



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월30일
(11) 등록번호 10-0929099
(24) 등록일자 2009년11월20일

(51) Int. Cl.
C03B 3/02 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7003340
(22) 출원일자 2003년08월05일
심사청구일자 2008년04월04일
(85) 번역문제출일자 2005년02월25일
(65) 공개번호 10-2005-0059153
(43) 공개일자 2005년06월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/024478
(87) 국제공개번호 WO 2004/020351
국제공개일자 2004년03월11일
(30) 우선권주장
10/232,257 2002년08월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020020006822 A
JP2001048573 A
JP소화63025226 A

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
(72) 발명자
머네인, 랜드, 에이.
미국, 뉴욕 14814, 빅 플랫폼, 우드랜드 드라이브 12
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

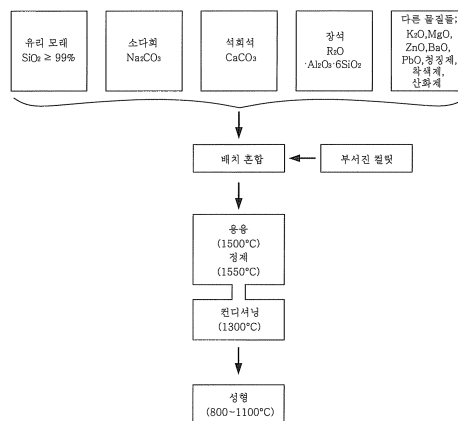
심사관 : 류제준

(54) 아웃게스된 프리트를 이용한 유리 제조 방법

(57) 요약

유리 물질의 제조 방법이 개시되는데, 아웃게싱 물질이 혼합되고, 용융되며, 아웃게스되고, 프리트로 형성되며, 그 다음 상기 프리트는 필수적으로 비-아웃게싱하는 물질과 혼합되고, 유리를 형성하기 위해 용융된다. 프리트는 이미 아웃게스된 상태이기 때문에, 최종 유리 용융 단계에서 더 적은 기체가 발생되고 따라서 포밍과 스크럼 형성이 감소된다. 그 결과, 유리 로에서의 열 전달 효율은 향상되고, 더 낮은 용융 온도가 달성된다. 본 공정은 임의의 타입의 유리 로에서 수행될 수 있으며, 고 실리카 유리 조성물에 대하여 특히 적합하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(I) (i) 유리-용융 조건하에서 아웃게스하는 물질로 필수적으로 구성된 출발 물질(집합적으로 그룹 A 물질로서 언급되는)을 혼합하고; (ii) 그룹 A 물질의 결과적 혼합물을 아웃게싱(outgassing) 온도로 가열하고 상기 물질들이 용융하고 아웃게싱하도록 하며; (iii) 용융되고 아웃게싱된 물질을 냉각하고 이로부터 프리트를 형성함으로써; 프리트를 제조하는 단계;

(II) 상기 단계 (I)에서 제조된 프리트를 다른 유리 형성 물질(집합적으로 그룹 B 물질로서 언급되는)과 혼합하는 단계; 및

(III) 유리 물질을 형성하기 위해 상기 단계 (II)의 결과적 혼합물을 유리 용융 조건하에서 용융시키는 단계;를 포함하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 (I)에서의 상기 그룹 A 물질의 용융 온도는 상기 단계 (III)에서의 유리 용융 온도보다 400-500℃ 더 낮은 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 그룹 A 물질은 붕산염, 질산염, 탄산염, 탄수화물, 황산염, 알칼리와 알칼리 토금속의 수산화물, B₂O₃, 붕산, 이들의 혼합물과 이들의 화합물로부터 선택되는 물질로 필수적으로 구성되는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 그룹 A 물질은 Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂CO₃ · xH₂O, NaOH, NaNO₃, Na₂SO₄, K₂CO₃, KHCO₃, KOH, KNO₃, K₂SO₄, Li₂CO₃, LiHCO₃, LiOH, LiNO₃, BeCO₃, Be(OH)₂, MgCO₃, Mg(OH)₂, CaCO₃, Ca(OH)₂, SrCO₃, Sr(NO₃)₂, Sr(OH)₂, BaCO₃, Ba(NO₃)₂, Ba(OH)₂, 붕산(B(OH)₃), B₂O₃, 회붕광(Ca₂B₆O₁₁ · 5H₂O), 붕사(Na₂B₄O₇ · 10H₂O), 울렉사이트(NaCaB₅O₉ · 8H₂O), 백운석(MgCO₃ · CaCO₃), 베이직 MgCO₃(4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O), PbCO₃, Pb(OH)₂, Pb₃O₄, ZnCO₃, 및 Zn(OH)₂로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 물질로 필수적으로 구성되는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 그룹 A 물질은, 일반적인 유리 용융 온도하에서 각각이 산화물 기준으로 최종 유리 조성물의 5 몰% 미만을 구성하는 양으로 청정제와 비-아웃게싱 물질들을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 비-아웃게싱 물질들은 착색제, 유리 변형제 및 킬렛을 포함하는 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 그룹 B 물질은 Al₂O₃, SiO₂, 이들을 함유하는 혼합물 및 이들을 함유하는 염과, 킬렛(culletts)으로 부터 선택되는 물질로 필수적으로 구성되는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 그룹 B 물질은, 모래(SiO₂를 함유하는); 소듐 장석(Na₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂)과 칼륨 장석(K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂)을 포함하는 장석(R₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂); 벨페린 섬장암(Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂); 리티아휘석(Li₂O ·

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); 향석($xR_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot zSiO_2$); 고로 슬래그(blast furnace slag, $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO \cdot S^{2-}$); 납 실리케이트($PbO \cdot SiO_2$); Al_2O_3 ; 및 카올린($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)으로부터 선택되는 물질로 필수적으로 구성되는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 그룹 A 물질은 $B(OH)_3$, B_2O_3 , $MgCO_3$, MgO , $CaCO_3$, $SrCO_3$, SrO , $Sr(NO_3)_2$, $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, TiO_2 , Ta_2O_5 , 및 Y_2O_3 로 필수적으로 구성되고, 상기 그룹 B 물질은 SiO_2 , Al_2O_3 로 필수적으로 구성되며, 사용된 출발 물질의 양은 이로부터 형성된 유리가 산화물 기준 몰%로

SiO_2	64-70	MgO	0-5
Al_2O_3	9.5-14	CaO	3-13
B_2O_3	5-10	SrO	0-5.5
TiO_2	0-5	BaO	2-7
Ta_2O_5	0-5	$MgO+CaO+SrO+BaO$	10-20

로 필수적으로 구성되는 조성물을 갖도록 하는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 그룹 A 물질은 $B(OH)_3$, B_2O_3 , $MgCO_3$, MgO , $CaCO_3$, SrO , $SrCO_3$ 및 $Sr(NO_3)_2$ 로 필수적으로 구성되고, 상기 그룹 B 물질은 SiO_2 , Al_2O_3 로 필수적으로 구성되며, 사용된 출발 물질의 양은 이로부터 형성된 유리가 산화물 기준 몰%로

SiO_2	65-75	MgO	0-3
Al_2O_3	7-13	CaO	0-5
B_2O_3	5-15	SrO	0-5

로 필수적으로 구성되는 조성물을 가지며, 상기 조성물은 BaO 가 없는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 상기 단계(I)에서, 그룹 A 물질의 혼합물은 단계(ii)에서 1100-1200℃로 가열되고 1-2시간 동안 이 온도로 유지되며, 완전하게 아웃게스하도록 허락되는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 실리카는 상기 그룹 B에서 출발 물질로서 사용되고, 얻어진 유리 조성물의 75 몰% 이상, 80 몰% 이하로 구성하는 것을 특징으로 하는 유리 물질의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 유리 물질을 제조하는 공정에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 일반적인 유리 용융 조건하에서, 아웃게스된 물질(outgassed material) 및 아웃게스되지 않은 물질을 사용함으로써 유리 물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 공정은 예를 들면, 특히 실리카, 알루미늄, 알칼리 금속 산화물, 알칼리 토금속 산화물 및/또는 붕소 산화물을 함유하는 유리 물질을 일반적인 유리 로(furnaces)에서 제조하는 데 있어 유용하다.

배경기술

<2> 일반적인 유리 제조 공정에 있어서, 모든 원 재료는 선택적으로 물과 함께 전처리되고 혼합되어 단일 용융 배치를 형성하고 그 후 분할로(installment) 또는 연속적으로 예비 용융기(premelter) 또는 유리 용융 로 속으로 채워지며, 여기서 배치 물질은 연료-연소 및/또는 전기 에너지를 이용하여 가열 및 용융 처리된다. 일련의 화학 반응은 예비 용융기 및/또는 로 내에서 일어나고, 여기서 용융된 유리가 형성된다. 그 후, 용융된 유리가 로 밖으로 나가게 되고, 다양한 기술과 장비를 이용하여 유리 시트, 튜브, 섬유, 컨테이너, 광 제품 등으로 형성된다.

<3> 일반적인 유리 조성물, 특히 실리케이트 유리 조성물은 유리 형성제, 안정제, 용제, 착색제, 탈색제, 청징제 등을 함유한다. 유리 형성제는 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂, V₂O₅, 및 As₂O₃를 포함하는 유리의 구조적 네트워크를 형성하는 필수 불가결한 산화물이고, SiO₂는 가장 전형적이고 가장 중요한 성분이다. 용제는 전형적인 그룹 I 알칼리 산화물이고, 배치에서의 용제 원료는 로에서 상대적으로 낮은 온도에서 반응하는 경향이 있다. 안정제는 유리에 대하여 높은 화학적 안정성을 초래하고, 성형(forming) 작업에서 용제와 함께 유리의 작업 특성을 조절한다. 일반적인 안정제는 알칼리 토금속 산화물, PbO, ZnO 및 Al₂O₃를 포함한다. 다양한 전이 금속 산화물은 착색제로서 유리 조성물내로 도입될 수 있다. 탈색제로서, 셀레늄, 코발트 및 비소가 유리에 무색의 투명성을 부여하기 위해 사용될 수 있다. 청징제는 유리에서의 시드(seed)를 제거하기 위해 첨가된다. 대표적인 소다-석

회-실리카 유리 조성물은 중량%로 대략 70% SiO₂, 15% Na₂O 및 K₂O, 10% CaO 및 MgO, 및 소량의 다른 산화물(특히, Al₂O₃)을 함유한다. 이 타입의 유리 물질은 컨테이너, 창문, 음료병, 백열등 및 유리 시공 블럭에서 넓게 사용된다. 보로실리케이트 유리는 양호한 화학적 안정성 및 낮은 열팽창 특성을 갖고 있어서 쿠킹 웨어(wares), 섬유 유리, 실험실 웨어로 넓게 사용된다. 보로실리케이트 유리의 전형적 조성물은 중량%로 대략 80% SiO₂, 12.9% B₂O₃, 3.8% Na₂O, 2.2% Al₂O₃, 및 0.4% K₂O를 함유하는 데, 이는 일반적으로 파이렉스(Pyrex)로 알려져 있다. 알루미늄오실리케이트 유리는 상대적으로 높은 %의 Al₂O₃를 갖고, 상당히(fairly) 낮은 열팽창, 높은 화학적 안정성, 더 높은 온도에 대한 높은 안정성, 및 양호한 세기를 일반적으로 갖고 있다.

<4> 배치 혼합물에서, SiO₂는 일반적으로 수정, 규사, 순수한 SiO₂, 카올린(Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O) 또는 장석(R₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂)의 형태로 있다. B₂O₃는 전형적으로 붕산(H₃BO₃), 회붕광(Ca₂B₆O₁₁ · 5H₂O), 붕사(Na₂B₄O₇ · 10H₂O), 울렉사이트(NaCaB₅O₉ · 8H₂O) 또는 순수한 B₂O₃의 형태로 도입된다. Na₂O는 일반적으로 천연 소다회(Na₂O); 예를 들면 솔베이(Solvay) 공정에 의해 합성된, 경 소다회(light soda ash, Na₂CO₃)와 중 소다회(heavy soda ash, Na₂CO₃ · xH₂O); 소듐 장석(Na₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂) 및 넬페린(nepheline) 섬장암(Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂)의 형태를 취한다. K₂O는 전형적으로 가성 칼륨(K₂CO₃), 초석(질산 칼륨, KNO₃) 및 칼륨 장석(K₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂)의 형태로 도입된다. 리티아휘석(Li₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂) 및 탄산 리튬(Li₂CO₃)은 Li₂O의 공급원으로써 일반적으로 사용된다. CaO는 석회석(CaCO₃), 백운석(MgCO₃ · CaCO₃) 또는 회붕광(Ca₂B₆O₁₁ · 5H₂O)에 의해 일반적으로 공급된다. MgO는 마그네사이트(MgCO₃), 백운석(MgCO₃ · CaCO₃) 또는 베이직 MgCO₃(4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O)의 형태를 일반적으로 취한다. BaO는 전형적으로 BaCO₃ 및 Ba(NO₃)의 형태로 도입된다. Al₂O₃는 일반적으로 순수한 Al₂O₃, 카올린(Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O), 넬페린(nepheline) 섬장암(Na₂O · Al₂O₃ · 2SiO₂), 장석(R₂O · Al₂O₃ · 6SiO₂), 향석(xR₂O · yAl₂O₃ · Fe₂O₃ · zSiO₂) 또는 고로 슬래그(blast furnace slag, SiO₂ · Al₂O₃ · CaO · S²⁻)의 형태를 취한다. PbO는 적연(Pb₃O₄) 또는 납 실리케이트(PbO · SiO₂)의 형태를 취한다. 많은 이러한 배치 물질들은 많은 양의 화학적 결합수(chemically bound water)를 함유하는 수산화물 또는 탄산염이다. 이러한 물질들은 로에서 상대적으로 낮은 온도에서 해리하고 분해하는 경향이 있고, 많은 양의 기체(H₂O 및 CO₂)를 방출하는 경향이 있다. 배치에서 사용된다면, 질산염 및 황산염은 또한 유리 용융 공정 동안 기체를 방출한다. 전형적인 TV 패널 유리를 위한 일반적인 유리 제조 공정에 있어서, 로에서 방출되는 기체의 부피는 유리 부피의 대략 1000 배이다.

<5> 유리 제조 공정의 에너지 소비를 감소시키기 위해서 유리 제조율을 증가시키는 것이 중요하다. 다시 말해, 유리 제조율은 로에서의 유리 용융율에 크게 좌우된다. 유리 용융율을 결정하는 요인들은 특히, (i) 로의 열용량(heat capacity); (ii) 로에서의 용융 유리 및 배치의 열 전달(transfer) 효율; (iii) 모래와 같은 내화성 물질의 배치에서의 용해; (iv) 용융 공정에서 형성된 거품의 제거; (v) 용융 유리 액체의 균질 혼합(homogenization); 및 (vi) 성형 공정의 조건을 만족시키기 위한 유리의 열 컨디셔닝을 포함한다. 유리 용융 공정 동안 액상을 형성시키는 것은 액체 메스 전달(liquid mass transfer)이 고체 상태의 확산 보다 훨씬 더 빠르고 열 전달과 배치에서 고체 입자와의 반응을 활성화시키기 때문에 특히 중요하다. 일반적인 연료-연소 유리-용융 탱크에서, 배치는 용융 유리의 탑(top)에 떠 있고, 가열은 기체 불꽃으로부터 배치 파일(pile) 위로 제공된다. 용융 유리 및 불꽃 보다 차가운 배치 파일은 열 격리물(insulator)로서 역할을 하고, 고체 입자의 용융을 내부에서 보여준다. 액체가 존재할 때, 배치 물질로부터 방출된 기체는 액체와 함께 폼(foam)을 형성할 수 있고, 액체와 고체 입자 사이의 반응 및 열 전달을 방해할 수 있다. 실리카 및 알루미늄과 같은 더 높은 용융 온도를 갖는 성분들은 용융 유리의 탑 위에 스킴(scum)층을 형성하기 위해 폼과 결합할 수 있다.

<6> 스킴층은 유리 제조에 있어서 특히 바람직하지 않다. 더 낮은 열 전달 및 Al₂O₃ 및 SiO₂ 와 같은 내화성 배치 물질의 느린 용융에 더하여, 스킴층은 유리 품질에 불리하게 영향을 미칠 수 있다. 유리 용융의 목적 중 하나는, 포트(pot)에서나 또는 탱크에서나, 버블(bubble)이 없고 결정(crystalline) 입자이며 또한 균질인 유리를 제조하는 것이다. 조성물에서의 다양한 변화는 용융 작업의 제품에 있어 하나하나 차례로 물리적 특성의 차이점을 발생시키고, 점도 흐름(viscous flow)의 특성 때문에 불균일 굴절을, 점도 또는 열 팽창의 이러한 영역들은 코드(cords)라고 불리우는 스트리크(streak)로 연장된다. 때때로, 오프-조성물 유리(off-composition glass)의 스트리크는 일반적인 유리 와 뚜렷이 구별되고, 샤프(sharp) 또는 와이어 코드(wire cord)로 불리워진다. 다른 경우에 있어서, 코드로부터 일반적인 유리로의 특성의 변화는 보다 점진적이고, 우리는 스프스

(smooth) 또는 웨이브(wave) 코드를 갖는다. 유리 로에서의 주된 용융 반응은 병행적으로 발생하지 않고 연속적으로 발생한다는 것이 알려져 있다. 이는 본 출원의 발명자들이 카메라를 이용하여 실제로 관찰한 것이다. 석회석과 같은 일부 배치 성분들은 실리카 및 알루미늄보다 일찍 용융되는 경향이 있고, 탱크 속으로 가라앉은 경향이 있어 글로블루(globules)를 형성하고 따라서 스킴층에서 용융되지 않고 떠 있는 SiO₂ 및 Al₂O₃ 로부터 분리되는 경향이 있다. 이러한 분리는 바람직하지 않은 유리(코드)의 이질성을 초래한다. 상기 용융되지 않은 SiO₂ 및 Al₂O₃ 입자는 심지어 최종 유리 제품내에 담겨질 수 있다. 이러한 조성적 이질성은 특히 광학 유리, 액정 디스플레이 장치(LCD) 기관과 같은 높은 조성적 균일성을 요구하는 분야에 사용되는 유리에 유해하다.

<7> 유리의 용융율을 증가시켜 스킴 문제를 감소시키거나 제거하기 위해 사용된 전통적인 일 방법은, 더 높은 열 파워(heating power)를 적용함으로써 용융 온도를 올리는 것이다. 다음의 식에 따르면,

<8>
$$r = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

<9> 여기서, (A)와 (Q)는 로 디자인에 좌우되는 상수이고, R은 보편 상수이고, 용융 온도가 높아질수록 유리 용융율은 높아진다. 그러나, 열 파워를 올리는 것은 일반적으로 더 높은 에너지 비용으로의 전환을 의미하고, 더 높은 온도는 내화성 부식을 촉진시키고, 로 작업수명을 감소시키며, 유리 제품에서의 결점과 오염을 촉진시킨다. 종종, 로와 탱크는 제한된 열 파워와 최대 허용가능한 작업 온도를 갖춘상태로 만들어지며, 이는 로와 탱크가, 높은 %의 Al₂O₃ 및/또는 SiO₂를 함유하는 유리와 같이, 용융시키기 위해 보다 더 높은 온도를 요구하는 유리를 종래의 용융 공정을 사용하여 용융시킬 수 없게 만든다. 이러한 높은 온도에서 유리를 용융시키기에 적합한 새로운 로를 만드는 비용은 일반적으로 매우 높다. 용융된 유리의 풀(pool)상에 배치 파일을 떠 있게 하는 종래의 관행에 대신하여 또 다른 용융기 디자인이 제안되어 왔다. 특별 용융기 디자인을 개시하는 문헌으로는 US 296,227; 708,309; 2,593,197; 4,062,667; 4,110,097 (액체가 용융 탱크 속으로 흘러 들어가는 램프와 같은 구조를 사용함); 1,1889,509; 1,889,511; 2,006,947; 2,007,755; 4,061,487; 4,185,984 (유리 용융기로서 순환 용기 사용함); 및 1,082,195; 1,621,446; 3,109,045; 3,151,964; 3,328,149 및 3,689,679 (유리가 용융기 이전에 우선 액체화되는 예비-용융기를 사용함)이 있다. 미국 재발행 특허 32,317은 특별한 액화 챔버를 구비한 일련의 용융기 디자인을 개시한다.

<10> 여기서 사용되거나 제안된 모든 이러한 접근법들은 열 접근법이고, 바꿔 말하면, 이러한 접근법들은 유리 용융기에서 열 프로파일을 다양화시킴으로써 가능하다. 이러한 접근법들은 콤플렉스 또는 높아진 용융 온도의 부정적인 면으로부터 반드시 피해를 입고, 용융기 디자인으로부터 비용적으로 피해를 입는다. 이것은, 본 발명자들로 하여금 종래의 유리 용융기의 상대적으로 낮은 용융 온도에서 작동할 수 있는 대안의 공정을 찾도록 촉진하여 왔다.

<11> 연구 노력의 일 부분으로써, 본 발명자들은 종래의 유리 용융 공정에서는 유리 용융기에서 반응이 일어난다는 것을 비디오 카메라를 이용하여 관찰하였다. 일부 유리 조성물에 대해서, 넓은 온도 범위, 예를 들면, 버블링(bubbling)에 대해서는 300-1500 °C, 포밍(foaming)에 대해서는 500-1400 °C 에서 버블링과 포밍이 관찰됨이 드러났다. 이러한 발견의 관점에서, 본 발명자들은 유리 용융에서 아웃게스된 프리트(outgassed frits)를 사용하는 본 공정을 생각해냈다. 놀랍게도, 종래의 유리 용융 기술에 대한 이러한 변화가 종래 열 접근법이 지니고 있던 상기에서 언급된 본래의 문제들은 다룰 수 있는 효과적인 화학적 접근법임이 판명된다.

발명의 상세한 설명

<12> 발명의 개시

<13> 따라서, 본 발명은 다음의 단계들을 포함하는 유리 물질 제조 공정을 제공한다.

<14> (I) (i) 일반적인 유리-용융 조건하에서, 아웃게스하는 물질로 필수적으로 구성된 출발 물질(집합적으로 그룹 A 물질로서 언급되는)을 혼합하고; (ii) 그룹 A 물질의 결과적 혼합물을 아웃게싱(outgassing) 온도로 가열하고 그 물질들이 용융하고 아웃게싱하도록 하며; (iii) 용융되고 아웃게스된 물질을 냉각하고 이로부터 프리트를 형성함으로써; 프리트를 제조하는 단계;

<15> (II) 상기 단계 (I)에서 제조된 프리트를 다른 유리 형성 물질(집합적으로 그룹 B 물질로서 언급되는)과 혼합하는 단계; 및

- <16> (III) 유리 물질을 형성하기 위해 상기 단계 (II)의 결과적 혼합물을 유리 용융 조건하에서 용융시키는 단계.
- <17> 바람직하게는, 본 공정에서 그룹 A 물질은, 추가 화학적 결합수, 산화물 및 일반적인 유리 용융 온도하에서 아웃게스하기 위해 분해되는 다른 물질을 함유하는 상태로 또는 함유하지 않은 상태로, 자연적으로 발생하는, 합성의, 및 선별되고 자연적으로 발생하는 질산염, 탄산염, 탄수화물, 황산염, 붕산, 수산화물, 혼합물 및 이들의 화합물로부터 선택된 물질과, 화학적 결합수를 함유하는 다른 물질로 필수적으로 구성된다. 보다 바람직하게는, 본 공정에서 그룹 A 물질은, 추가 화학적 결합수를 함유하는 상태로 또는 함유하지 않은 상태로, 자연적으로 발생하는, 합성의, 및 정화된 질산염, 탄산염, 탄수화물, 황산염, 및 알칼리와 알칼리 토금속의 수산화물, 붕산, 이들의 혼합물 및 이들의 화합물로부터 선택된 물질로 필수적으로 구성된다. 바람직하게는, B₂O₃ 및 붕산염과 같은, 유리 용융 온도 보다 낮은 용융 온도를 가진 산화물과 이들의 공급 물질은 그룹 A에 포함된다. 바람직하게는, 청징제와 다른 출발 물질은, 유리 조성물에서 소량으로 사용될 때, 최종 유리 제품에서의 그들의 더욱 균일한 분배를 위하여 그룹 A에 포함된다.
- <18> 바람직하게는, 단계 (I)(ii)에서의 그룹 A 물질은 용융되고, 실질적으로 완전하게 아웃게스되도록 허락된다. 바람직하게는, 단계 (I)(ii)에서의 그룹 A 물질은 용융되고, 단계 (III)에서의 유리 용융 온도보다 400-500 °C 더 낮은 온도에서 아웃게스되도록 허락된다.
- <19> 바람직하게는, 본 공정에서의 그룹 B 물질은, 자연적으로 발생하는, 합성의, 및 정화된 Al₂O₃, SiO₂, 이들을 함유하는 혼합물 및 이들을 함유하는 염으로부터 선택되는 물질과, 컬릿(cullets)으로 필수적으로 구성된다.
- <20> 본 공정은, 전해로(pot furnace), 연료-연소 탱크로, 전기 부스티드(electric boosted) 연료-연소 탱크로, 및 모든 전기로를 포함하지만 이에 한정되지 않은 임의의 타입의 유리 용융기에서 커다란 산업적 규모와 작은 규모(헨드-숍)로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 공정은, 포밍과 스킴 형성이 특별히 중요한 로, 예를 들면, 종래의 및 변형된 연소-연소 탱크로와 전기 부스티드 연료-연소 탱크로에서 사용된다.
- <21> 본 공정은, 소다-석회 유리, 보로-실리케이트 유리, 알루미늄-보로-실리케이트 유리, 납 유리 및 고(high) 실리카 유리를 포함하지만 이에 한정되지 않는 다양한 타입의 유리의 제조에 사용될 수 있다. 이롭게도, 본 공정은, 일반적으로 높은 용융 온도를 요구하는 유리 및/또는 아웃게싱이 중요한 유리, 예를 들면, 고 실리카 유리 및 알루미늄-보로-실리케이트 유리(이에 한정되지 않음)를 제조하는 데 사용될 수 있다. 본 공정은 이롭게도 높은 정도의 조성적 동질성과 특성 동질성을 요구하는 고 품질의 유리, 예를 들면 광학 유리 및 LCD 용 유리를 제조하는 데 사용될 수 있다.
- <22> 그룹 A 물질로부터 프리트를 준비하고 그룹 B 물질과 함께 프리트를 용융시킴으로써, 기체 방출은 유리 용융기에서 실질적으로 감소되고 따라서 포밍과 스킴 형성이 감소된다. 그 결과, 유리 용융기에서의 열 전달은 향상되고; 일찍 형성된 액체는 고체 입자와 보다 친밀한 상호관계를 갖게 되고; 실리카와 알루미늄과 같은 높은 용융 온도 배치 물질은 보다 용이하게 용융될 수 있다. 모든 이러한 기술적 이점은 소정의 유리-용융율에서 유리 용융기에서의 더 낮은 용융 온도 및/또는 같은 유리 용융기 온도에 대한 더 높은 용융율에 기여한다. 스킴층을 감소시키거나 제거함으로써, 더 높은 품질의 유리가 종래의 유리 로에서 제조될 수 있다. 더욱이, 높은 용융 온도를 일반적으로 요구하는 다른 유리와 고 실리카 유리를 용융하는 것을 전형적인 종래의 유리 로에서 상대적으로 더 낮은 용융 온도에서 실현할 수 있다.
- <23> 본 발명의 추가적 특징과 이점은 상세한 설명에서 기술될 것이고, 부분적으로는 당업자에게 상세한 설명으로부터 분명할 것이고 또는 상세한 설명에서 기술된 것처럼 발명을 실시하는 것에 의해 인식될 것이다.
- <24> 전술한 일반적인 설명과 다음의 자세한 설명은, 단지 본 발명의 일예에 지나지 않으며, 본 발명의 특성을 이해하기 위한 개요를 제공하기 위한 것이다.
- <25> 첨부된 도면은, 본 발명을 보다 잘 이해하기 위해 제공되고, 본 명세서에 결합되며 이의 일부를 구성한다.
- <26> 본 출원에서 사용된 것처럼, 다음의 용어는 다음의 의미를 갖는다.
- <27> 그룹 A 물질은, 일반적인 유리 형성 조건하에서 분해 또는 다른 화학적 반응에 의해 기체를 발생시키는(아웃게스) 물질들로 필수적으로 구성된 배치 물질의 그룹을 의미한다. 방출된 기체는 H₂O, CO₂, O₂, SO₃ 및 N₂를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 출원의 목적을 위해서, 배치 물질에서의 화학적 결합수의 해리는 화학적 반응으로 간주된다. 따라서, 아래에서 기술될 어떤 기대를 갖고, 화학적 결합수를 함유하는 배치 물질은 이 범주

에 있다. 기체의 대부분은 종래의 유리 제조에서 이 그룹에 있는 물질에 의해 방출된다. 대부분 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 를 함유하는 배치 물질은 그룹 A 로부터 배제된다.

- <28> 그룹 B는, 일반적인 유리 형성 조건하에서 분해 또는 다른 화학적 반응에 의해 기체를 일반적으로 방출시키지 않는 물질들로 필수적으로 구성된 배치 물질의 그룹을 의미한다. 이 그룹의 물질은, 배치에서 수분과 공기와 같은 바운드(bound) 기체를 물리적으로 방출할 수 있다. 일반적으로, 출발 물질이 화학적 결합수를 함유할 지라도, 대부분 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 를 함유하는 출발 물질은 그룹 B 에 포함된다.
- <29> 폼(foam)은 대부분 액체와 기체를 포함하는 유리 용융기에서 유리 용융의 과정 동안 발생하는 혼합물을 의미한다.
- <30> 스킴은 액체, 기체 및 고체 입자를 포함하는 유리 용융기에서 유리 용융의 과정에서 발생하는 혼합물을 의미한다. 전형적으로, 고체 입자는 실리카와 알루미늄과 같은 높은 용융 온도 물질이다.
- <31> 일반적인 유리 용융 온도는, 배치 물질이 유리 용융 공정의 유리 용융 장치에서 용융 유리를 형성하기 위해 용융되는 온도를 의미한다.
- <32> 전형적인 종래의 유리 제조에 있어서, 전처리된 배치 물질은 전체적으로 혼합되고, 용융 유리를 형성하기 위해 배치 물질이 가열되고 용융되며 일련의 복합 화학 반응처리된 유리 로 내에 충전된다. 도 1은 크로스-파이어 연료-연소 유리 로에서 전형적인 소다-석회 유리를 위한 종래의 용융 공정을 도시한다. 위에서 논의된 바와 같이, 많은 배치 물질은 유리 용융 공정 동안 로에서 분해 또는 다른 화학적 반응의 결과로서 기체를 방출한다. 유리 용융 동안 발생하는 기체의 부피는 유리 제조에 있어서의 유리 부피와 비교하여 꽤 상당량이다. 기체가 유리 용융 동안 로에서 배치 물질의 입자의 혼합물에 이바지할 수 있는 반면, 상기에서 언급한 바와 같이 많은 관심을 야기시킨다. 첫째, 발생한 기체는 이미 액체화된 배치 물질과 함께 포밍을 야기시킨다. 둘째, 액체 및 고체 입자와 함께 기체는 용융 유리의 탑 상에 스킴층을 형성시킬 수 있다. 셋째, 많은 부피의 기체의 발생은 로에서 제어범위 밖일 수 있다. 폼과 스킴층은 매우 낮은 열 전도성을 갖고, 불꽃의 열이 내부에 트랩(trap)되어 있거나 아래에 위치에 있는 용융되지 않은 배치 물질에 다다른 것을 방지하는 절연 매체로서 역할한다. 종래의 유리 용융 공정에서의 바틀넥(bottleneck)은 모래 및/또는 Al_2O_3 와 같은 다른 내화성 물질의 용해이다. 폼과 스킴층은 이러한 물질들을 용해하는 것의 어려움을 증가시키고, 따라서 전체 유리 제조율을 감소시키고 저지한다. 스킴층에서의 용융되지 않은 내화성 입자는 코드를 야기시킬 수 있거나 최종 유리 제품에 담겨질 수 있는데, 이는 결함있는 유리 품질을 초래한다. 이것은 LCD용 유리 기판과 같은 높은 정도의 동질성을 요구하는 유리에 대하여 특히 바람직하지 않다. 고 실리카 유리(예를 들면, 80 몰% 이상의 실리카를 함유하는 유리)와 같은 높은 용융 온도를 일반적으로 요구하는 유리를 위하여, 실리카를 완전하게 용융하는 것은 폼과 스킴층에 의해 야기된 낮은 용융 효율 때문에 훨씬 더 공표된 문제일 수 있다. 본 발명자는 기체 발생과 포밍이 일부 유리 조성물에 대하여 유리로에서 넓은 온도에서 일어난다는 것을 발견했다. 이것은 유리 용융율에 부정적으로 영향을 끼치는 요소로서 포밍과 기체 발생이 유리 용융 공정의 대부분 동안 존재한다는 것을 나타낸다.
- <33> 위에서 논의된 바와 같이, 용융 온도를 올리는 것은 배치 물질이 로에서 완전하게 용융될 수 있도록 폼과 스킴층의 영향에 대항하기 위해 채택된 접근법이라는 것이 알려져 있다. 이 문제를 해결하는 데 있어 다른 열 접근법은 특별한 로 디자인을 포함한다. 이러한 열 접근법들이 의도된 목적을 위해 작용할 수 있는 반면, 이들은 희생과 단점없이 있을 수 없다. 올라간 용융 온도는 로에서 내화성 브릭(bricks)의 용해를 촉진시키고 따라서 유리를 오염시키고 로의 수명을 줄인다. 높은 용융 온도는 종래의 로들이 많은 유리에 대하여 유용하지 않도록 늘 만든다. 비-종래의 유리 로를 만드는 것은 일반적으로 높은 비용과 연관된다.
- <34> 위에서 논의된 바와 같이, 본 발명의 공정은 종래의 유리 용융 공정에서의 기술적 문제를 다루는 데 있어서의 화학적 접근법이다. 본 공정의 근원적인 개념은 유리 용융 공정 동안 기체 발생을 감소시키거나 제거하여, 기체 발생, 포밍 및/또는 스킴 형성과 연관된 문제(많은 종래의 유리 제조 공정과 이 공정들의 열적 변형 대안들에서 널리 퍼져있는)를 감소시키거나 제거함으로써, 더 높은 열 효율과 더 낮은 용융 온도가 유리 용융 로에서 달성될 수 있는 것이다. 이 목적을 위하여, 종래의 유리 제조에서의 출발 물질과 같은 출발 물질이 사용되지만, 이들이 유리 로에서 남아있는 배치 물질들과 혼합되고 용융되기 이전에 이들 중 아웃게싱 물질은 예비 용융되고 아웃게스되며, 프리트로 형성된다.
- <35> 본 발명의 공정에 대한 설명의 편리함을 위하여, 배치 물질은 두 그룹, 즉, 일반적인 유리 형성 조건하에서 기체를 발생시키는(아웃게스) 물질들로 필수적으로 구성된 그룹 A 물질과, 일반적인 유리 형성 조건하에서 일반적

으로 아웃게스하지 않는 물질들로 필수적으로 구성된 그룹 B 물질로 나뉘어 진다. 본 명세서에서 사용된 용어 "필수적으로 구성된"은 추가 성분이 본 발명의 기본적인이고 새로운 특징을 실질적으로 바꾸지 않는 한, 본 물질이 예를 들면, 불순물(이에 한정되지 않음)로 열거된 성분들 이외의 추가 성분을 함유할 수 있음을 의미한다. 모든 이러한 물질들은 이들이 유리 물질을 제조하는 본 공정에 사용되기 이전에 전처리될 수 있다. 이러한 전처리 공정들은 종래의 유리 용융 공정에서 일반적으로 사용된 공정들로서, 크러싱(crushing), 그라인딩(grinding), 웨트 스크리닝(wet screening), 드라이, 스크리닝, 마그네틱 스크리닝, 및 산처리와 플로테이션(floatation)과 같은 다른 이로운 공정들을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 배치 물질들은 자연적으로 발생할 수 있고, 합성되거나 정화되고 자연적으로 발생할 수 있고, 및/또는 재생될 수 있다. 본 발명의 공정의 이점들 중 하나는, 종래의 유리 제조와 비교하여 출발 물질에 대해 특별한 요구 조건이 없다는 것이다. 따라서, 출발 물질과 관련하여 추가 비용이 본 공정에서 발생되지 않는다.

<36> 본 공정의 첫 번째 단계는 그룹 A 배치 물질로부터 프리트를 제조하는 것과 관련된다. 정의하자면, 그룹 A 물질은 일반적인 유리 형성 조건하에서 아웃게스하는 물질들로 필수적으로 구성되어 있다. 대부분 유리에 대하여, 그룹 A 에 의해 발생된 기체는 종래의 유리 제조 공정 동안 방출된 기체의 대부분을 구성한다. 일반적으로, 이 그룹에 포함되는 배치 물질들은 자연적으로 발생하는, 합성의, 및 정화된 질산염, 탄산염, 탄수화물, 붕산염, 황산염, 붕산, 수산화물, 이들의 혼합물 및 이들의 화합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 물질들은 화학적 결합수를 더욱 함유할 수 있다. 카올린($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)과 같이 대부분 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 를 함유하는 배치 물질들은 이들이 화학적 결합수를 함유할 지라도 그룹 A 로부터 배제된다. 예를 들면 그리고 단지 설명의 목적으로, 이러한 물질들은, 추가 화학적 결합수를 함유하는 상태로 또는 함유하지 않는 상태로, 자연적으로 발생하는, 합성의, 및 정화된 Pb_3O_4 , 질산염, 탄산염, 탄수화물, 알칼리와 알칼리 토금속의 수산화물, Zn 및 Pb, 붕산, 이들의 혼합물 및 이들의 화합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 물질들은 일반적으로 최종 유리 조성물에서 용제와 안정제에 대한 공급 물질이다. 화학적 결합수를 갖는 붕산염과 같은 화학적 결합수를 함유하는 다른 물질들은 또한 그룹 A에 포함된다. 예를 들면 그리고 단지 설명의 목적으로, 본 출원에서, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 에 함유된 물은 화학적 결합수로 간주된다. 질산염과 Pb_3O_4 는 산화환원 반응에 의해 유리 용융 공정에서 기체를 방출한다. O_2 는 이러한 두 가지 타입의 물질로부터 발생할 수 있고, N_2 는 질산염으로부터 방출될 수 있다. 알칼리 탄산염의 열 분해는 CO_2 와 알칼리 금속 산화물의 결과를 낳고, 이는 유리 용융 과정동안 다른 공급원으로부터 용제와 함께 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 와 같은 높은 용융 물질을 공격하고 용해시킨다. CO_2 는 탄산염과 탄수화물의 반응을 통해 발생된다. H_2O 는 수산화물과 붕산의 반응과 일부 결정성 염에서의 화학적 결합수의 해리를 통해 방출되고, 물론 출발 물질에서의 수분(물리적 결합수)으로부터 방출된다. 그룹 A에 포함될 수 있는 물질들의 비-한정 및 비-규명 리스트는, 자연적으로 발생하는, 선별된 자연 발생의, 및/또는 합성 상태로 다음의 또는 이들의 혼합물 및/또는 복합염을 함유하는데, 추가적 화학적 결합수를 갖는 상태로 또는 갖지 않은 상태로 함유한다: Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$, $NaOH$, $NaNO_3$, K_2CO_3 , $KHCO_3$, KOH , KNO_3 , Li_2CO_3 , $LiHCO_3$, $LiOH$, $BeCO_3$, $Be(OH)_2$, $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $SrCO_3$, $Sr(NO_3)_2$, $Sr(OH)_2$, $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$, $Ba(NO_3)_2$, 붕산($B(OH)_3$), 회붕광($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$), 붕사($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), 울렉사이트($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$), 백운석($MgCO_3 \cdot CaCO_3$), 베이직 $MgCO_3(4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O)$, $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, Pb_3O_4 , $ZnCO_3$, 및 $Zn(OH)_2$.

<37> 일반적으로, 일반적 유리 용융 조건하에서 아웃게스하는 물질들은 대부분의 그룹 A 물질을 구성한다. 그러나, 청징제, 착색제, 다른 유리 변형제와 같은, 전형적인 종래 유리 제조에서 다른 출발 물질들은 아웃게싱 물질들이 그룹 A에 포함되는 한 그룹 A로 또한 첨가될 수 있다. 이러한 물질들은 작은 양으로 유리 조성물속으로 일반적으로 첨가된다. 이들은 일반적으로 산화물 기준 몰%로, 최종 유리 조성물의 약 5% 미만, 바람직하게는 약 3%미만, 더욱 바람직하게는 약 1%미만을 각각 구성한다. 이러한 물질들 중 일부는 프리트를 형성하기 위하여 그룹 A에 포함되는 것이 바람직하다. 최종 유리 제품에서 이러한 물질들이 균일하게 분배되기 위한 목적으로, 모든 이러한 성분들과 다른 낮은 %의 성분들을 그룹 A에 포함하는 것이 바람직하고, 특히, 여기서, 최종 유리 제품에서의 이들의 균질의 분배는 바람직하다. 일반적인 가이드라인으로서, 유리 용융 온도보다 낮은 용융 온도를 갖는 산화물과 이들의 공급 물질들이 그룹 A에 포함되는 것이다. 예를 들면, 화학적 결합수가 없는 붕산염과 B_2O_3 는, 일반적인 유리 형성 조건 하에서 아웃게싱하지 않을지라도 이들의 상대적으로 낮은 용융 온도 때문에 그룹 A에 포함된다. 용융하는 임의의 유리에서, BeO , MgO , SrO 및 BaO 와 같은 높은 용융 온도 알칼리 토류 산화물은 단계(I)에서 프리트를 형성하기 위해 그룹 A에 포함되는 것이 바람직하다. 따라서, 예로서 그리고 단

지 설명할 목적으로, 그룹 A에 첨가될 수 있는 이러한 청징제와 변형제는 산화물과 B_2O_3 , 붕산염, PbO , Pb_3O_4 , 할라이드, MgO , SrO , ZnO , FeO , Fe_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Ta_2O_5 , CeO_2 , 다른 전이 금속과 희토류 산화물과 화합물을 함유하는 다른 물질을 함유한다. 이러한 물질들은 이러한 물질의 균질의 분배, 원한다면, 최종 유리 조성물에서 달성될 수 있는 한 전체적으로 또는 부분적으로 그룹 B에 첨가될 수 있다. 또한, 그룹 A로부터 제조된 프리트의 점도, 물 민감도 및 작업 특성을 조절하기 위하여, 컬릿을 또한 그룹 A에 첨가하는 것이 바람직할 수 있다.

<38> 당업자는 최종 유리 조성물의 계획된 구성에 따라 사용되어야만 하는 개별 그룹 A 물질의 양을 결정할 수 있고, 다른 출발 물질과 용융 로 조건에 따라 구성을 실행할 수 있다. 이러한 그룹 A 물질은 상기에서 언급된 전처리 시 조심스럽게 무게 달아지고 혼합된다. 이러한 출발 물질들의 그레인(grain) 크기와 크기 분배는 본 발명에서 중대하지 않다. 혼합은 유리 제조 산업에서 사용되는 임의의 일반적인 혼합기에서 수행될 수 있는데, 이 혼합기는 리본, 팬, 드럼, 콘 타입의 혼합기를 포함한다. 일반적으로 사용되는 이리치(Eirich) 혼합기는 편리하게 사용될 수 있다. 그 다음, 그룹 A 물질의 혼합물은 가열되고 용융 처리된다. 가열과 용융 단계는 종래의 유리 로, 예를 들면, 전해로 또는 크로스-파이어 연료-연소로(이에 한정되지 않음)에서 수행될 수 있다. 부과된 가열 에너지를 이용하여, 혼합물은 일련의 화학적 반응에 처해지고, 기체를 방출한다. 예상할 수 있는 바와 같이, 주된 용융 반응은 병행하여 발생되기보다는 연속적으로 발생한다. 기체는 심지어 액체가 혼합물로부터 형성되기 이전에 상대적으로 낮은 온도, 예를 들면, 200 °C 로부터 출발을 전개할 수 있다. 온도가 올라감에 따라, 아웃게싱은 혼합물이 점진적으로 액체화됨에 따라 계속된다. 최종적으로, 전체 혼합물은 이의 구성에 좌우되는 임의의 온도에서 용융된다. 용융 혼합물은 일 기간의 시간 동안 그 온도 주위에 머무를 수 있도록 허용되어 바람직하게는 아웃게싱 반응이 실질적으로 완전하게 처해지고, 버블없는 움직임이 없는 액체와 유체가 얻어진다. 이 반응에서 얻어진 흐르는 액체는 종래의 유리 내화물질에 매우 부식적이다. 이러한 내화물질의 부식으로부터 프리트 액체를 오염시키지 않기 위해서 특별한 주의가 취해져야 한다. 용융 온도는 일반적으로 유리 용융 온도보다 400-500 °C 더 낮다. 예를 들면, 약 1,400-1,500°C 의 용융 온도에서 일반적으로 제조된 유리에 대해서, 그룹 A 물질의 용융 온도는 약 1000°C이다. 방출된 상당량의 기체에 의해 야기된 교반(agitation)은 그룹 A 물질의 균질의 혼합물에 기여한다. 아웃게싱이 너무 격렬하지 않고 제어 범위 밖이 되지 않도록 이 단계에서 주의가 이루어져야 한다. 당업자는 사용된 파이어 및/또는 전기 파워를 조정함으로써 가열 및 용융 공정을 제어할 수 있다.

<39> 전형적인 유리 용융 공정에서처럼, 그룹 A 물질의 용융은 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 일단, 용융과 아웃게싱이 완료되면 용융된 혼합물은 용융로에 존재하고 냉각된다. 냉각된 혼합물은 용융로에 충전된 그룹 A 배치 물질로부터 유도된 산화물을 대부분 함유하는 유리와 같은 또는 결정성 물질이다. 이 혼합물을 용융로로부터 빨리, 직접적으로 냉각시키는 것은 물질에서 높은 열 스트레스를 발생시키고, 이는 종종 물질을 작은 조각들로 부순다. 그 다음, 작은 조각들은 바람직한 그레인 크기의 프리트를 제조하기 위해 볼 밀(ball mill) 또는 다른 장치내로 보내질 수 있다. 물질의 점도와 물질의 물에 대한 민감도에 따라서, 워터-쿨드(cooled) 롤러 사이에 냉각 또는 드라이 게이징(gauging)(워터 퀀칭, water quenching)이 처리될 수 있다. 일부 유리의 제조에 있어서, 용융된 물질을 미세하게 가루로 만드는 것이 바람직하고 그 결과 프리트의 균질의 혼합물과 비-아웃게싱 그룹 B 물질이 획득될 수 있다.

<40> 본 발명의 공정의 다음 단계는 유리 조성물을 위해, 상기에서 설명된 바에 따라 제조된 그룹 A 물질의 프리트를 배치 물질의 나머지 즉, 그룹 B 물질과 혼합하는 것이다. 일반적으로, 그룹 B 배치 물질은 일반적인 유리 용융 조건 하에서 아웃게싱하지 않고, 즉, 그룹 B 배치 물질은 일반적인 유리 용융 조건하에서 열 분해 또는 다른 화학적 반응에 의해 기체를 방출하는 경향이 있는 카올린($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)과 같은 화학적 모이티(moieties)를 함유하지 않는다. 경험 법칙으로서, 많은 양의 SiO_2 및/또는 Al_2O_3 를 함유하는 물질들은 그룹 B에 포함된다. 이 그룹에 포함되는 것은 자연적으로 발생하는, 합성의 및 정화된 Al_2O_3 , SiO_2 , 이들의 혼합물과 이들을 함유하는 염, 컬릿이 일반적이다. 따라서, 예로서 그리고 설명의 목적으로, 그룹 B 배치 물질들은 일반적으로 컬릿에 더하여 모래(대부분 SiO_2 를 함유하는); 순수 실리카; 순수 알루미늄; 소듐 장석($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)과 칼륨 장석($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)을 포함하는 장석($R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$); 넬페린 섬장암($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); 리티아휘석($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$); 향석($xR_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zFe_2O_3 \cdot zSiO_2$); 고 로 슬래그(blast furnace slag, $SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO \cdot S^{2-}$); 납 실리케이트($PbO \cdot SiO_2$); 카올린($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) 등을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 배치 물질에서 컬릿을 사용하는 것은 유리 제조에 있어 널리 알려져 왔다. 유리 조성물과 유리의 최종 용도에 따

라서, 포린(foreign) 및/또는 도메스틱(domestic) 컬릿이 사용될 수 있다. 컬릿은 유리 용융 동안 어떠한 반응도 없으며 해리 열이 없고, 배치 블랭킷에서 더 나은 열 전달을 촉진하고 낮은 온도에서 액체상 형성을 촉진하며, 스택(stack) 방출을 감소시키고, 로 속으로 충전되기 전에 예비 열처리될 수 있는 장점들을 가지고 있다.

<41> 마찬가지로, 상기에서 언급된 바와 같이 제조된 그룹 A 물질의 프리트와 그룹 B 배치 물질을 혼합하는 것은, 유리 제조 산업에서 종래부터 사용되던 임의의 타입의 혼합기에서 수행될 수 있는데, 이러한 혼합기는 리본, 팬, 드럼, 콘 타입의 혼합기를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 그 다음, 혼합물은 혼합물이 용융되고 정제되며 종래의 유리 제조 공정과 유사한 방식으로 유리 물질로 형성되는 유리로 속으로 충전된다.

<42> 본 공정에서의 프리트와 그룹 B 배치 물질을 혼합물을 용융하는 데 있어서 임의의 타입의 로가 사용될 수 있다. 전해로, 연료-연소 탱크로, 전기 부스티드 연료-연소 탱크로 및 다양한 크기의 모든 전기 탱크로가 제조될, 유리 품질 및 다른 고려사항들에 따라 당업자에 의해 선택될 수 있다. 예상할 수 있는 바와 같이, (i) 프리트와 그룹 B 물질내에 물리적으로 바운드 및/또는 인트랩(entrapped)된 기체가 항상 존재하고; (ii) 그룹 A 물질의 프리트와 그룹 B 물질 사이의 화학 반응으로부터 방출되는 기체가 존재할 수 있으며, (iii) 일부 그룹 B 물질들은 카올린($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)과 같이 소량의 화학적 결합수를 함유할 수 있기 때문에, 유리 용융 공정의 과정 동안 여전히 기체 발생이 있다. 다양한 목적을 위해서, 소량의 물이 종래의 유리 용융 공정에서처럼 용융 공정을 촉진하기 위해 배치에 첨가될 수 있다. 더욱이, 유리 정제 단계 동안, 기체 발생은 최종 유리 제품에서의 시드 제거를 위해 필수적이다. 그러나, 임의의 로에서는, 프리트가 이미 아웃게스되기 때문에, 혼합물은 종래의 유리 제조 방법에서 보다 훨씬 작은 기체를 발생시키고, 포밍과 스킵 형성은 감소되거나 제거된다. 이 특징은 본 공정을, 배치 물질을 용융시키기 위해 오버헤드 불꽃이 사용되는, 연료-연소와 전지 부스티드 연료-연소로에 대해 특히 적합하고 이롭도록 만든다. 감소된 폼과 스킵의 결과로, 특히 탐으로부터의 열 전달의 효율이 향상되고, 일찍 형성된 액체와, 실리카와 알루미나 같은 내화성 입자 사이의 보다 본질적인 상호반응이 달성되며, 이는 이들의 보다 급속한 용해를 초래한다. 전체적인 효과는 유리를 용융하기 위해 더 낮은 로 온도가 된다는 것이다.

<43> 더 낮은 온도는 로의 내화성 브릭의 용해와 예칭을 늦춘다. 또한, 더 낮은 온도는 전극과 로의 수명을 교대로 연장시키는 전기 부스티드 연료-연소로와 모든 전기로에 대한 더 작은 전기 소모를 의미한다.

<44> 예로서 그리고 설명의 목적으로서, 중량%로, 약 70% SiO_2 , 15% Na_2O 및 K_2O , 10% CaO 및 MgO , 및 소량의 다른 산화물을 함유하는 소다-석회 실리카 유리는 배치 물질로서 Na_2O_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$ 등, SiO_2 , Al_2O_3 , 및 컬릿을 이용하여 본 발명의 공정에 따라 제조될 수 있다. 그러한 것으로서, 탄산염은 선택적으로 임의의 양의 컬릿 및 다른 물질과 함께 유리 로에서 먼저 용융되고, 프리트로 형성된다. 이렇게 제조된 프리트는 SiO_2 , Al_2O_3 , 선택적으로 컬릿과 함께 혼합되고, 이후 크로스-연소 유리로 속으로 충전되며, 용융되어 유리를 제조한다. 중량%로, 약 80% SiO_2 , 12.9% B_2O_3 , 3.8% Na_2O , 2.2% Al_2O_3 , 및 0.4% K_2O 를 함유하는 보로실리케이트 유리(Pyrex)는 $B(OH)_3$, Na_2CO_3 , Al_2O_3 , K_2CO_3 로부터 출발하여 비슷한 경향으로 제조될 수 있는데, 여기서, 그룹 A 물질들로서 계산된 양의 $B(OH)_3$, Na_2CO_3 및 K_2CO_3 은 먼저 용융되고 프리트로 형성되며, 그 다음, SiO_2 , Al_2O_3 와 혼합되고, 유리 로에서 용융되어 유리를 제조한다. 중량%로, 약 60.8% SiO_2 , 22.8% PbO , 10.2% Na_2O , 1.1% K_2O , 3.0% Al_2O_3 및 2.1% 잡다의 물질을 함유하는 납 유리에 대해서, 계산된 양의 Na_2CO_3 , K_2CO_3 및 Pb_3O_4 를 혼합하고, 이들을 용융하며, 이들을 프리트로 형성하고 그 후 이들을 SiO_2 , $PbO \cdot SiO_2$, Al_2O_3 및 잡다 물질과 결합시키고, 종래의 연료-연소 유리 로에서 용융시켜 유리를 제조함으로써 생산될 수 있다.

<45> 80 몰%이상의 실리카를 함유하는 고 실리카 유리에 대해서, 상기 고 실리카 유리는 용제를 혼합하고 용융하며, 이들을 프리트로 제조하고, 유동하는 프리트를 실리카 배치 물질과 혼합하고, 그 후 종래의 전기 부스티드 크로스 파이어 유리에서 용융함으로써 제조될 수 있다.

<46> LCD 기관용 유리는 전형적으로 종래의 유리 제조 공정을 사용함으로써 용융시키기에는 어렵다. 대표적인 LCD 유리 기관은 산화물 기준 중량%로, 40-57% SiO_2 , 2.0-11% Al_2O_3 , 1-16% CaO , 8-21.5% SrO , 14-31.5% BaO , 0-3% MgO , 0-4% B_2O_3 와 잡다한 소량의 다른 산화물을 함유한다. 이 범주에서 유리 조성물을 제조하기 위한 로 온도는 종래의 모든-배치-물질-함께 법을 사용하여 1650 °C만큼 높게 다다를 수 있다. 상대적으로 높은 %의 내화성 물질인 SiO_2 와 Al_2O_3 때문에, 폼과 특히 스킵 형성은 잘 알려져 있다. 본 발명의 공정을 사용하여, $B(OH)_3$,

CaCO₃, MgCO₃, SrCO₃, B₂O₃, CaO, MgO, SrO, Sr(NO₃)₂, BaCO₃와 Ba(NO₃)₂를 포함하는 계산된 양의 그룹 A 물질을 혼합하고, 용융하여 프리트를 형성하고 프리트는 그 후 그룹 B 물질, 즉 SiO₂ 및 Al₂O₃ 와 혼합되고, 용융되며, 예를 들면, 퓨전 드로우 공정에 의해 유리로 형성된다. 본 발명은 이러한 타입의 유리 조성물에 대해 스크림을 감소시키는 데 있어서 성공적이다.

실시예

<50> 본 발명은 다음의 실시예에 의해 더욱 설명되지만 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

<51> 일련의 유리 조성물들이 (i) 모든 배치 물질들이 함께 용융되는 종래의 용융 공정과 (ii) 본 발명의 용융 공정을 사용하여 용융되었다. 다음의 실시예들과 관련된 유리는, 산화물 기준 몰%로,

SiO ₂	64-70	MgO	0-5
Al ₂ O ₃	9.5-14	CaO	3-13
B ₂ O ₃	5-10	SrO	0-5.5
TiO ₂	0-5	BaO	2-7
Ta ₂ O ₅	0-5	MgO+CaO+SrO+BaO	10-20

<52>

<53> 로 필수적으로 구성된 조성물(a) 또는

<54> 산화물 기준 몰%로,

SiO ₂	65-75	MgO	0-3
Al ₂ O ₃	7-13	CaO	0-5
B ₂ O ₃	5-15	SrO	0-5

<55>

<56> 로 필수적으로 구성된 조성물(b) 중 하나를 갖고, 필수적으로 BaO가 없다.

<57> 실시예에서, 모든 출발 물질들은 만약 사용된다면, SiO₂, Al₂O₃, MgCO₃, CaCO₃, BaCO₃, Ba(NO₃)₂, SrCO₃, Sr(NO₃)₂, MgO, SrO, B₂O₃ 및/또는 B(OH)₃이었다. As₂O₅와 Sb₂O₅와 같은 청징제는 매우 작은 양으로 사용되었다. 사용된 출발 물질의 양은 각 계획된 최종 유리 조성물에 따라 계산되었다. 따라서, 본 출원의 목적을 위하여, 이러한 유리용 그룹 A 물질들은 Ba(NO₃)₂, MgO, SrO, B(OH)₃, B₂O₃을 포함하고 만약 있다면 탄산염을 포함하였다. 청징제는 최종 유리에서 이들의 더욱 균일한 분배를 위하여 그룹 A 물질에 첨가되었다. 그룹 B 물질들은 SiO₂, Al₂O₃를 포함한다.

<58> 프리트의 제조와 유리의 제조를 위한 그룹 A 물질의 예비-용융을 포함하는 용융은, 종래의 공정 또는 그룹 A 물질 프리트와 그룹 B 물질을 용융하는 본 공정 중 어느 하나에 의해 실험실의 양 백금 도가니에서 수행되었다. 유리 조성물을 제조하기 위한 본 공정은 또한 큰 산업적 규모로도 사용될 수 있다.

<59> 다양한 예들과 관찰은 용융 공정을 연구하기 위해 사용되었다. 비디오 카메라는 용융 공정을 관찰하기 위해 사용되었다. 용융 공정의 임의의 바람직한 포인트에서, 가열은 중단되고, 배치는 즉각 냉각되며 고체화된 샘플의 콜드 오토포시(cold autopsy)가 수행된다. 현미경은 샘플에서 기체, 고체 및 액체 함유물을 연구하기 위해 사용되었다.

<60> 실시예 1(비교예)

<61> 본 실시예에서, 종래의 용융 공정은 사용되었다. 따라서, 계산된 양의 출발 물질들은 텀블(tumble) 혼합되었고, 로 속으로 충전되었으며, 약 1600℃로 가열되고 용융되었다. 실질적 아웃게팅은 200-1500℃의 넓은 온도 범위 동안 관찰되었다. 500-600℃사이의 온도에서, 폼은 형성되기 시작하였다. 고체 입자의 스크,

폼, 기체 버블은 약 1100-1400 ℃의 온도 범위에서 관찰되었다. 도 2는 용융 과정 동안 1600℃에서 40 분 후 즉시 냉각된 샘플 A의 단면도를 나타낸다. 많은 기체 보이드(void)와, 기체 포켓, 고체 입자 및 용융된 유리의 탑에의 액체를 포함하는 두꺼운 스킴층이 분명하게 드러나 있다. 도 2에 도시된 바와 같이 탑위의 하얀 물질은, 용융된 유리 와 함께, 용융되지 않은 실리카와 알루미늄이었다.

<62> 실시예 2(본 발명)

<63> 본 실시예에서는 본 발명의 방법이 사용되었다. 계산된 양으로 상기에서 언급된 그룹 A 물질은 텀블 혼합되고 혼합기 속으로 충전되었다. 혼합기는 약 1100℃까지 가열되었는데, 이 온도는 매우 유동적인 액체를 형성하기 위해 용융되는 온도이다. 그 다음, 이의 아웃게싱이 실질적으로 완료될 때까지 그리고 움직이지 않는 버블없는 액체가 얻어질 때까지 약 1-2시간 동안 이 온도에서 유지되었다. 그 다음, 용융된 물질은 냉각되었고, 약 80-메쉬 크기의 프리트는 이로부터 제조되었다. 프리트는 결정성이고 다중상처럼 보였다. 그 후, 프리트는 직접적으로 그룹 B 물질과 혼합되었다. 결과 혼합물은 용융기 속으로 충전되었고 가열되었으며 용융되었다. 종래의 공정과 비교하여, 용융 공정 동안의 아웃게싱은 놀랍게도 감소되었다. 실시예 1에서의 샘플 A에 대응하는 유리 조성물은 또한 본 발명의 공정을 이용하여 용융되었고, 용융된 유리 샘플은 샘플 B로 이름 붙여졌다. 샘플 B는 용 과정 동안 1600℃에서 40 분 후 즉시 냉각되었고, 이는 실질적으로 실시예 1의 샘플 A에 대한 동일한 스태프 포인트였다. 샘플 B의 단면도는 도 3에 도시되었다. 도 2에 대한 도 3의 비교는, 샘플 B가 용융된 유리의 탑위에 만약 있다면 훨씬 적은 스킴을 갖는다는 것을 도시한다. 현미경 분석은 실리카 그레이이 도 2에 도시된 종래의 배치 파일에서의 실리카 그레이보다 용해의 나중 상태에 있다는 것을 도시하였다. 분명하게, 본 발명의 공정은 유리 용융 공정 동안 스킴 형성을 감소시키는 역할을 하였다.

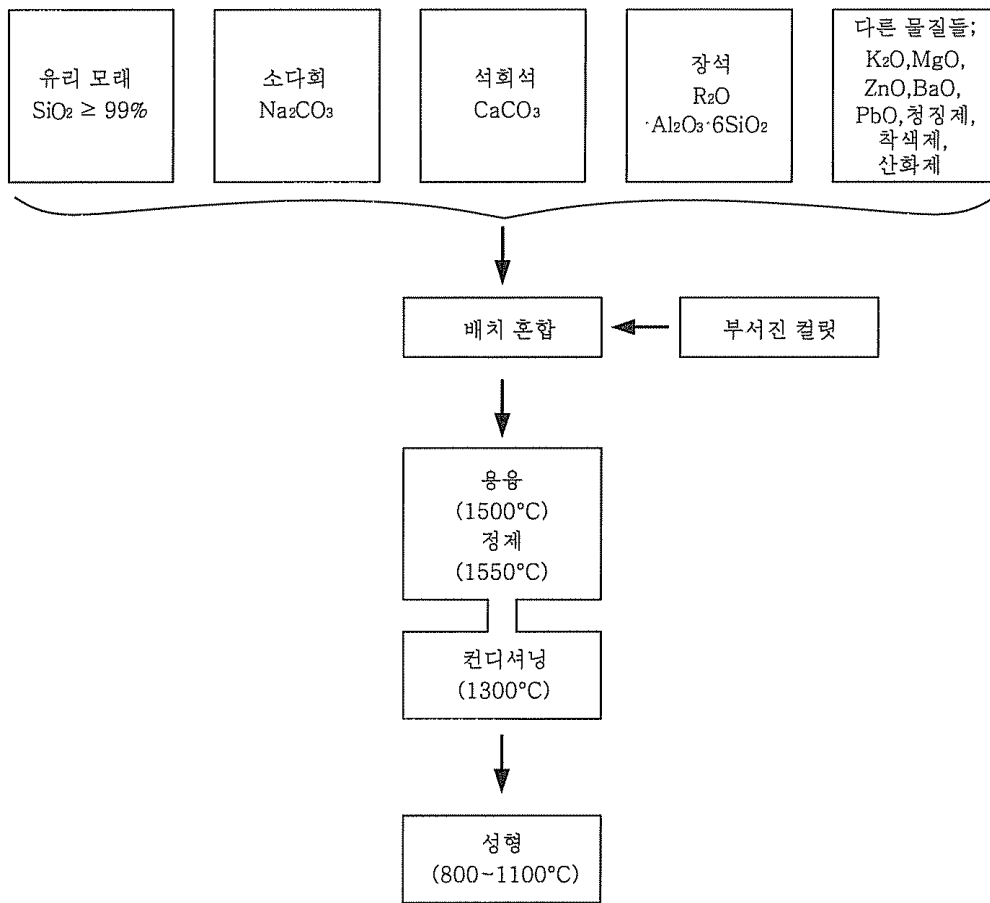
<64> 이상에서는 본 발명의 특성의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 실시예에 한정되지 아니하며, 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변형은 청구 범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- <47> 도 1은 크로스-파이어(cross-fire) 연료-연소 유리로에서 일반적인 소다-석회 유리를 용융시키는 종래의 공정을 보여주는 개략적인 플로우 차트이고;
- <48> 도 2는 종래의 배치 용융 공정을 사용하는 것에 의해 용융된 유리 샘플의 단면도를 보여주는 도이고;
- <49> 도 3은 도 2의 샘플과 같게 계획된 조성물을 갖되 본 발명의 공정에 따라 기체가 제거된 프리트를 이용함으로써 용융된 유리 샘플의 단면도를 보여주는 도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

