量は $(152g + 28g) = 180g$ であり、溶融塩1kgあたりの廃棄物量に換算すると、0.06kgであった。

[0073] [実施例1-5]

総表面積0.14m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、実施例1-4を終えた後の溶融塩に8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値、DOLはそれぞれ808MPa、56μmであり、実施例1-1と同等のCS値、DOLが得られた。

また、化学強化処理後の溶融塩中のNa濃度は1978ppmから2158ppmに上昇した。

溶融塩の抜き出しと再生工程は、強化槽から抜き出す溶融塩の量を311g(全体の10質量%)、添加する $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$ の量を8.0g(再生処理を行う溶融塩に対して $K_3PO_4$ を2.0質量%)とする以外は実施例1-1と同様の条件で行った。

強化槽への移液については、移送する再生液を282g(再生槽液相回収率91%)とする以外は実施例1-1と同様の条件で強化槽内に再び移液した。その後、硝酸カリウム48g、炭酸カリウム3gを強化槽に添加して補充し、強化槽内の溶融塩の量を一定に保った。

再生液移送後の強化槽中のNa濃度は、再生工程を経ることによって2158ppmから1989ppmへと減少した。なお、再生処理時の廃棄物量

は  $(180\text{ g} + 28\text{ g}) = 208\text{ g}$  であり、溶融塩  $1\text{ kg}$  あたりの廃棄物量に換算すると、 $0.07\text{ kg}$  であった。

[0074] [実施例 1-6]

総表面積  $0.14\text{ m}^2$  のアルミノシリケートガラスを  $100^\circ\text{C}$  に予熱し、実施例 1-5 を終えた後の溶融塩に 8 時間浸漬して化学強化処理を行った。その後ガラスを  $100^\circ\text{C}$  のイオン交換水で洗浄し、 $60^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥した。化学強化処理後の当該ガラスの CS 値、DOL はそれぞれ  $814\text{ MPa}$ 、 $55\text{ }\mu\text{m}$  であり、実施例 1-1 と同等の CS 値、DOL が得られた。

また、化学強化処理後の溶融塩中の Na 濃度は  $1989\text{ ppm}$  から  $2151\text{ ppm}$  に上昇した。

溶融塩の抜き出しと再生工程は、強化槽から抜き出す溶融塩の量を  $312\text{ g}$  (全体の  $11\text{ 質量}\%$ )、添加する  $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  の量を  $8.2\text{ g}$  (再生処理を行う溶融塩に対して  $\text{K}_3\text{PO}_4$  を  $2.0\text{ 質量}\%$ ) とする以外は実施例 1-1 と同様の条件で行った。

強化槽への移液については、移送する再生液を  $284\text{ g}$  (再生槽液相回収率  $91\%$ ) とする以外は実施例 1-1 と同様の条件で強化槽内に再び移液した。その後、硝酸カリウム  $43\text{ g}$ 、炭酸カリウム  $2\text{ g}$  を強化槽に添加して補充し、強化槽内の溶融塩の量を一定に保った。

再生液移送後の強化槽中の Na 濃度は、再生工程を経ることによって  $2151\text{ ppm}$  から  $1961\text{ ppm}$  へと減少した。なお、再生処理時の廃棄物量は  $(208\text{ g} + 28\text{ g}) = 236\text{ g}$  であり、溶融塩  $1\text{ kg}$  あたりの廃棄物量に換算すると、 $0.08\text{ kg}$  であった。

[0075] 比較例 1 :

[比較例 1-1]

総表面積  $0.14\text{ m}^2$  のアルミノシリケートガラスを  $100^\circ\text{C}$  に予熱し、実施例 1-1 における化学強化処理を終え、再生処理をしていない状態の溶融塩 (Na 濃度  $2126\text{ ppm}$ ) に 8 時間浸漬して化学強化処理を行った。その後ガラスを  $100^\circ\text{C}$  のイオン交換水で洗浄し、 $60^\circ\text{C}$  で 2 時間乾燥した。

また、化学強化処理後の溶融塩中のNa濃度は2123ppmから2354ppmに上昇した。

[0076] [比較例1-2]

総表面積0.14m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、比較例1-1を終えた後の溶融塩に8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値、DOLはそれぞれ797MPa、62μmであった。

また、化学強化処理後の溶融塩中のNa濃度は2354ppmから2497ppmに上昇した。

[0077] [比較例1-3]

総表面積0.14m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、比較例1-2を終えた後の溶融塩に8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。

また、化学強化処理後の溶融塩中のNa濃度は2497ppmから2661ppmに上昇した。

[0078] [比較例1-4]

総表面積0.14m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、比較例1-3を終えた後の溶融塩に8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。

また、化学強化処理後の溶融塩中のNa濃度は2661ppmから2842ppmに上昇した。

[0079] [比較例1-5]

総表面積0.14m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、比較例1-4を終えた後の溶融塩に8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値、DOLはそれぞれ789MPa、61μmであった。

また、化学強化処理後の溶融塩中のNa濃度は2842 ppmから2999 ppmに上昇した。

[0080] 比較例2：

[比較例2-1]

化学強化処理後に強化槽から溶融塩を301 g抜き出し、再生処理を経ずに当該溶融塩の全量(301 g)を廃棄して新たな溶融塩(炭酸カリウムを4 mol %含有する硝酸カリウム)301 gを強化槽に投入する以外は、実施例1-1と同様の条件でガラスの化学強化処理と強化槽内の溶融塩の交換をおこなった。

ここで、再生処理を行っていないため、廃棄物量とは、強化槽から抜き出した溶融塩の全量に相当するので301 gであり、溶融塩1 kgあたりの廃棄物量に換算すると、0.100 kgであった。

[0081] [比較例2-2]

総表面積0.14 m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、比較例2-1を終えた後の溶融塩に8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。

化学強化処理後に強化槽から溶融塩量を328 g抜き出してその全量を廃棄し、新たな溶融塩(炭酸カリウムを4 mol %含有する硝酸カリウム)328 gを強化槽に投入した。このときの廃棄物量は(301 g + 328 g) = 629 gであり、溶融塩1 kgあたりの廃棄物量に換算すると、0.210 kgであった。

[0082] [比較例2-3]

総表面積0.14 m<sup>2</sup>のアルミノシリケートガラスを100℃に予熱し、比較例2-2を終えた後の溶融塩に8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。

化学強化処理後に強化槽から溶融塩量を320 g抜き出してその全量を廃棄し、新たな溶融塩(炭酸カリウムを4 mol %含有する硝酸カリウム)320 gを強化槽に投入した。このときの廃棄物量は(629 g + 320 g)

= 949 g であり、溶融塩 1 k g あたりの廃棄物量に換算すると、0. 3 1 6 k g であった。

[0083] [比較例 2 - 4]

総表面積 0. 14 m<sup>2</sup> のアルミノシリケートガラスを 100℃ に予熱し、比較例 2 - 3 を終えた後の溶融塩に 8 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。

化学強化処理後に強化槽から溶融塩量を 315 g 抜き出してその全量を廃棄し、新たな溶融塩（炭酸カリウムを 4 mol % 含有する硝酸カリウム）315 g を強化槽に投入した。このときの廃棄物量は (949 g + 315 g) = 1264 g であり、溶融塩 1 k g あたりの廃棄物量に換算すると、0. 4 2 1 k g であった。

[0084] [比較例 2 - 5]

総表面積 0. 14 m<sup>2</sup> のアルミノシリケートガラスを 100℃ に予熱し、比較例 2 - 4 を終えた後の溶融塩に 8 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。

化学強化処理後に強化槽から溶融塩量を 311 g 抜き出してその全量を廃棄し、新たな溶融塩（炭酸カリウムを 4 mol % 含有する硝酸カリウム）311 g を強化槽に投入した。このときの廃棄物量は (1264 g + 311 g) = 1575 g であり、溶融塩 1 k g あたりの廃棄物量に換算すると、0. 5 2 5 k g であった。

[0085] [比較例 2 - 6]

総表面積 0. 14 m<sup>2</sup> のアルミノシリケートガラスを 100℃ に予熱し、比較例 2 - 5 を終えた後の溶融塩に 8 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。

化学強化処理後に強化槽から溶融塩量を 313 g 抜き出してその全量を廃棄し、新たな溶融塩（炭酸カリウムを 4 mol % 含有する硝酸カリウム）313 g を強化槽に投入した。このときの廃棄物量は (1575 g + 313 g) = 1888 g であり、溶融塩 1 k g あたりの廃棄物量に換算すると、0.

629kgであった。

[0086] 上記実施例1（1-1～1-6）における溶融塩中のNa濃度、再生条件、CS値、及びDOL、並びに比較例1（1-1～1-5）における溶融塩中のNa濃度、再生条件、CS値、及びDOLを表1に示す。さらに、これらの実施例1及び比較例1の、溶融塩重量あたりのガラス処理面積と強化槽のNa濃度との関係を表すグラフを図2に、溶融塩重量あたりのガラス処理面積とCS値との関係を表すグラフを図3に、それぞれ示す。

[0087] また、上記実施例1（1-1～1-6）における廃棄物量、及び、比較例2（2-1～2-6）における廃棄物量を表2に示す。また、再生処理をせずに強化槽から抜き出した溶融塩の全量を廃棄する場合（比較例2-1～2-6）に対する、再生処理を施した場合（実施例1-1～1-6）の廃棄物量の割合を廃棄物低減率（％）とし、併せて表2に示す。さらに、これらの実施例1及び比較例2の、溶融塩重量あたりのガラス処理面積と廃棄物量との関係を表すグラフを図4に、溶融塩重量あたりのガラス処理面積と廃棄物低減率との関係を表すグラフを図5に、それぞれ示す。

[0088]

[表1]

|        | 溶融塩中のNaイオン濃度<br>(質量ppm) |             |           | 再生工程               |                         | 再生槽液<br>相回收率 | CS値 | DOL<br>( $\mu$ m) |
|--------|-------------------------|-------------|-----------|--------------------|-------------------------|--------------|-----|-------------------|
|        | 化学強化<br>処理前             | 化学強化<br>処理後 | 再生処理<br>後 | 溶融塩再<br>生割合<br>(%) | リン酸カリ<br>ウム添加<br>量(質量%) |              |     |                   |
| 実施例1-1 | 2037                    | 2126        | 1970      | 10                 | 1.9                     | 87           | 810 | 57                |
| 実施例1-2 | 1970                    | 2206        | 1998      | 11                 | 2                       | 75           | 812 | 57                |
| 実施例1-3 | 1998                    | 2146        | 1966      | 11                 | 2                       | 91           | 813 | 57                |
| 実施例1-4 | 1966                    | 2123        | 1978      | 11                 | 2                       | 91           | 811 | 56                |
| 実施例1-5 | 1978                    | 2158        | 1989      | 10                 | 2                       | 91           | 808 | 56                |
| 実施例1-6 | 1989                    | 2151        | 1961      | 11                 | 2                       | 91           | 814 | 55                |
| 比較例1-1 | 2123                    | 2354        | —         | —                  | —                       | —            | —   | —                 |
| 比較例1-2 | 2354                    | 2497        | —         | —                  | —                       | —            | 797 | 62                |
| 比較例1-3 | 2497                    | 2661        | —         | —                  | —                       | —            | —   | —                 |
| 比較例1-4 | 2661                    | 2842        | —         | —                  | —                       | —            | —   | —                 |
| 比較例1-5 | 2842                    | 2999        | —         | —                  | —                       | —            | 789 | 61                |

[0089] [表2]

|         | 廃棄物量<br>(kg/kg-溶融塩) |         | 廃棄物量<br>(kg/kg-溶融塩) | 廃棄物低減率<br>(%) |
|---------|---------------------|---------|---------------------|---------------|
| 実施例 1-1 | 0.013               | 比較例 2-1 | 0.100               | 87            |
| 実施例 1-2 | 0.041               | 比較例 2-2 | 0.210               | 81            |
| 実施例 1-3 | 0.050               | 比較例 2-3 | 0.316               | 84            |
| 実施例 1-4 | 0.060               | 比較例 2-4 | 0.421               | 86            |
| 実施例 1-5 | 0.069               | 比較例 2-5 | 0.525               | 87            |
| 実施例 1-6 | 0.079               | 比較例 2-6 | 0.629               | 87            |

[0090] 表 1 より、化学強化処理を施した強化槽内の溶融塩のうち、10%程度を抜き出して再生処理を施して再び強化槽内に戻すことにより、溶融塩中の Na 濃度を化学強化処理前と同程度の値にまで減ずることができた。すなわち、当該再生処理を行うことにより、ガラスの化学強化処理において、長期に渡って安定して高い CS 値を付与することができることが分かった。

[0091] 化学強化処理に供した溶融塩の一部を抜きだし、再生処理をすることなく全量を廃棄して新しい溶融塩と交換することで、ガラスには高い CS 値を付与することができるものの、その廃棄物量は非常に多い。一方、本発明に係る再生処理工程を伴った化学強化ガラスの製造方法を採用すると、全量を廃棄する従来の方法と同程度の高い CS 値を安定して得られることに加え、表 2 より、廃棄物量が従来の 20%以下まで低減することができる。

[0092] 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 2012-205040）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

[0093] 本発明に係る化学強化ガラスの製造方法では、強化槽から溶融塩の一部を取り出して再生処理を施し、再生後の溶融塩を再利用して、ガラスの化学強化処理に供する。当該製造方法を採用することにより品質（CS 値）が安定

した化学強化ガラスを一段強化で連続的に製造することができるのみならず、スループットの向上、廃棄物量の大幅な低減、化学強化に供する溶融塩原料の減量をも実現することが可能となる。

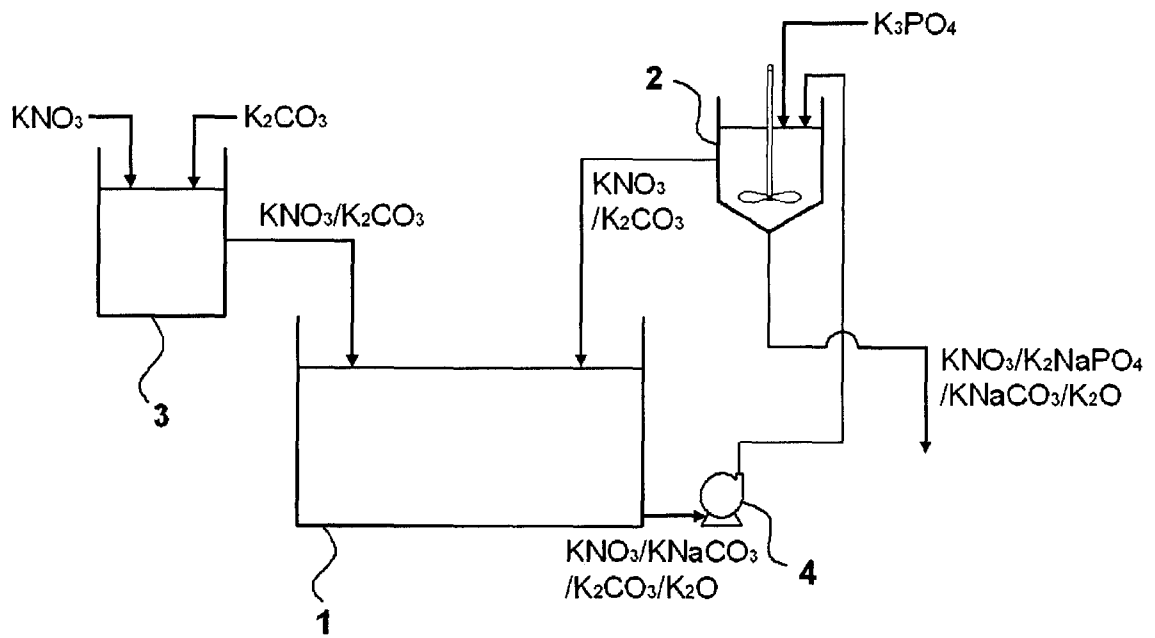
### 符号の説明

- [0094] 1 化学強化槽（強化槽、第1槽）  
2 再生槽（沈降槽、第2槽）  
3 調製槽  
4 溶融塩移送手段

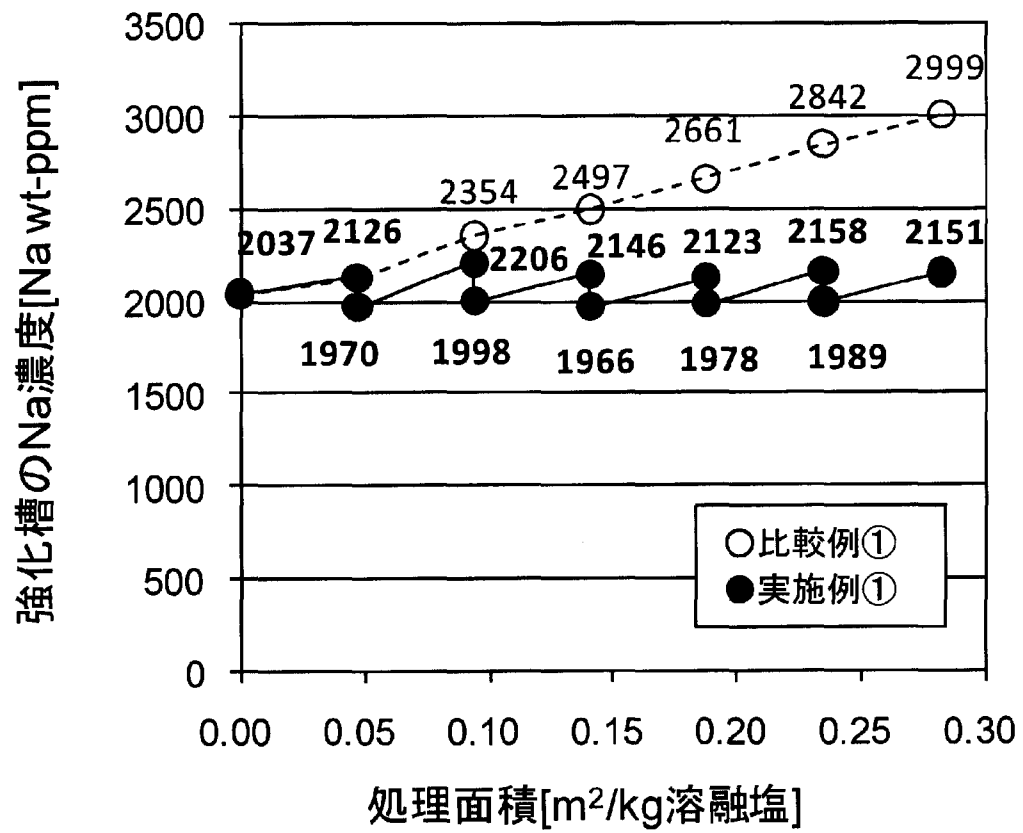
## 請求の範囲

- [請求項1]        硝酸カリウムを含有する溶融塩を備える第1槽に、ナトリウムを含有するガラスを浸漬し、前記ガラスの表面に圧縮応力層を形成する化学強化ガラスの製造方法であって、
- 前記第1槽内の溶融塩の一部を第2槽に移送する工程、
- 移送された前記第2槽内の溶融塩にリン酸カリウムを添加する工程、
- 、
- 前記リン酸カリウムの添加後の第2槽内の溶融塩中に析出したナトリウム化合物を、溶融塩から分離する工程、及び
- 前記ナトリウム化合物分離後の溶融塩を前記第1槽に移送する工程、
- 、
- を含む、化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項2]        前記第1槽内の溶融塩の温度  $T_1$  及び前記第2槽内の溶融塩の温度  $T_2$  が  $T_1 \geq T_2$  の関係を満たす、請求項1に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項3]        前記第1槽内の溶融塩が、さらに炭酸カリウムを含有する請求項1又は2に記載の化学強化ガラスの製造方法。
- [請求項4]        前記リン酸カリウムがオルトリン酸カリウムである請求項1～3のいずれか1項に記載の化学強化ガラスの製造方法。

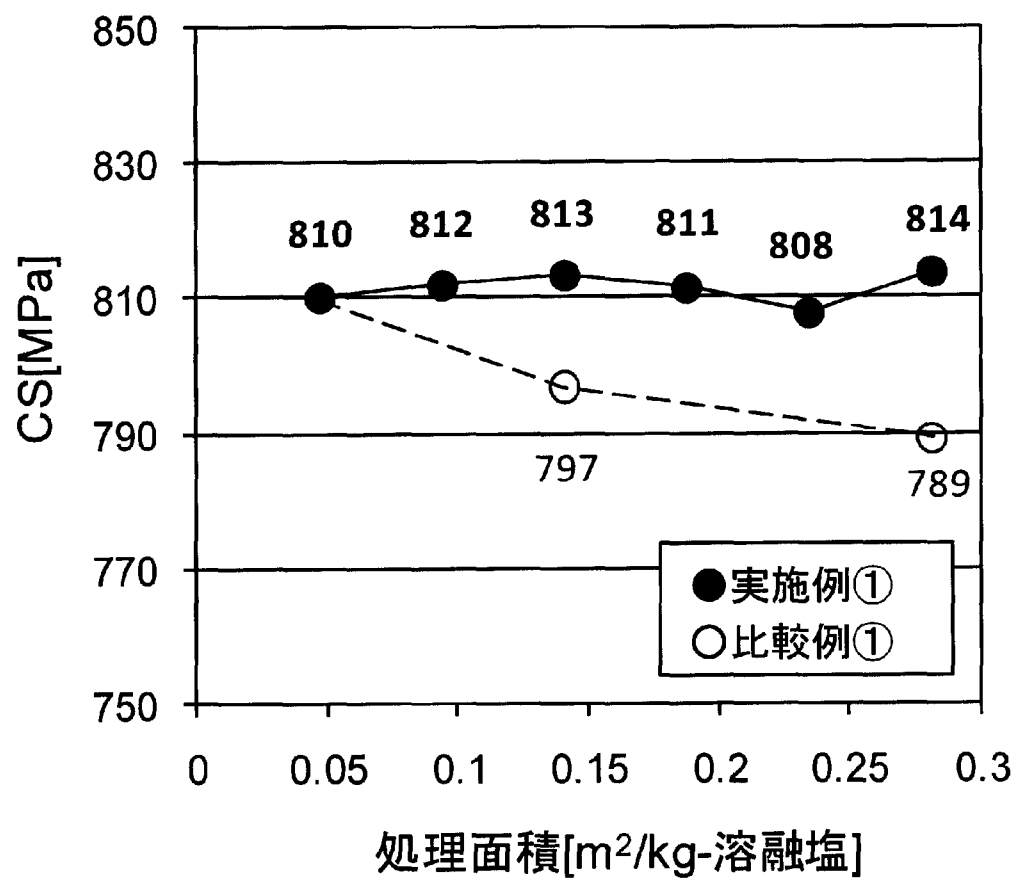
[図1]



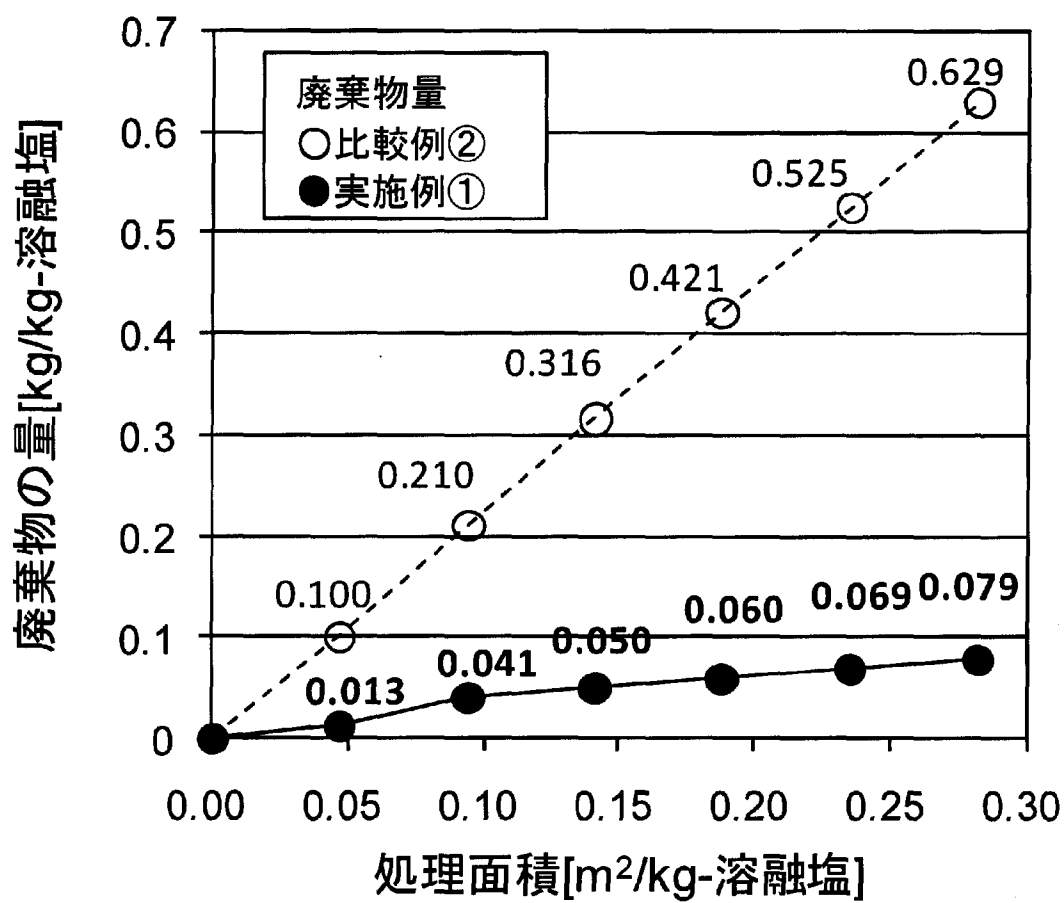
[図2]



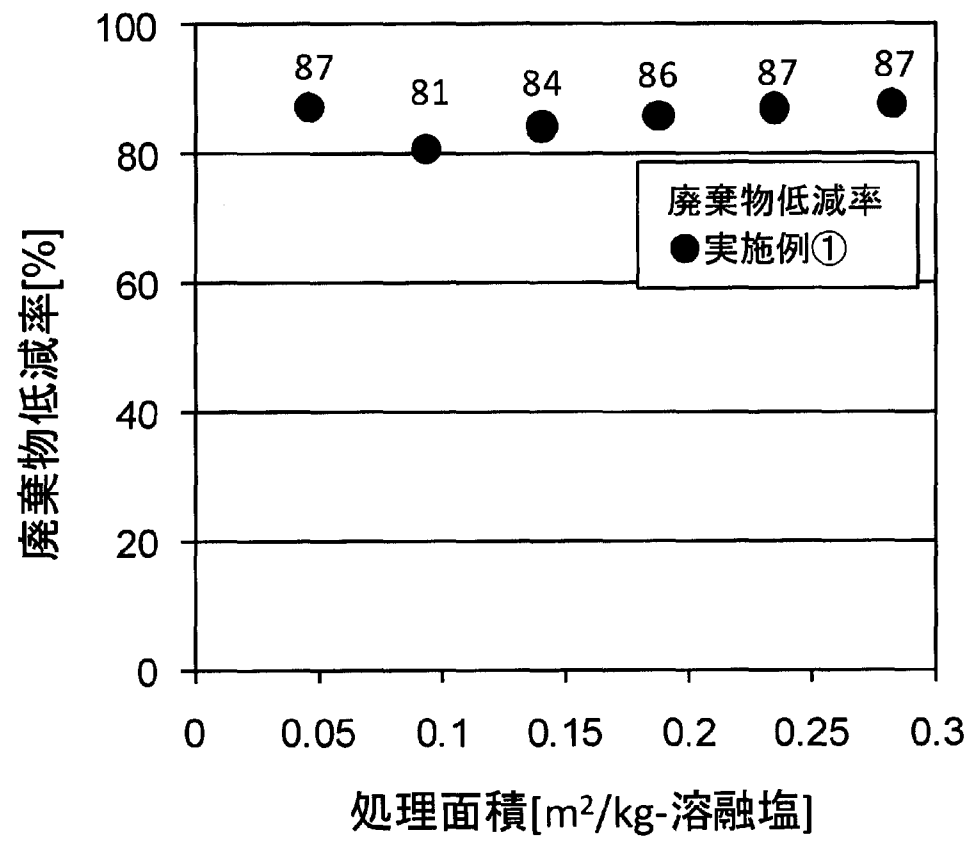
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074584

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C21/00(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

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, A      | WO 2013/035840 A1 (Hoya Corp.),<br>14 March 2013 (14.03.2013),<br>entire text<br>(Family: none)                                               | 1-4                   |
| P, A      | JP 2013-67554 A (Hoya Corp.),<br>18 April 2013 (18.04.2013),<br>entire text<br>& US 2013/0061636 A1 & CN 102992600 A                          | 1-4                   |
| A         | JP 57-170844 A (Volkseigner Betriebe<br>Wissenschaftlich Technischer B.V.),<br>21 October 1982 (21.10.1982),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-4                   |

☒ 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  
20 November, 2013 (20.11.13)

Date of mailing of the international search report  
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/074584

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 58-194761 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.),<br>12 November 1983 (12.11.1983),<br>claims<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | JP 2008-44834 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>28 February 2008 (28.02.2008),<br>claims<br>(Family: none)       | 1-4                   |

## 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

## 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

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| P, A            | WO 2013/035840 A1 (HOYA株式会社) 2013.03.14,<br>全文（ファミリーなし）                                                   | 1-4            |
| P, A            | JP 2013-67554 A (HOYA株式会社) 2013.04.18, 全文<br>& US 2013/0061636 A1 & CN 102992600 A                        | 1-4            |
| A               | JP 57-170844 A (フオルクスアイグナー・ベトリーブ・ヴィツセン<br>シヤフトリツヒー・テクニーシエル・ベトリーブ・ヴィルトシヤフ<br>ツグラス) 1982.10.21, 全文（ファミリーなし） | 1-4            |

☒ 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

2 0 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 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）

山崎 直也

4 T

3 2 3 4

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<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 58-194761 A (日本板硝子株式会社) 1983. 11. 12,<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-4            |
| A                     | JP 2008-44834 A (旭硝子株式会社) 2008. 02. 28,<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし)  | 1-4            |