

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5305189号
(P5305189)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl. F1
C03B 5/225 (2006.01) C03B 5/225

請求項の数 17 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-250386 (P2000-250386)	(73) 特許権者	504299782
(22) 出願日	平成12年8月21日 (2000.8.21)		ショット アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2001-89158 (P2001-89158A)		Schott AG
(43) 公開日	平成13年4月3日 (2001.4.3)		ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラッセ 10
審査請求日	平成19年7月17日 (2007.7.17)		Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
審判番号	不服2009-4466 (P2009-4466/J1)	(74) 代理人	100097135
審判請求日	平成21年3月2日 (2009.3.2)		弁理士 ▲吉▼田 繁喜
(31) 優先権主張番号	19939771:6	(72) 発明者	ヒルデガルト、レーメル
(32) 優先日	平成11年8月21日 (1999.8.21)		ドイツ連邦共和国、61184 カルペン、ハイデガッセ 9
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	ヴェルナー、キーフェル
			ドイツ連邦共和国、55126 マインツ、ジュピターヴェーク 19
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融ガラスの清澄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融ガラス中の清澄剤により清澄ガスが発生する溶融ガラスの清澄方法において、少なくとも1種の清澄剤が溶融ガラスに添加されること、この溶融ガラスについて上記清澄剤による清澄ガスの最大放出が1600 を超える温度で生起すること、及び溶融ガラスは1700 ~ 2800 の温度に加熱されることを特徴とする溶融ガラスの清澄方法。

【請求項 2】

溶融ガラスは1700 ~ 2400 の温度に加熱されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

溶融ガラスの粘度を 10^3 dPa s 未満のレベルに設定することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

溶融ガラスの粘度を 10^2 dPa s 未満のレベルに設定することを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

溶融ガラスを、清澄剤による清澄ガスの最大放出が生起する温度に加熱することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

添加される清澄剤が、レドックス化合物、又は SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、Zn

O、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_5 、 PrO_2 、 Sm_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Eu_2O_3 、 TbO_2 及び Yb_2O_3 よりなる群から選ばれた少なくとも1種のレドックス酸化物であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

添加される清澄剤が、清澄作業中に酸素を放出し、金属状態に変換される金属酸化物であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

添加される清澄剤が、 ZnO 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Bi_2O_3 及び SnO よりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属酸化物であることを特徴とする請求項7に記載の方法。

10

【請求項9】

添加される清澄剤が、1600 を超える温度で 10^5 Pa より大きな蒸気圧を有する無機塩であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

添加される無機塩が、ハロゲン化物であって、 KCl 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $LaCl_3$ 、 $CeCl_3$ 、 $YbCl_2$ 、 $ErCl_3$ 、 $PrCl_3$ よりなる群から選ばれた塩化物又は LiF 、 NaF 、 KF 、 ZnF_2 、 MgF_2 、 BaF_2 、 CeF_3 よりなる群から選ばれた弗化物もしくは希土類弗化物を含むことを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】

添加される清澄剤が、1600 を超える温度で分解し、清澄ガスを放出し、かつ分解生成物が 10^5 Pa より大きなガス圧を有する無機塩であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項12】

添加される無機塩が、オキソ陰イオンを含有する化合物又は K_2SO_4 、 $MgSO_4$ 、 $CaSO_4$ 、 $SrSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、 $La_2(SO_4)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種の硫酸塩であることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

清澄ガスの放出が1つ又はそれ以上の清澄剤により行なわれることを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

無毒性の清澄剤が添加されることを特徴とする請求項1乃至13のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項15】

清澄剤が物理的清澄方法により補助されることを特徴とする請求項1乃至14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

溶融ガラスが強制冷却るつぼ又は強制冷却タンク炉内で加熱されることを特徴とする請求項1乃至15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

溶融ガラスが強制冷却スカルるつぼ内で高周波手段により加熱されることを特徴とする請求項1乃至15のいずれか一項に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融ガラス中の清澄剤により清澄ガスが発生する溶融ガラスの清澄方法に関する。

溶融ガラスとの関係において、用語「清澄」は、溶融材料からのガス気泡の除去を意味するものと理解される。異質のガスや気泡ができる限りない状態にするためには、溶融混合物は十分に混合し、脱ガスすることが必要である。

【背景技術】

50

【0002】

溶融ガラス中のガスや気泡の挙動や、それらの除去方法については、例えば、ハー・イエブセン・マーヴェデル(H. Jebesen - Marwedel)及びエル・ブリュクナー(R. Bruckner)編「ガラス技術製造エラー(Glass Engineering Manufacturing Errors)」第3版、1980年、シュプリンガー・フェルラーク(Springer Verlag)社、第195頁以降に記載されている。

一般的に言って、清澄ガスが発生する方法において著しく異なる2つの清澄原理が知られている。

【0003】

物理的清澄方法においては、例えば、温度を上げることによって溶融ガラスの粘度が低減する。従って、粘度を低減するために、溶解及び冷却期間中よりも清澄中に溶融ガラスのより高い温度が設定される。選定される清澄温度が高いほど、溶融材料からの気泡の除去は効果的である。可能であれば、溶融材料の粘度は 10^2 dPas未満であるべきである。しかしながら、許容可能な最高清澄温度は使用される溶解装置の壁材料のそのような温度に耐える能力により制限され、Pt合金が用いられる場合、せいぜい1600であり、耐火煉瓦が用いられる場合、せいぜい1650 ~ 1700である。

【0004】

さらに、物理的清澄方法は、溶融ガラス内部の流れが、ポーリングにより或いは吹き込みガスにより溶融材料の機械的移動を生じさせることにより影響されるという事実、及び溶融材料は音又は超音波の作用により機械的に振動される、或いは気泡は遠心処理により除去されるという事実により識別される。さらにまた、真空(真空清澄)又は圧力(高圧清澄)が用いられ、或いは激化した気泡核形成が表面の粗面化により開始される。

【0005】

最も一般的には、化学的清澄方法が採用される。係る方法の原理は、溶融材料にガスを分解して分離する化合物、もしくは高温で揮発する化合物、又は高温での平衡反応においてガスを放出する化合物を添加することにある。

最初のグループの化合物としては、例えば、ソーダ石灰ガラス材料の清澄に用いられる硫酸ナトリウムがある。この場合、1300 ~ 1450の温度範囲で SO_2 及び O_2 が放出され、最高1380である。この温度範囲は、このタイプのガラス材料の清澄範囲にほぼ相当する。

【0006】

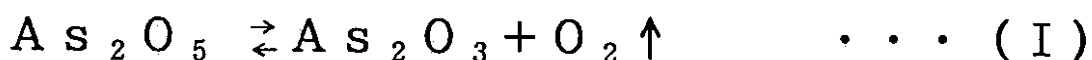
高い清澄温度でそれらの蒸気圧のために揮発性があり、またそのように作用する化合物としては、ハロゲン化物が挙げられる。例えば、一連のホウケイ酸ガラス材料はNaClを用いて清澄される。

最後に、最後に述べたグループの物質は、例えば、砒素酸化物やアンチモン酸化物などの所謂レドックス清澄剤を含む。この場合、用いられるレドックス清澄剤は、互いに温度依存平衡状態にある少なくとも2つの酸化状態を生じ得る多価イオンであり、高温でガス、一般に酸素が放出される。

【0007】

溶融材料中に溶けている物質のレドックス平衡は、例えば砒素酸化物については下記式(I)により表わすことができる。

【化1】



【0008】

上記式(1)についての平衡定数Kは、下記式(II)に示すように公式化できる。

10

20

30

40

【化2】

$$K(T) = \frac{aAs_2O_3 \cdot pO_2}{aAs_2O_5} \dots (II)$$

この式において、 aAs_2O_3 及び aAs_2O_5 はそれぞれ三酸化砒素及び五酸化砒素の活量を表わし、 pO_2 は酸素のフガシチーを表わす。

10

平衡定数Kは非常に温度依存性であり、規定された酸素フガシチー pO_2 は温度及び砒素酸化物化合物の活量を用いることによって設是できる。

【0009】

化学的清澄については、実質的に3つの清澄作用を識別することが可能である。

1) 一次清澄作用：添加した清澄剤の分解の際に形成されるガス、例えばレドックス清澄剤からの酸素が、混合物の分解の際に形成される気泡、例えば CO_2 、 N_2 、 H_2O 、 NO 、 NO_2 気泡中に拡散する。

2) 二次清澄作用：溶解ガラスからガスが除去され、必然的に添加した清澄剤による自発的なガス気泡の形成、例えばレドックス清澄剤からの O_2 気泡の形成を伴う。 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 NO 、 NO_2 などの異質ガスは、それらの分圧が $10^5 Pa$ 未満であってもこれらの清澄ガス中に拡散できる。

20

3) 所謂再吸収作用：上記1)及び2)のようにして形成された気泡、及び温度低下の場合、なお溶融材料中にある例えば酸素の温度低下により膨張した気泡が、例えばレドックス平衡(I)の場合には出発材料に向っての平衡のシフトを通して溶解される。

【0010】

1700 以上で $10^2 dPa s$ 未満の粘度を有するのみの高融点ガラス材料については、 Na_2SO_4 、 $NaCl$ 、 As_2O_5 又は Sb_2O_5 などの公知の清澄剤は有効ではない。清澄ガスは溶融中早い段階で放出され、従って二次清澄作用についてはもはや清澄ガスはなくなってしまっている。一次清澄作用のみが起こる。 As_2O_5 や Sb_2O_5 などの標準的なレドックス清澄剤は、1150 ~ 1500、最大1220 ~ 1250 で清澄酸素を放出するとき有効であり、清澄温度外での酸素の放出は、実質的にガラス組成及び清澄剤組成(1つ又はそれ以上の清澄剤)に依存する。特に高融点ガラス材料については、少しでも清澄作用を得るために実際に必要な量よりも多量の清澄剤を添加する必要がある。しかしながら、多量の清澄剤を添加すると、特に砒素酸化物やアンチモン酸化物を用いた場合、これらは非常に毒性があり、かつ高価な化合物であるため、特有の欠点がある。さらに、このような清澄剤の添加はガラス材料の特性に悪影響を及ぼし、また一般に高価な化合物であるため製造コストを引き上げる要因となる。錫フロート浴との相互作用のために、砒素酸化物及びアンチモン酸化物はフロートガラス法には用いることができない。高融点ガラス材料のみが、従来達成可能な温度以上の温度で、清澄に有利な $10^2 dPa s$ 未満の粘度に到達するという事は、このような材料は清澄困難であり、さもなくば効果的な清澄は総体的に不可能であることを意味している。

30

40

【0011】

一連の特許は SnO_2 を用いることを試みており、これは高融点ガラス材料用の清澄剤として、高温でその最大レベルの清澄ガスを放出する。

例えば、ドイツ特許DE 196 03 698 C1号には、アルカリ金属を含有しないアルミノホウケイ酸ガラスを清澄化するための清澄剤として0.5 ~ 2.0質量%の SnO_2 を用いることが開示されており、溶融ガラスの清澄は1600 で行なわれている。

化学的に調質できるアルミノケイ酸ガラスを清澄化するための清澄剤として0.02 ~ 1.0モル%の SnO_2 及び0.02 ~ 0.5モル%の CeO_2 を用いることは、ドイツ特

50

許DE 196 16 633C1号に記載されている。清澄はPtるつば内で1580で行なわれている。

【0012】

アルカリ金属を含有しないアルミノホウケイ酸ガラスを清澄化するための清澄剤として、好ましくは硝酸塩と共に、0.5～2.0質量%の SnO_2 を用いることも、ドイツ特許DE 196 17 344C1号に開示されており、石英るつば内で1620の清澄温度に設定されている。

ドイツ特許DE 197 39 912C2号には、清澄剤としてとりわけ0.2～1質量%の SnO_2 と0.1～0.5質量%の CeO_2 を用いることが記載されており、非常に良好な清澄作用が2つの清澄剤の組み合わせによって達成されると指摘されている。クレームされているアルミノホウケイ酸ガラスは、 SiO_2 セラミックから作製されたるつば内で1620の温度で清澄化される。

10

【0013】

SnO_2 による清澄ガスの最大放出は、従来達成できる熔融温度の上限領域にある。従って、これら全ての実施例においては、一般に清澄剤を高レベルに計量することによって高融点ガラス材料を清澄化するように試みられているが、これはしばしば製品特性に悪影響を及ぼし、例えば SnO_2 の場合には結晶化安定性に、或いは CeO_2 などの着色酸化物の場合には製品の着色中心に悪影響を及ぼす。高融点ガラス材料の場合、融解温度はセラミック耐火材料又は白金製のタンク炉にとって最大限許容可能な温度領域にある。

アルミノホウケイ酸ガラス及びガラスセラミック材料については、清澄にとって有利な 10^2 dPa s 未満の粘度範囲は、1700を超える温度、即ち従来の溶解技術及び清澄方法を用いて到達することのできない温度領域においてのみ到達できる。

20

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、熔融ガラス中の清澄剤により清澄ガスが発生する熔融ガラスの清澄方法であって、公知の清澄剤の清澄潜在力を十分に活用可能とし、新規な清澄剤の使用を許容し、高融点ガラス材料の清澄、特に1700を超える温度でのみ 10^2 dPa s 未満の粘度に到達するガラス材料の清澄を改善し或いは可能とし、再沸騰傾向を低減し、毒性の清澄剤を使用しなくても済み或いは使用を著しく低減し、そして(一定の或いは改善さえされた清澄作用を維持しながら)清澄剤を少量で計量可能とする方法を見出すことにある。清澄剤による清澄ガスの放出は、熔融ガラスの粘度が十分に低くて気泡が熔融材料の表面に素早く上昇するような温度範囲で起こるべきである。

30

さらに、従来技術に比べて、清澄時間を著しく短縮し、及び/又は著しく小さな清澄容積を可能とするような方法であるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するために、本発明によれば、熔融ガラス中の清澄剤により清澄ガスが発生する熔融ガラスの清澄方法において、少なくとも1種の清澄剤が熔融ガラスに添加されること、この熔融ガラスについて上記清澄剤による清澄ガスの最大放出が1600を超える温度で生起すること、及び熔融ガラスは1700～2800の温度に加熱されることを特徴とする熔融ガラスの清澄方法が提供される。

40

本発明の方法の有利な修正点は、前記した特許請求の範囲の従属請求項に記載のサブジェクトマターを形成している。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る清澄方法の利点は、本質的に、従来技術とは異なり、公知の清澄剤の清澄潜在力が十分に活用されることにある。改善され、従ってより効果的な清澄は、標準的な量の公知の清澄剤を用いることによって達成され、或いはこれまで達成されたものと同程度の良好な清澄が、より高い清澄温度のために、従来よりも少量の公知の清澄剤を用いる

50

ことによって得られる。

【0017】

本発明に係る方法はまた、高融点ガラス材料に対する二次清澄も遂行可能である。溶融ガラスが1700 ~ 2800 の温度に加熱されること、及び清澄剤による清澄ガスの最大放出が1600 を超える温度で生起するという事は、清澄ガスの自発的気泡が初めてこの温度範囲で発生することを意味する。清澄ガスの気泡形成のための温度範囲は、ガラスの溶融のための温度範囲の上にある。溶融後に溶融ガラス中に残存する、例えばCO₂、NO₂、SO₂、H₂Oなどの残留ガスは、それらの分圧が既に10⁵ Pa未満であっても清澄ガスの気泡中に拡散できる。残留ガスの分圧が低下することにより、溶融ガラスの再沸騰の危険性は著しく減少する。これまで慣用されてきたAs₂O₅やSb₂O₅などの毒性の清澄剤は全く使用しなくて済み、或いは係る清澄剤の量を著しく低減できる。一般的に言えば、溶融ガラスの一定の又は改善さえされた清澄を維持しながら、著しく少量の清澄剤を計量添加できる。さらに、清澄時間を著しく短縮でき、また清澄容積を著しく低減できる。

10

【0018】

好適な操作においては、清澄のための溶融ガラスは1700 ~ 2400 の温度に加熱され、清澄剤による清澄ガスの最大放出は1600 を超える温度、好ましくは1700 を超える温度で生起する。

【0019】

有利な化学的清澄に加えて、高温の結果改善される物理的清澄もまた重要な役割を果たす。もたらされる高温では溶融材料の粘度は低下し、それによって気泡が上昇する速度は著しく増大する。従って、2400 に加熱された溶融ガラス中を気泡が上昇する速度は、1600 に加熱された相当する溶融材料中を上昇する速度よりもおよそ100倍大きい。このことは、上昇速度が100倍高くなるため溶融に対する残留時間(清澄時間)を100倍短縮できることを意味する。

20

【0020】

さらに、溶融材料中に溶けている異質ガス(CO₂、N₂、...)の拡散は、高温では従来の温度におけるよりも高い。その結果、脱ガスはより急速に進行する。ガス類はより急速に清澄気泡中に拡散する。さらにまた、高温では溶融ガラスの著しい対流があり、溶融ガラスの各容積エレメント(単位)は溶融ガラスの表面に近い部分に等間隔で移行することが確実に行なわれ、この領域において気泡はそれらに作用する浮力のために排出される。さらに、対流が起こることによって、溶融材料の各容積エレメントは清澄装置の最も熱い領域を通過し、それによって清澄剤はそれらの十分な潜在能力を顕現できる。

30

【0021】

これら全ての作用の組合せ、即ち化学的清澄、高温による気泡の膨張、著しい対流及び低粘度のための気泡の高い上昇速度の組合せにより、急速で効果的な溶融ガラスの清澄が達成される。

例えば、50リットルの容積の溶解装置内における1600 の温度で50cm深さの溶融ガラスについて代表的な清澄時間は、0.3mm未満の半径の全ての気泡をそれらの浮力を用いて除去するためには1日である。これに対して、2400 の清澄温度での清澄時間は、対流を考慮に入れないと5分、対流を考慮に入れると2分となる。

40

【発明を実施するための形態】

【0022】

好ましくは、溶融ガラスの粘度は10³ dPa s未満のレベル、特に好ましくは10² dPa s未満のレベルに設定される。粘度を下げることによって、予測されるように、気泡の上昇をより容易にし、清澄に良い影響を及ぼすけれども、この作用は清澄剤の使用を免除するほど十分なものではない。アルミノケイ酸ガラス及びガラスセラミック材料については、1650 を超える温度、しばしば1700 を超える温度で10² dPa s未満の粘度に達するので、これらのガラス材料は初めて効果的な、即ち改善された短時間の清澄に付することができる。

50

【0023】

溶融ガラスを、清澄剤による清澄ガスの最大放出が生起する温度、即ち最少量の清澄剤を用いて最大量の清澄ガスが発生し、放出される温度に設定するようにして本発明の方法を実施すれば特に有利であり、これによって溶融ガラスの清澄に寄与する。

【0024】

本発明の清澄方法をできるだけ有利に実施するためには、添加される清澄剤がレドックス化合物、特に SnO_2 、 CeO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_5 、 PrO_2 、 Sm_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Eu_2O_3 、 TbO_2 及び/又は Yb_2O_3 などのレドックス酸化物であることが好ましい。本質的に、1500 を超える温度、特に1600 を超える温度で最大量の清澄ガスを放出する全てのレドックス化合物が適している。同様に1600 を超える温度で最大量の清澄ガスを放出する幾つかの希土類酸化物もレドックス清澄にとって重要である。

【0025】

SnO_2 や CeO_2 などの公知の清澄剤でも、1500 を超える温度で最大量の清澄ガスの放出が起こること、及び驚くべきことに Fe_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_5 、 PrO_2 、 Sm_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Eu_2O_3 、 TbO_2 及び/又は Yb_2O_3 などのレドックス酸化物を清澄剤として使用して等しく良好な効果を奏すること、これらの酸化物からも同様に1500 を超える温度で最大量の清澄ガスの放出が起こることを示すことができた。

【0026】

このようなレドックス化合物の幾つかの例並びに酸素が放出される温度範囲を下記表1に示す。レドックス化合物から酸素が放出される温度も、ガラス材料の組成に依存する。

【表1】

レドックス反応と最大酸素放出の温度範囲	
レドックス反応	O_2 放出
$2\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$	1500 ~ 1700 °C
$\text{SnO}_2 \rightleftharpoons \text{SnO} + 1/2\text{O}_2$	1600 ~ 1900 °C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{FeO} + 1/2\text{O}_2$	1800 ~ 2000 °C
$\text{MoO}_3 \rightleftharpoons \text{MoO}_2 + 1/2\text{O}_2$	1800 ~ 1900 °C
$\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn} + 1/2\text{O}_2$	1900 ~ 2100 °C
$2\text{TiO}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$	2000 ~ 2200 °C
$\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	2200 ~ 2400 °C
$\text{Bi}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Bi} + 3/2\text{O}_2$	1700 ~ 1800 °C

表1に示される温度範囲は、アルミノケイ酸ガラス材料を用いて測定したものである。

【0027】

本発明は、これらのレドックス化合物或いは多価レドックス化合物に限定されるものではない。1600 ~ 2400 の温度で酸素を放出し、金属状態に変換される化合物、例えばZnO、SnO、Sb₂O₃、As₂O₃及びBi₂O₃などもレドックス清澄に適している。

どのレドックス化合物が清澄剤として用いられるかは、ガラスに課される他の要求に依存する。

【0028】

レドックス化合物の多くはガラスを着色する。本発明の方法によれば、少量の清澄剤でさえも、多くの場合には0.2質量%未満でさえも、清澄を著しく改善するという事は、この点(着色)に関して良い効果をもたらす。すなわち、着色を抑制できる。

着色作用に加えて、希土類酸化物の多くは非常に高価であり、また例外的な状況下でのみ適している。

広範囲のレドックス化合物を使用できるということは、本発明の方法によって多くの場合に毒性のアンチモン含有清澄剤及び/又は砒素含有清澄剤を全く使用しなくて済むようにできることを意味している。

【0029】

レドックス清澄剤の他に、高温清澄のための清澄剤として無機塩類を使用することも可能であり、係る無機塩類は1500 を超える温度、特に1600 を超える温度で10⁵ Paよりも大きな蒸気圧を有する。好ましくは、混合物に清澄剤として添加される無機塩はハロゲン化物である。

【0030】

前記したように、ハロゲン化物の清澄作用は、これらが気体状態に移行するという事に帰する。1500 を超える温度、特に1600 を超える温度で最大量の清澄ガスを放出する塩化物の例としては、KCl、CaCl₂、BaCl₂、LaCl₃、CeCl₃、YbCl₂、ErCl₃、PrCl₃などが挙げられる。塩化物の他に、特に1500 を超える温度で>10⁵ Paの蒸気圧を有する多数の沸化物も使用でき、例えばLiF、NaF、KF、ZnF₂、MgF₂、BaF₂、CeF₂或いは一連の希土類沸化物などが挙げられる。

【0031】

同様に1500 を超える温度で>10⁵ Paの蒸気圧を有する多数の臭化物も、基本的に本発明に従って清澄剤として用いることができる。しかしながら、可能な場合には健康上及び安全性の理由からこのような臭化物の使用は避けるべきである。

【0032】

ハロゲン化物による清澄の間、各々の場合に、ハロゲン化物が添加された混合物中の化合物とは無関係に、最も近い蒸気圧を有するハロゲン化物が形成され最初に蒸発するようにすべきである。例えば、もしガラスがリチウム酸化物を含有し、KClが清澄剤として添加されていれば、LiClがおよそ1350 で蒸発し、一方、KClは1500 を超える温度で蒸発しない。塩素もまたHClとして熔融ガラスから抜け出すことができる。

【0033】

前記したハロゲン化物清澄剤は、もしガラスが低い蒸発温度のハロゲン化物を形成し得る他の成分を含有していない場合、1500 を超える温度でそれらの清澄作用を示すことができるのみである。

ハロゲン化物の清澄作用もまた、ハロゲン化物のガラス材料中への溶解性がどの程度高いかに依存する。

【0034】

また同様に、添加される清澄剤が、1500 を超える温度、特に1600 を超える温度で分解して清澄ガスを放出し、かつ分解生成物が10⁵ Paより大きなガス圧を有する無機塩類である場合には有利である。使用される無機塩類は、好ましくはオキソ陰イオ

10

20

30

40

50

ン、特に硫酸塩を含有する。例えば、純粋の Na_2SO_4 はおよそ 1850 で 10^5 Pa より大きなガス圧に達する。硫酸塩の場合、分解によって SO_2 及び O_2 を形成する。

【0035】

1500 を超える分解温度を有する好適な硫酸塩の例としては、 K_2SO_4 、 MgSO_4 、 CaSO_4 、 SrSO_4 、 BaSO_4 及び $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ が挙げられる。但し、本発明の方法は上に列挙した硫酸塩に限定されるものではない。硫酸塩清澄の場合にも、清澄されるガラス材料中への硫酸塩の溶解度が十分に高い場合にのみ効果的な清澄を達成できる。

特にアルミノケイ酸ガラス材料の場合、硫酸塩の溶解度は比較的 low、従って、硫酸塩はしばしば他の清澄剤と組み合わせてのみ用いることができる。

10

【0036】

清澄ガスの放出は、1つの清澄剤により又は多数の清澄剤の組合せにより好適に達成される。

非毒性の清澄剤を添加することが好ましい。

さらに好適な操作においては、前記清澄を先に述べたような物理的清澄法と組み合わせて行なう。

【0037】

溶融ガラスは、好ましくは強制冷却するつぼ又は強制冷却タンク炉内で加熱される。溶融ガラスは強制冷却スカルするつぼ内で高周波手段により加熱されることが特に好ましい。

【0038】

特に高い溶融温度を有し、 1650 を超える温度でのみ 10^2 dPa s 未満の粘度に達するガラス材料は、本発明に係る方法によって効果的に清澄化される。

20

【0039】

必要な清澄剤量は $0.01 \sim 3$ 質量%の範囲にあり、従って、清澄温度及び清澄時間に依存する。最適なレドックス清澄剤又は最適なレドックス清澄剤の組合せは、必要な清澄温度に応じて前記表1から選択できる。逆に言えば、表1は、清澄剤による清澄ガスの最大放出が起こる清澄温度を決定する参照点を提供している。そこで、各々の溶融ガラス組成物について、また特定の清澄剤について又は多数の特定の清澄剤についての最適な清澄温度を決定するために、簡単な実験を採用することができる。溶融材料の粘度は、清澄剤の選定において重要な役割を果たす。効果的な清澄のためには、粘度は 10^3 dPa s 未満、好ましくは 10^2 dPa s 未満であるべきである。粘度が低い程、清澄にとってより有利である。高温清澄部分を加熱するために必要なエネルギーコストは、最適化できる割合を制限する因子とみなされるべきである。何故ならば、清澄温度が高くなるにつれて溶解装置の壁を通してのエネルギー損失も大きくなるため、これらのコストも上昇するためである。

30

【0040】

高溶解温度でのエネルギー損失は低レベルに維持できる。何故ならば、必要な清澄するつぼの寸法は高い清澄速度のために小さくできるからである。

高い揮発性の成分を有するガラス材料の場合、これらの高揮発性成分の蒸発は清澄温度が上昇するにつれて増大する点に注意すべきである。

40

【実施例】

【0041】

以下、実施例及び添付図面を参照しながら本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されないことはもとよりである。

【0042】

図1及び図2は、以下のアルミノケイ酸ガラスの 100 cm^3 当りの気泡の数及び気泡サイズを清澄温度に対してプロットしたものであり、図1は清澄化前、図2は本発明に従って清澄したアルミノケイ酸ガラスについてのデータを示している。

質量%表示で Li_2O 3.75%、 Na_2O 0.50%、 MgO 0.50%、 Al_2O_3 22.0%、 SiO_2 65.0%、 TiO_2 2.5%、 V_2O_3 0.3%、 Zn

50

O 1.75%、ZrO₂ 1.7%、BaO 2.0%の組成を有するアルミノケイ酸ガラスについて、最適清澄温度は2300 であることがわかった(図1参照)。僅かに0.09質量%のSnO₂を添加するだけで、最適清澄温度を2000 に引き下げることが可能である(図2参照)。

【0043】

ホウケイ酸ガラス材料(Schott Glas 8412)の場合、少量の鉄酸化物及び清澄剤としての硫酸塩の組合せにおいて、1900 あたりの清澄温度で非常に良好な気泡品質が得られた。得られた気泡品質は、清澄剤として酸化砒素を用い、慣用の1600 の清澄温度を採用して行った比較試験の場合よりも優れていた(およそ4倍)。

【0044】

ソーダ石灰ガラス(テレビスクリーンガラス)の場合、CeO₂、ZnO、TiO₂及びおよそ1800~2000 の温度を用いて気泡の数について非常に良好な結果を達成することができた。本例で達成された気泡品質は、慣用温度で酸化アンチモンを用いて清澄した場合よりも著しく優れていた。

【0045】

これらの高温法による全ての実施例において、所要の清澄時間は約30分であった。これらは、毒性の清澄剤、酸化砒素又は酸化アンチモン及び約1600 の慣用の清澄温度を用いて達成されたものよりも著しく短い清澄時間であった。この場合、るつぼ試験を用い、高温清澄で達成されたものと同様の気泡数を達成するためには、従来の酸化砒素又は酸化アンチモンでの溶解については少なくとも3時間の清澄が必要であることがわかった。高温試験におけるより短い清澄時間は、より高い清澄温度に帰因する。レドックス反応の温度が高くなる程、温度が高くなるにつれて拡散係数も増大するためにより急速に気泡が形成し、成長し、また熔融材料の粘度が低くなるためにより早く気泡も上昇する。

【0046】

高温で行なつたるつぼ試験では、CeO₂又はSnO₂などの清澄剤は慣用されている温度におけるよりも著しく効果的な清澄作用を示した。酸化セリウム及び酸化錫の場合、このことは、これらの酸化物は約1500~1600 の範囲で既に初期量の酸素を放出するけれども、本発明の過程で明らかにされたように、従来到達できた温度以上の温度でのみ、還元状態に向かつての平衡の著しいシフトが起こることによって説明できる。硫酸塩の場合、試験によって、清澄温度が2400 まで上昇するにつれて分解は連続的に増大することが明らかになった。これは残留硫酸塩含量の減少によって表わされる。硫酸塩の清澄作用は、清澄温度が増大するので改善される。さらに、高温で硫酸塩を用いて清澄されたガラス材料の再沸騰の可能性は、残留硫酸塩含量が低いために著しく低くなる。

【0047】

本発明の方法に必要な高温には、例えば、好ましくは10kHz~5kHzの範囲にある周波数の電磁場を誘導導入することによって到達できる(高周波溶解)。電磁場は、一般に予備加熱した導電性の熔融ガラス中に交流電流を発生し、これらの電流はジュール効果によって前記した温度に熔融材料を直接加熱する。好ましくは、このようにして加熱された熔融ガラス材料は約1600 で $>0.01 \text{ cm}^{-1}$ の導電率を有する。この方法においては、エネルギーは熔融材料中に直に導入されるので、溶解装置の壁領域を冷却することが可能である。これは熱の自由放射、空冷又は水冷によって行なうことができる。例えば、ドイツ特許DE 33 16 546 C1号に結晶成長用として記載されているような水冷銅管製の所謂スカルフツボが、長期間に亘って安定に保つ清澄装置として有用である。金属壁は、溝を付けるなど、高周波輻射線が透過し得るように設計される。熔融材料の壁領域における水冷のために、その独自のタイプの材料層が形成され、この中に熔融材料は埋没した状態となる。このようにして、3000 までの熔融温度に到達可能である。制限は、本質的に、高周波発生器の最大容量及び冷却水を介して消散できる最大出力によってのみ受ける。このタイプの装置をガラスの清澄に使用できる方法は、ヨーロッパ特許EP 0 176 897 B1、米国特許第4,780,121号、ヨーロッパ特許出願公開EP 0 462 028 A1及び国際公開WO 92/15531 A1に記

10

20

30

40

50

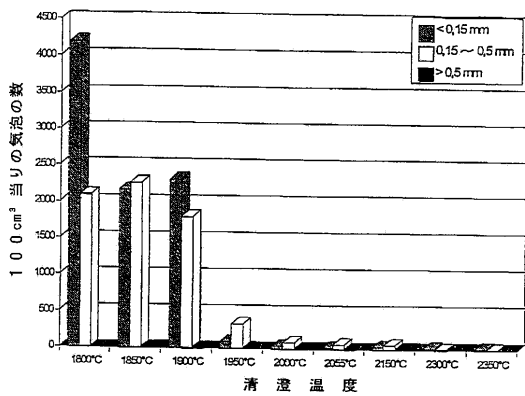
載されている。これらの文献には、従来達成できる1600 までの清澄温度が記載されているが、EP 0 469 028 A1にも2000 を超える高溶解温度及びこのようにして改善される物理的清澄の利点に言及されている。

【図面の簡単な説明】

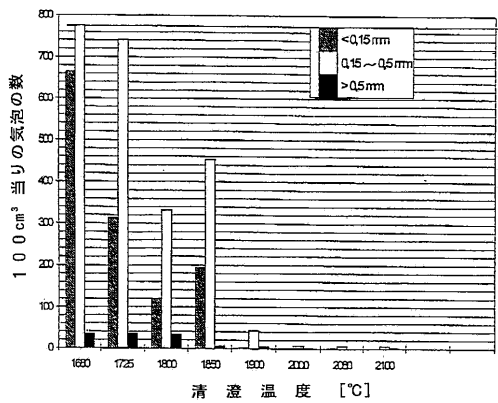
【図1】 アルミノケイ酸ガラスの100 cm³当りの気泡の数及び気泡サイズを清澄温度に対してプロットしたものであり、清澄化前のグラフである。

【図2】 本発明に従って清澄したアルミノケイ酸ガラスの100 cm³当りの気泡の数及び気泡サイズを清澄温度に対してプロットしたグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 デトレフ、ケプセル
ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 6 マインツ、ゼルトリウスリング 3 1 7
- (72)発明者 ペーター、ナース
ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 0 マインツ、オーベレ ボーゲンシュトラッセ 2 5
- (72)発明者 エリッヒ、ロデック
ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 6 マインツ、プリニウスベーク 2 8
- (72)発明者 ウヴェ、コルベルク
ドイツ連邦共和国、5 5 2 5 2 マインツ - カステル、フレッセルベーク 1
- (72)発明者 トーマス、プファイフェル
ドイツ連邦共和国、5 5 2 1 8 インゲルハイム、アウトゥーンシュトラッセ 3

合議体

審判長 松本 貢

審判官 真々田 忠博

審判官 木村 孔一

- (56)参考文献 特開平5 - 2 4 8 5 1 (J P , A)
特開平1 0 - 2 0 3 8 2 8 (J P , A)
特開平1 0 - 3 2 4 5 2 6 (J P , A)
特開平7 - 6 9 6 4 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C04B1/00-5/44