

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C03C 03/087

C03C 04/08

C03B 13/02

(45) 공고일자 1991년04월22일

(11) 공고번호 특 1991-0002398

(21) 출원번호 특 1988-0007942

(22) 출원일자 1988년06월29일

(65) 공개번호 특 1989-0000361

(43) 공개일자 1989년03월13일

(30) 우선권주장 067504 1987년06월29일 미국(US)

(71) 출원인 피이피이지이 인더스트리즈 인코포레이티드 헬렌 에이 패브릭

미합중국 펜실베니아주 핏츠버어그시 22완 피이피이지이 플레이스

(72) 발명자 조오시 앤소니 피코우러로

미합중국 펜실베니아주 로우어 버어렐시 더코우터 드라이브 439  
래리 존 쉘리스탁미합중국 펜실베니아주 베어드포오드시 사서함 233포오드 스트리아트  
차윤근, 차순영

(74) 대리인

**심사관 : 신진규 (책자공보 제2261호)****(54) 투명 적외선 흡수 유리 및 제조방법****요약**

내용 없음.

**대표도****도1****명세서**

[발명의 명칭]

투명 적외선 흡수 유리 및 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 공정을 수행하기 위한 용융 및 정제장치의 바람직한 실시 양태의 획단면도이다.

제2도는 본 발명이 공정을 수행하는데 이용할 수 있는 착색제 첨가 및 균질화 장치의 바람직한 실시 양태의 획단면도이다.

제3도는 본 발명의 실시예와 비교하여 몇몇 선행기술에 있어서의 파장에 대한 투과율의 플롯(plot)을 나타낸다.

\* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10 : 액화(ligue facation)단계	11 : 용해단계
12 : 정제용기	13 : 스트어링 실
14 : 플루우트 형성실	15 : 드럼
16 : 지지고리	17 : 지지체 휙일
18 : 휙일	20 : 뚜껑
21 : 주변 프레임	22 : 버너
23 : 오프닝	24 : 슈우트(shute)
25 : 배치물질의 총	26 : 액화총
27 : 세라믹 내화 부싱(bushing)	28 : 액화 흐름
30 : 내화유역(basin)	31 : 내화루우프(roof)
32 : 전극	33 : 스Kim부분(skimming member)

35 : 플런저(plunger)	36 : 벨브 튜브
37 : 축(shaft)	40 : 내화벽
41 : 측벽	42,43 : 냉각기
44 : 오리피스	50 : 거품총
51 : 액체본체	52 : 진공도관
53 : 버너	54 : 도관
55 : 드레인 튜브	56 : 바닥 부분
57 : 냉각기	59 : 심봉(stom)
58 : 벨브 부재	60 : 용융흐름
60 : 유리의 흐름	61 : 봉
62 : 유리몸체	63 : 스티어러
64 : 용융된 금속	65 : 트월
66 : 리본	67 : 나사 급송기

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 저적외선 에너지 투과율과 비교적 고 가시광선 투과율을 갖는 유리 생산에 관한 것이다. 그러한 유리는 시력의 과도한 손상없이 공기 정화 요구조건을 감소시키기 위한 투명판유리 가시오프닝(glazing vision openings)에 유용하고 특히 차량의 창유리에 적용될 수 있다.

자동차와 같은 밀폐 공간 내에서 유리창을 통한 적외 방사선의 통과는 발열(heat build up)의 주요 원인이 된다. 공기 정화 시스템 상에 위치한 장입율 때문에 또는 공기 정화 장치가 있거나 없이 가주자에게 일어나는 불편함때문에 열의 누적은 바람직하지 못하다. 통상적인 접근은 그러한 적용에 "착색(tinted)" 유리를 사용하는 것인데 이것은 통상적으로 용융하는 동안 유리에 유도되는 다량의 철 때문에 색상에 있어 통상의 "투명"유리 보다는 암록색이다. 철은 적외선범위의 파장(700 나노 미터 이(상)의 방사선을 더 흡수하는 유리가 되게하며 또한 가시광선(시감)투과율을 감소시킨다. 철로 착색된 통상적인 소다-석회-실리카 판유리 제품은 전형적으로 5mm 두께의 시이트(sheet)상에서 일어나기 쉬운 약 25 내지 30%의 적외 방사선을 투과시키고 적외선 투과율을 감소시키는데 적합한 최근의 몇몇 제품은 덜 투과시키지만 15%의 투과율 수준에 가깝다. 시감 투과율을 과도하게 감소시킬수록 적외선 투과율 수준을 심지어, 15% 수준 이하로 더 감소시키는 것이 바람직할 것이다.

유리에 다량의 철을 포함시킴으로써 적외선 투과율을 더 감소시킬 수 있으나 시감 투과율도 또한 적당한 가시 또는 심미적 목적에 바람직하게 생각되는 수준이하로 감소된다는 것이 본 분야에 공지되어 있다.

65%이상, 바람직하게는 적어도 70%의 시감 투과율을 유지하는 것이 바람직할 것이다. 제일철 상태( $Fe^{2+}$ ) 철은 유리(W.A. 웨일, "착색유리"페이지 91)의 적외선 에너지의 흡수의 큰 원인이 된다는 사실을 알았다. 따라서, 주어진 전체 철의 농도에 대해서 제일철 상태의 철의 양을 증가시키기 위해서 유리제조공정 동안 환원조건을 유지함으로써 실질적인 시감 투과율의 감소없이 낮은 적외선 투과율을 얻는 것이 이론적으로 가능할 것이다. 유감스럽게도 그러한 접근은 유리의 상업적인 제조를 위해서는 중대한 단점을 갖는다. 적외선 흡수 유리를 요구는 자동차 및 건축 유리 마켓은 연속적 기준상에서 유리를 용융정제 및 형성시킬 필요와 함께 대규모의 대량생산이 요구된다. 유리의 가장 대규모 생산은 오버헤드 소성처리된, 탱크형태, 연속적 용융 노(overhead, tank type, continuos melting furnaces)에서 수행된다. 제일철 상태의 철의 비율을 항상시키기 위한 환원 조건내에 유리가 있을때 이 유리는 너무 흡수성이 강하게되어서 용융 유리의 물체로 열의 투과는 매우 어렵게 된다. 결과는 열 효율이 실질적으로 감소되며 더 높은 제일철 수준에서는 적합한 용융 및 정제가 비실용적이 되거나 통상적인 노내에서 불가능하게 된다. 약 25%의 전체 철에 대한 제일철 비율( $FeO$  표현되는 제일철과  $Fe_2O_3$ 으로 표현되는 전체철)을 갖는 전형적인 착색유리는 상업적인 노의 능력을 변형시켜서 적당하게 용융되고 정제된 유리를 생산한다. 이전에는 35% 이상의 전체 철에 대한 제일철의 비율은 연속적인 상업적인 판유리 생산을 위해 실행할 수 없는 것으로 생각되어 왔다.

연속적인 상업 기준상에서 환원된 유리를 생산하는데 또다른 단점은 소다-석회-실리카 유리, 특히 판유리에 상당량의 황이 통상적으로 존재한다는 것이다. 황산염으로서 배치 물질내에 전형적으로 포함되고  $SO_3$ 로서 유리내에서 분석되는 황은 용융 및 정제 보조물로서 존재한다. 많은 황이 용융 및 정제시 휘발된다 할지라도 통상적인 상업적으로 제조된 판유리는 유리의 0.1중량% 이상 보통 약 0.2%의 잔류  $SO_3$  함량을 갖는다. 철 및 황을 포함하는 유리 조성물에 있어서, 환원조건으로 제공되는 것은 유리의 시감 투과율을 실질적으로 낮추는 황갈색의 착색을 만드는 것으로 알려져 있다. "색상 생성과 유리의 조절"(C. R. 뱀포드(엘세비어, 1977)에 의함, 페이지 106)에서는, "풍부한 황금-갈색 또는 황갈색은 강력한 환원 조건하에서 용융된 소다-석회-실리카 유리의 황과 산화철을 조합함으로써 제조된다"고 기술되어 있다. 페이지 107에서는 황갈색의 착색개시는 50%의 제일철 값에서 일어난다"고 또 기술되어 있다. 따라서, 상업적인 판유리 제조작업에 있어서 용융 및 정제 보조물로서 황 상의 의존관계는 유리의 제일철 농도가 증가하여 시감 투과율을 받아들이기 어렵게 감소시키지 않고 적외선 투과율을 낮추는 정도로 제한된다. 원하는 적외선 흡수를 얻는데 필요한 철의 전체량을 최소로 하기 위해서 전체 철함량의 50% 이상을 제일철 함량으로 갖는 판유리를 상업적으로 생산할 수 있는 것이 바람직할 것이다.

적외선 흡수 유리상의 많은 공개된 정보는 달성된 적합한, 용융 및 정제의 상업적 규모 문제가 보통 언

급되지 않는 작은 규모, 비연속적 실험실 용융물에 근거한다.

작은 규모의 용융물은 용융물의 실질적인 깊이로 열의 투과, 제한된 잔류시간, 광물 배치 물질 또는 베슬부식물로부터의 순도의 균질화, 및 정제 보조물의 존재와 같은 문제를 보통 일으키지 않는다. 이것은 유리의 포트 또는 도가니의 회분식 용융이 일정치 않은 용융시간으로 제공될 수 있고 백금과 같은 물질의 비-오염된 베슬을 포함할 수 있고 가공하지 않은 물질과 같은 순도의 화학적 물질을 이용할 수 있기 때문이다. 과거에는 적외선 및 시감투과율 성질의 바람직한 조합을 가진 유리의 포트 용융물이 판매되는 판 유리를 제조하기 위해서 캐스팅되고 러링되고, 분쇄되며 연마되며 충분한 양으로 제조되었다. 이들 용융물의 몇몇은 40% 내지 50%의 전체 철에 대한 제일철의 비율을 갖는다. 긴 용융 및 정제시간을 요구하는 이들 포트 용융유리 조성물은 황 정제 보조물의 사용에도 불구하고 정제가 어려우며 연속적 판유리 제조에는 적합하지 않은 것으로 생각된다.

일본특허 공개 60215546(1985)는 그목적으로서 적외선 파장을 향하여 흡수 피아크를 끊기도록 실질적인 양의 산화 바륨을 유리안에 포함시킨 투명한 적외선 흡수 유리를 갖는다. 그러나 산화바륨은 값비싼 배치물질이며 첨가적 배치 성분의 취급의 불편함을 피하는 것이 바람직할 것이다. 게다가 대부분의 상업적으로 제조된 판 유리를 갖는 경우인 황이 정제 보조물로서 존재하는 유리내에 환원조건이 편승될 때 산화 아연의 상당양이 황갈색의 착색형성을 막기 위해 포함된다고 생각된다. 그러나 산화 아연을 포함하는 유리는 대부분의 판 유리를 생산하는 플로우트 공정(float process)가 양립될 수 없다는 것을 발견하게 되었다. 이것은 플로우트 형성 실(chamber)내의 산화 아연의 휘발성 때문인데, 이것은 실 내부를 오염시킬 뿐 아니라 산화 아연 함량을 감소시키는 유리내에 황갈색 경향을 유도한다.

플로우트 공정과의 비양립성은 또한 황 대신 산화안티몬 또는 산화 비소와 같은 대안적 정제 보조물의 사용을 막는다. 그러한 성분을 함유한 유리는 플로우트 공정 내의 용융 주석과 접촉이 일어날 때 변색되는 경향이 있다. 또한 황의 대용물로서 때때로 불소와 염소가 고려되지만 이들의 휘발성과 관련된 환경적 문제들이 이들의 사용을 지지한다.

미합중국 특허 제3,652,303(자나키라마라오)에는 유리내에 산화 주석과 염소를 포함시킴으로써 감소된 열흡수 유리의 제조를 공개하고 있다. 실질적인 배치 성분으로서 주석의 제공은 유리의 비용을 현저히 증가시키고 염소의 휘발성 문제가 단점이 된다. 고 가시광선 투과율과 저 적외선 투과율의 조합이 표준, 상업적, 소다-석회-실리카 유리와 중대하게 다르지 않은 유리 조성물로 얻어질 수 있다면 바람직할 것이다. 자나키라마 라오 유리 조성물은 통상적인 연속적 용융노내에서 제조되도록 스스로 제공되지 않는다는 사실이 또한 분명하다.

또한 투과된 자외 방사선의 양을 감소시키는 것은 직물 또는 다른 내부 구성물의 바램(fading)을 감소시키기 위한 바람직한 양상이다. 일본특허 공개 61136936(아사히 유리)는 이산화티탄을 제공하여 유리의 자외선 블로킹 성질을 개선시키고 적외선 투과율은 총 태양에너지 투과율의 주요 성분이기 때문에 만족스러운 적외선 투과율의 감소를 또한 얻었다고 주장하였다. 그러나 일본특허 명세서에서 보고된 5밀리미터 두께의 유리에 있어서의 51%의 전체 태양에너지 투과율에 의해 증명되는 바와 같이 적외선 투과율상의 이산화 티타늄의 효과는 덜 바람직하다. 적외선 투과율은 총 태양에너지 투과율의 주요성분이기 때문에 만족스러운 적외선 흡수 유리의 총 태양에너지 투과율은 50%미만, 바람직하게는 40%미만일 것이다. 본 발명의 일차목적은 저적외선 투과율을 제공하는 것이지만, 첨가로 저 자외선 투과율을 제공하는 것도 바람직할 것이다.

본 발명은 소다-석회-실리카 판유리 조성물과 적외선 투과율이 15%미만 바람직하게는 14%미만이고 시감 투과율이 65%이상 바람직하게는 적어도 70%인 그의 상업적 제조방법을 제공하는 것이다.

그러한 유리는 30 내지 45% 범위, 전형적으로는 32 내지 40%의 총 태양에너지 투과율을 나타낸다. 이 성질들의 조합은 제일철 상태의 철의 비율을 향상시키기 위해서 철을 중간 정도의 양으로 포함하는 유리가 비교적 환원 조건하에서 생산될 때 얻어지는 것으로 발견되었다.  $Fe_2O_3$ 으로서 표현되는 철의 전체 량은 바람직하게는 전체 유리종성물의 약 0.45 내지 0.65%가 바람직하다.

전체철의 함량( $Fe_2O_3$ 으로서) 35%이상, 바람직하게는 적어도 40%, 그리고 가장 바람직하게는 적어도 50%가 용융 및/또는 정제 공정 내의 환원조건을 유지함으로서 제일철 상태( $FeO$ 로서)로 제공된다. 대규모, 연속 기준상에서 그러한 환원된 유리의 효과적이고 유효한 용융 및 정제가 실제적인 두께의 용융물을 통하여 방사 에너지의 투과에 대한 요구를 피하는 기술을 사용함으로 제공된다. 그러므로 오버헤드 소성처리된, 탱크형태의 용융노는 본 발명의 이 양상의 목적을 위해 피해진다. 다양한 비-통상적인 용융 및 정제기술이 이 목적을 위해 적당할 수 있지만 바람직한 장치는 어떠한 단계에서도 많은 부피의 용융물을 갖지 않는 용융과 정제 공정이 별개의 단계로 분리되는 것이다. 이 초기 용융단계는 미합중국 특허 제4,381,934(쿤클일행)에 공개되어 있는 것이 바람직하다. 정제는 미합중국 특허 제4,539,034(핸네켄/또는 4,610,711(마테사일행)에서 공개된 기술에 의한 연속적 단계로 수행될 수 있다.

정제를 위한 바람직한 기술은 1987년 7월 6일자 출원된 특허 출원번호 7216/87(Case 8289)에서 기술된 것과 같은 진공에 의한 것이다. 별도의 용융 및 정제 단계의 또 다른 순서가 미합중국 특허 제3,951,635(로우프)에 나타나 있다. 대안적으로 유일한 용융방법으로서 또는 연소 용융에 대한 보조물로서 본 발명의 환원된 유리를 용융시키는 전기 용융방법을 적용시키는 것이 적합할 수 있는데 대규모의 판유리제조를 위해서 전기용융은 보통 경제적으로 불리하다.

본 발명의 또 다른 양상은 고 시감 투과율을 갖는 저 적외선 투과율의 바람직한 조합물은 최소화된 총 철의 함량, 고환원된 유리(50%이상의 제일철) 및 매우 낮은 황의 함량(0.02% 미만의  $SO_3$ , 바람직하게는 0.01% 미만의  $SO_3$ )을 갖도록 얻어진다. 더 낮은 황의 수준은 황-함유 정제 보조물을 피하고 바람직하게는 배치물질내에 황의 모든 계획적인 포함을 피함으로써 얻어진다(약간은 불순물로서 존재한다) 화학적 정제 보조물 없이 연속적으로 용융 및 정제시킬 수 있는 것은 용융 유리의 깊은 풀(pool)을 포함하는 연소 소성처리된 탱크 형태노의 통상적인 사용과는 다른 공정기술의 선택을 필요로 한다. 전술한 바와 같

이 용융물질 최소부피를 보유하는 별도의 단계에 기준하는 용융 및 정제 공정의 사용이 바람직하다. 정제공정을 도와주는 진공의 사용은 진공이 용융물로부터 황을 활발히 제거하여 단지 흔적량까지로 황함량을 감소시키고 환원된 유리의 경향을 더 감소시켜 황갈색의 착색을 형성시키는 관점에서 특히 바람직하다. 플로우트 공정과의 양립성을 목적으로 또 환경적 목적을 위해 비소와 안티몬과 같은 대안의 화학적 정제를 또한 피한다.

철 착색제는 배치 물질내의 포함시킬 수 있고 전체 용융 및 정제공정을 통하여 통과하거나 중간지점에서 첨가될 수 있다. 하류위치에서 착색제를 첨가하는 것은 시스템내에서 잔류 착색된 유리의 비교적 더 적은 부피때문에 색상변화를 촉진시키는 장점을 갖는다. 배치와 혼합되든지 용융 유리에 첨가되든지 제일 철 상태 또는 원소철로 비교적 높은 철의 농도를 포함하는 철 착색제 공급원을 사용하는 것이 유리하다. 경제적 장점을 갖는 임의의 접근은 배치내에 통상적인  $Fe_2O_3$ 함유 공급을 포함하거나 하류위치에서  $FeO$ 의 높은 착색제를 첨가함으로써 제일철 상태의 철의 양을 증가시킴으로써 염기농도의 철을 제공하는 것이다.

본 발명의 임의의 양상은 유리의 자외선 투과율을 감소시키는 시약을 유리내에 포함시켰다. 단독으로 또는 조합되어 세륨, 티탄, 몰리브덴 또는 바나듐의 산화물은 유리를 통과하는 자외선 투과율을 감소시키는 효과를 갖는다. 고 시감투과율을 유지하기 위해서는 산화세륨이 바람직하다. 약 0.25% 내지 0.5% 수준의 유리의 산화세륨 함량은 5밀리미터 두께에서 50% 미만, 바람직하게는 40% 미만으로 자외선 투과율을 감소시키는 것으로 발견되었다. 더 많은 양의 산화세륨은 자외선 투과율을 더 많이 감소시키지만, 산화세륨은 적외선 투과율을 증가시키는 효과를 가지며 특별한 적용의 요구에 따라서 별도량의 산화세륨이 전체 투과율 성질을 잘 절충할 수 있다. 전체 태양에너지 투과율을 감소시키기 위해서 자외선 투과율보다 적외선 투과율이 더 중요하다.

환원조건을 조절하고 통상적인 유리제조 노(furnaces)의 제한없이 용융 및 정제 작업을 수행하는데 유리하고 밝혀진 분리된 단계에서 용융 유리에 대해 특별하게 적용된 바람직한 방법 및 기구와 관련되어 상세한 설명이 기재될 것이다.

제1도에 의하면, 바람직한 실시양태의 총 용융공정은 세단계 : 액화(liquefaction)단계(10), 용해단계(11) 및 진공정제 단계(12)를 포함하고 있다. 액화단계(10)에서 용융을 시작하는데 여러배치가 이용될수 있지만, 이런 단계의 공정을 분리하며 경제적으로 수행하기 위한 고도로 효과적인 배치는 바람직한 액화단계 실시양태를 자세히 설명하기 위해 참고로 여기 삽입된 미합중국 특허 제4,381,934호에 공개되어 있다. 액화용기의 기본구조는 스틸로 제조될 수 있으며 일반적으로 실린더형 측벽 부분, 일반적으로 열려진 상단(top) 및 드레인(drain)출구를 제외하곤 폐쇄된 바닥부분을 갖는 드럼(15)이다. 예컨대, 다수의 지지 휠(wheels)(17)상에서 회전하도록 옮겨지는 에워싸인 지지고리(16)에 의해 본질적으로 수직 축에 회전하기 위해 드럼(15)이 놓여 있으며 거기에 다수의 나란히 있는 휠(18)을 갖게 된다. 예컨대, 주변 프레임(frame)(21)에 의한 정지 지지체가 설치된 뚜껑 구조(20)에 의해 본질적으로 폐쇄된 구멍이 드럼(15)안에 형성된다. 뚜껑(20)은 내화(refractory)노 구조 분야의 업자들에게 잘 알려진 바와 같은 여러 형태를 택할수 있다. 제1도에 묘사된 배치는 다수의 내화 블록으로부터 제조된 위로 반구형으로된, 스프링 장치의 아치구조이지만, 평편하게 지지되는 디자인이 뚜껑에 이용될 수 있다. 물로 냉각된, 금속뚜껑디자인은 몇가지 장점으로 사용될 수 있다.

벳치(batch)물질을 액화시키기 위한 열은 뚜껑(20)을 통해 뻗어나가는 하나 또는 그 이상의 버너(burners)(22)에 의해 제공될 수 있다. 바람직하게는, 버너의 불꽃을 드럼내에 물질의 넓은 영역으로 향하게 하기위해서 다수의 버너가 뚜껑의 주변에 배치된다. 버너는 물로 냉각되어 용기내 나쁜 환경으로부터 보호되는 것이 바람직하다. 뚜껑안의 오프닝(opening)(23)을 통해 액화용기의 내부로부터 배기 가스를 방출시킬 수 있다. 유리하게는 배기ガ스내 폐기열은 미합중국 특허 제4,519,814호에 공개된 것과 같은 예비가열단계(나타나지 않음)에서 뱃치 물질을 예비가열하는데 사용될 수 있다.

벳치물질, 바람직하게는 가루(pulverulent)상태에서, 묘사된 실시양태에서 배기 오프닝(23)을 통해 뻗어나가는 슈우트(chute)(24)에 의해 액화용기의 구멍안으로 공급될 수 있다. 공급 슈우트 배치는 설명은 미합중국 특허 제4,529,428호에서 볼 수 있다. 뱃치 슈우트(24)는 드럼(10)의 측벽에 가깝게 인접하여 끝나며, 이렇게하여 뱃치물질은 드럼의 내부측벽 부분위에 부착된다. 뱃치물질의 층(25)은 드럼의회전에 의해 보조된 드럼(10)의 내부벽위에서 보유되어 절연 라이닝(lining)으로서 사용한다. 라이닝의 표면위이 뱃치물질(25)이 구멍안의 열에 노출됨에 따라, 용기의 바닥에서 중앙의 드레인 오프닝에 대해 경사진 라이닝아래로 흐르는 액화된 층(26)을 형성한다. 출구에는 세라믹 내화부싱(bushing)(27)이 장치될 수 있다. 액화된 물질의 흐름(28)은 두번째 단계(11)를 유도하는 오프닝(29)을 통해 액화용기로부터 자유롭게 떨어진다.

본 발명의 목적을 위한 환원조건을 제공하기 위해서, 버너 또는 버너들(22)은 각 버너에 공급된 산소양에 비해 과량의 연료로 조작될 수 있다. 1.9체적부의 산소 대 1 체적부의 천연가스 비율은 유리안에 원하는 환원 수준에 영향을 미치기에 만족할만 하다고 알려졌다. 환원조건은 그 단계로 공급되는 뱃치 혼합물안에 환원제를 포함시킴으로써 액화단계(10)에서 향상될 수 있다. 환원제는 석탄과 같은 미세하게 분할된 탄소-함유 물질일 수 있으며, 총 뱃치의 약 0.01-0.05중량%를 구성하는 양으로 제공될 수 있다. 0.025%의 석탄은 버너의 불꽃을 감소시키는 것과 함께 만족할만 하다고 알려졌다.

두번째 단계는 그 기능중의 하나가 액화용기(10)에 남겨진 액화된 흐름(28)안에 남아있는 뱃치 물질의 모든 용융되지 않은 그레인(grains)의 용해를 완성시키는 것이기 때문에 용해 용기라 말할 수 있다. 이지점에서 액화된 물질은 용융되지 않은 모래 그레인 및 본질적인 기체상을 비롯하여, 전형적으로 부분적으로만 용융된다. 카르보네이트 뱃치 물질을 사용하는 전형적인 소다-석회-실리카 용융 공정에서, 기체상은 주로 탄소산화물을 포함한다. 질소 또한 갈린 공기로부터 존재할 수 있다.

용해용기(11)는 하류(downstream)정제 단계로부터 분리된 곳에 잔류시간을 제공하므로써 첫번째 단계로부터 나오는 액화된 물질안에 용유되지 않은 입자들의 용해를 완성시키는 기능을 한다. 소다-석회-실리

카 유리 뱃치는 전형적으로 약 1200°C(2200°F)의 온도에서 전형적으로 액화하여 약 1200°C(2200°F)-약 1320°C(2400°F)의 온도에서 용해용기(11)에 들어가고, 이 온도에서 남아있는 용융되지 않은 입자들은 보통 충분한 잔류시간이 주어졌을 때 용해된다. 용해용기(11)는 내화루우프(roof)(31), 적절한 잔류시간을 확보하기 위해 반대편 끝에 입구 및 출구를 갖는 수평으로 길게된 내화 유리(basin)(30)을 보여준다. 용해용기내 용융된 물질의 깊이는 물질의 재순환을 방해하기 위해서 비교적 얕을 수 있다.

본질적인 열 에너지의 첨가가 용해단계를 수행하기 위해서 필요하지 않다 할지라도, 가열은 공정을 촉진 시킬 수 있으며, 따라서 용해용기(11)의 크기를 감소시킨다. 그러나 보다 중요하게는, 정제 단계 동안 제조시 그 온도를 올리기 위해 용해단계에서 물질을 가열하는 것이 바람직하다. 정제를 위해 온도를 최대화하는 것은 유리점도를 감소시키고 포함된 기체들의 증기압을 증가시키기 위해 이롭다. 전형적으로 약 1520°C(2800°F)의 온도가 소다-석회-실리카 유리에 대해 바람직할 수 있다고 생각되지만, 정제를 돋기 위해 진공이 이용될 때, 생산품의 질을 떨어뜨림없이 보다 낮은 피이크의 정제온도가 사용될 수 있다. 온도에 의해 감소될 수 있는 양은 진공의 정도에 따라 달라진다. 따라서, 정제가 바람직한 실시양태에 따라 진공하에 수행되는 경우, 유리온도는 예컨대 1480°C(2700°F)를 넘지 않게 임의로 정제시키기 전 1430°C(2600°F)를 넘지 않게 올라갈 필요가 있다. 여기 공개된 보다 낮은 범위의 압력이 사용될 때, 정제 용기안의 온도는 1370°C(2500°F)보다 높은 필요는 없다. 이런 절차에서의 피이크 온도 감소는 내화 용기뿐만 아니라 에너지 절약에 있어 상당히 긴수명을 초래한다. 용해용기에 들어가는 액화된 물질은 정제를 위해 용융물질을 준비하기에 적절하게만 가열될 필요가 있다. 연소 열 급원은 용해단계(11)에서 사용될 수 있지만, 이 단계가 전기가열에 도움이 되어, 다수의 전극들(32)이 측벽을 통해 수평적으로 뻗어나가는 것으로 제1도에 나타난 것과 같이 제공될 수 있다고 알려졌다. 열은 전기적으로 유리를 용융시키는데 통상적으로 사용된 기술에서 전극들 사이로 지나가는 전기전류에 대한 용융물 그 자체의 저항성에 의해 발생된다. 전극(32)은 당업자들에게 잘 알려진 형태의 탄소 또는 몰리브덴일 수 있다. 모든 플로우팅(floating)물질이 출구끝에 도달하는 것을 막기위해 용해용기안에 스킹부재(skimming member)(33)가 제공될 수 있다.

용해단계(11)에서 정제단계(12)로 물질이 흐름는 것을 조절하는 밸브는 드레인 튜브(36)와 축상으로 나란히된 플런저(plunger)(35)로 구성되어 있다. 플런저의 축(shaft)(37)은 플런저(35)와 튜브(36)의 간격을 조절하기 위해서 용해용기의 루우프(31)를 통해 뻗어나가 정제단계로의 물질의 흐름속도를 조절해준다. 밸브 배치가 바람직하다 할지라도, 당분야에 알려진 정제단계로의 용융된 물질의 흐르 속도를 조절하기 위해서 다른 수단들이 제공될 수 있다. 실시예로 배수 튜브를 통해 지나가는 용융물질의 절도 및 흐름 속도를 조절하기 위해서 드레인 튜브와 관련된 가열 및/또는 냉각수단을 사용할 것이다.

정제 단계(12)는 기체가 새지 않는, 물-냉각된 케이싱(casing)으로 덮혀 있는 내부의 세라믹 내화 라이닝(40)을 갖는 형태로 일반적으로 실린더형일 수 있는 수직적으로 똑바로 선 용기로 이루어지는 것이 바람직하다. 내화물은 당 분야에 잘 알려진 알루미나-지르코니아-실리카 형태일 수 있다. 케이싱은 이중 벽으로 된, 그 사이에 환상(annular)수(水)통로 및 원형의 냉각기(42) 및 (43)을 갖는 실린더형 측벽 부재(41)를 포함할 수 있다. 절연층(나타나지 않음)은 내화벽(40) 및 측벽(41)사이에 제공될 수 있다. 밸브 튜브(36)를 백금과 같은 내화금속으로 제조될 수 있으며 정제 용기의 상부 끝에서 오리피스(44)안에 밀폐적으로 고정되어 있다.

용융된 물질이 튜브(36)를 통해 통과하여 정제 용기안의 감소된 압력과 만날때, 용융물 안에 포함된 기체들이 부피팽창하여, 액체본체(51)위에 정지해 있는 거품층(50)을 생성해낸다. 거품이 봉괴됨에 따라 액체본체(51)로 합입된다. 용기의 상부부분을 통해 뻗어나가는 진공도관(52)을 통해 정제 용기안에 감압이 생성될 수 있다. 여기 사용된 것처럼, "발포(foaming)"는 용융된 물질의 부피를 적어도 두배로 하는 것을 특징으로 한다고 생각될 수 있다. 완전하게 발포된 상태의 정의는 거품 막들이 서로 접촉하여 있는 상태를 말한다. 물질이 완전하게 발포된 경우, 부피증가는 일반적으로 두배보다 훨씬 크다. 용융된 물질을 거품의 얇은 막으로서 분배시켜 감압에 노출되는 표면적을 증가시킨다. 따라서, 발포 효과를 최대화하는 것이 바람직하다. 거품이 시스템안의 가장 낮은 압력에 노출되어, 액체 위의 충전 공적(headspace)내 용기의 상단에서 만나 새롭게 도입된, 발포물질이 거품층의 상단위로 충전공적을 통해 떨어뜨려짐으로써 노출이 향상되는 것 또한 바람직하다.

또한, 거품층 아래의 액체 푸울(pool)의 표면으로부터 발생하는 거품보다 거품층의 상단위에 새롭게 발포된 물질을 부착시키는 것은 용기안의 물질 전달과 보다 더 일치하는 것이다. 부피 공간내 압력 및 정제 용기에 들어가는 용융된 물질의 부피 흐름 속도에 따라, 들어가는 흐름은 일반적으로 응집하는 액체 흐름으로서 거품 층을 통해 침투하여 푸울의 표면(51)에서 거품이 발생하거나, 흐름이 감소된 압력과 만남에 따라 즉시 거품을 발생시킬 수 있다. 이중 하나의 방식이 사용될 수 있지만, 상기 이유때문에, 후자의 방식이 더 효과적인 것으로 알려졌다. 정제 용기(12)에 들어가는 용융된 처리추출(throughput)물질의 열 함량은 용기안에 적합한 온도를 유지시키기에 충분할 수 있지만, 보다 낮은 처리량에서, 벽을 통해 손실되는 에너지는 에너지가 용융된 물질에 의해 용기안으로 이동되는 속도를 초과할 수 있다.

이런 경우에, 지나친 온도 감소를 피하기 위해서 정제용기안에 가열을 제공하는 일이 바람직할 수 있다. 가열의 양은 그 목적이 벽을 통한 열손실을 단순히 보충하는 것이기 때문에, 비교적 보다 작을 수 있으며, 전극이 측벽을 통해 방사상으로 뻗어나가고 전기 전류가 유리를 통해 전극 사이로 통과하므로써 통상적인 전기가열 배치에 의해 수행될 수 있다.

처리량과 무관하게, 용기(12)내 용융된 본체(51)위의 공간이 용융된 물질이 없고 용융된 물질로부터의 방사선이 거품층(50)에 의해 절연되기 때문에 바람직하기 보다는 더 냉각되기 쉬울 수 있다. 결과로서, 거품층의 상부부분은 더 냉각될 수 있고, 그 다음에 거품의 절도를 증가시키고 기체가 방출되는 속도를 느리게 한다.

이 경우에, 액체 및 거품 위의 충전 공적을 가열시키는 수단을 제공하는 것이 유리하다고 알려졌다. 이런 목적을 위해서, 버너(53)를 제공하고 진공 공간에서의 연소를 유지시키기에 적합하다고 알려졌다. 도관(54)이 진공용기의 상부끝에 제공될 수 있으므로 해서 소량의 물이 주기적으로 거품상에 분무될 수 있

다. 물 분무는 거품이 붕괴되는 것을 도와준다고 알려졌다.

나타난 실시양태에서, 정제된 용융물질은 백금과 같은 내화금속의 드레인 튜브(55)에 의해 정제용기(12)의 바닥으로부터 배출된다. 바닥 지역에서 용기의 측벽에 드레인을 설치하는 것 또한 적합할 것이다.

드레인 튜브(55)는 내화 바닥 부분(56)의 표면위로 뻗어나가, 그안에서 모든 부스러기가 산출 흐름에 들어가는 것을 막는 것이 바람직하다. 튜브 주변의 누출은 바닥 부분(56)아래의 수(水) 냉각기(57)에 의해 막아진다. 드레인 튜브(55)로 부터의 용융 물질의 유속은 심봉(stem)(59)의 끝에 장치된 원뿔형 드로틀 부분(58)에 의해 조절된다. 심봉(59)은 기계적 수단(나타나지 않음)과 관련되어 드로틀 부분(58)의 높이를 조절하고 튜브로 부터의 유속을 조절하기 위해서 드로틀 부분과 튜브(55)사이의 간격을 조절한다. 정제된 물질의 용융 흐름(60)은 정제 용기의 바닥으로부터 자유롭게 떨어지고 제2도에 나타난 것과 같은 차후 단계로 보내질 수 있다.

정제기(12)에 보유된 용융 물질의 높이(51)는 실(chamber)에 부과된 압력의 정도에 의해 지시된다. 액체의 높이로 인한 압력 수두(head)는 물질이 용기로부터 자유롭게 배출되게 하기 위해 출구에서의 대기압과 같거나 보다 큰 압력을 만들기에 충분해야만 한다. 높이는 용융물질의 비중에 따라 좌우될 것이며, 정제단계의 온도에서 소다-석회-실리카 유리에 대한 높이는 약 2.30이다. 진공을 보충하기 위해 필요한 최소의 과도한 높이는 대기압의 변동에 대해 설명하고, 진공의 변화를 수용하고 출구를 통한 정류(steady flow)를 보장하기 위해 바람직할 수 있다.

정체 공정상에서 진공의 이익은 정도에 따라 얻어진다 ; 즉 압력이 낮을수록, 이익은 더 커진다. 대기압 아래의 압력에서의 작은 감소는 측정가능한 향상을 얻을 수 있지만, 진공실을 경제적으로 조정하기 위해서, 본질적으로 감소된 압력을 사용하는 것이 바람직하다. 이처럼 대기압 1/2을 넘지 않는 압력은 소다-석회-실리카 판 유리에 부여된 약간의 정제 향상에 대해 바람직하다. 기체들이 상당히 많은 제거는 1/3 대기압 또는 보다 적은 압력에서 이루어진다. 보다 특별하게, 100토르 아래, 예컨대 20-50토르의 정제 압력이 1,000-10,000cm<sup>3</sup>당 약 1마제기포(seed)의 상업용 플로우트 유리 질을 얻는데 바람직하다. 0.01mm 보다 작은 지름의 마제기포는 감지할 수 없다고 생각되어 마제기포 수에 포함시키지 않는다.

전형적으로, 판 유리 뱃치는 용융 및 정제 보조제로서 황산 나트륨을 실리카 급원 물질(모래)의 1000중량부당 약 5-15중량부의 양으로 포함하며, 약 10중량부가 적당한 정제를 보장하기에 바람직할 수 있다. 그러나, 바람직한 실시양태에 따른 조작시, 황산 나트륨을 2중량부로 제한하는 것이 바람직하다고 알려졌으며, 정제가 나쁜 영향을 미치지 않는다고 알려졌다. 가장 바람직하게는, 황산 나트륨은 1000분의 모래당 1부를 넘지 않게 사용되며, 1/2부가 특히 유리한 예이다. 이런 중량비는 황산 나트륨에 대해 주어졌지만, 분자량비에 의해 다른 황 급원으로 전환될 수 있다는 사실이 명백해야 한다. 미량의 황이 다른 뱃치 물질 및 착색제에 전형적으로 존재하여 황을 일부러 뱃치안에 포함시키지 않는 경우에 조차 소량의 황이 존재할 수 있다 할지라도, 정제 보조제의 완전한 제거는 본 발명에 적합하다. 더구나, 진공 처리는 휘발성 기체 성분, 특히 황과 같은 정제 보조제의 농도를 통상적인 공정으로 얻어지는 평형 수준 보다 낮은 수준으로 감소시킨다고 알려졌다. 통상적인 연속 용융 공정들에 의해 집단-생성된 소다-석회-실리카 유리 생산품은 상당량의 잔류 정제 보조제로 특징지워진다. 이런 생산품은 건물 또는 차량(예컨대, 플루우트 유리) 및 용기(container ware)(예컨대, 병)의 투명판 유리 가시 오프닝(vision openings)에 적합한 유리 사이트를 포함할 것이다. 이러한 생산품에서, 잔류 황 성분(SO<sub>3</sub>로서 표시)은 전형적으로 0.2중량%로 있으며 거의 0.1%보다 작지는 않다. 황 정제 보조제가 뱃치에 일부러 첨가되지 않을 때 조차도, 적어도 0.02%의 SO<sub>3</sub>가 통상적인 연속 용융기에서 제조된 소다-석회-실리카 유리에서 보통 검출된다. 투명한 가시 유리 용도를 위한 판 유리는 보통 0.05% 이상의 SO<sub>3</sub>로 갖는다.

지금까지의 특성에서, 비교적 소량의 황 정제 보조제가 상기와 같이 뱃치안에 포함될 때 조차, 0.02% 이하의 잔류, SO<sub>3</sub>를 갖는 소다-석회-실리카 유리가 여기 공개된 바람직한 실시양태에 의해 연속적으로 생산될 수 있으며, 황을 일부러 첨가하지 않을 때는 0.01% 이하의 SO<sub>3</sub>를 갖는다. 가장 낮은 압력에서, 일부러 황을 첨가하지 않고, 0.005% 이하의 SO<sub>3</sub> 함량이 얻어질 수 있다. 황 화합물을 갖는 일반적으로 정제된 형태의 상업용 소다-석회-실리카 유리는 다음과 같이 특징지워질 수 있다.

#### 중량%

SiO <sub>2</sub>	66-75
Na <sub>2</sub> O	12-20
CaO	7-12
MgO	0-5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-4
K <sub>2</sub> O	0-3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1

소량의 착색제 또는 다른 정제 보조제 또한 존재할 수 있다. 비소, 안티몬, 불소, 염소 및 리튬 화합물이 때때로 정제 보조제로서 사용되며 잔류물을 이런 형태의 유리에서 검출될 수 있다. 플루우트 유리의 사이트 또는 병은 상기 조성의 통상 상업적 실시양태를 나타낸다.

플루우트 공정에 의해 형성된 유리 사이트(즉, 용융 주석위에서 플루팅된)는 적어도 한면위에서 유리의 표면 부분으로 이동하는 측정가능한 양의 산화 주석에 의해 특징지워진다. 전형적으로 플루우트 유리

의 단면은 주석과 접촉하고 있는 표면 아래 첫번째 및  $\mu$ 에서 적어도 0.05중량%의  $\text{SnO}_2$  농도를 갖는다. 플로우트 공정이 통상적으로 상당량의 황-함유 정제 보조제를 사용하는 형태의 비교적 대규모의 연속 용융노를 수반하기 때문에, 플로우트 유리는 일반적으로 소다-석회-실리카 유리에 대한 상기 농도보다 더 높은 최소한의  $\text{SO}_3$ 농도를 특징으로 한다.

그리하여, 0.08%이하의  $\text{SO}_3$ 를 갖는 본 발명의 공정에 의해 정제된 플로우트(float) 유리는 통상적인 상업적으로 구입가능한 플로우트 유리와 구별될 수 있다. 대부분의 플로우트 유리는 하기 조성을 갖는다.

#### 중량%

$\text{SiO}_2$	72-74
$\text{Na}_2\text{O}$	12-20
$\text{GaO}$	8-10
$\text{MgO}$	3-5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0-2
$\text{K}_2\text{O}$	0-1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0-1

착색제 및 미량의 다른 물질들이 존재할 수 있다.

제2도는 정제한 후에 유리 안으로 투과율 변경 첨가제를 도입시키기위해 사용될 수 있는 스티어링 배치를 나타낸다. 그러한 배치는 임의적이지만 보다 작은 부피의 잔류 유리가 관련되므로 색상의 보다 신속한 변화를 허가하는 것이 바람직하다. 모든 첨가제들이 스티어링 단계에서 첨가될 수 있거나 염기 수준의 철과 같은 약간의 모든 방사선 흡수 요소들이 공정 전체를 통해 제공될 수 있으며, 부가적인 양은 스티어링 단계에서 첨가된다. 스티어링 단계에 들어가는 유리는 환원된 상태에서 유리하므로 상당 분량의 첨가된 철은 제일철 상태에서 유지되거나 전환되는 경향이 있을 것이다.

제2도에서 설명된 특별한 실시양태는 유리의 흐름(60)이 정제 용기(12)로부터 수용되는 스티어링 실(13)을 포함한다. 바람직한 특징은 유리가 스티어링 실내에 함유된 유리의 몸체(62)를 들어감에 따라 유리내로 공기의 연행을 방지하기 위해 수직적으로 흐르는 유리에 대한 규칙적인 흐름관로 경로를 확실히하는 밸브 부재(58)로부터 아래로 연장하는 봉(61)의 설비이다. 유리(62)는 스티어링동안에  $1200^{\circ}\text{C}$ ( $2200^{\circ}\text{F}$ ) 이상이 바람직하다. 그리하여, 스티어링 실을 들어가는 유리(60)의 흐름은 그 온도이상이다.

본 발명의 목적을 위해 스티어링 실(13)은 스티어러의 어떤 특별한 구조로 제한되지 않으며, 종래분야에서 용융된 유리를 스티어링 하기위한 것으로 제안된 어떤 다양한 기계적 장치들이 사용될 수 있다. 어떤 배치들은 유리를 균질화하는데 다른 것들보다 효과적일수 있으나 많은 스티어러들과 그들의 회전속도는 효율에서 변화들을 보충하기 위해 선택될 수 있다. 제2도에서 나타낸 특별한 스티어러 구조는 센 훈합 작용을 제공하며 쉽게 상업적으로 구입가능한 바람직한 실시예이다. 적절할 수 있는 또 다른 실시양태는 U.S특허 제4,493,557호(나야크 일동)에 기술된 것이다. 제2도에 표시된 각각의 스티어러(63)는 축의 바닥에서 나선형 스티어링 부분으로 이루어지며 두가지는 모두 세라믹 내화 물질로부터 캐스팅될 수 있다. 용융물내로 공기를 인출하는것을 피하기위해, 표면을 향해 위쪽으로 용융된 유리를 인출하는 방향으로 나선형 스티어러를 회전시키는 것이 바람직하다. 이것은 또한 스티어링 실내에서 용융물의 표면 위로 부착될 수 있는 첨가제들이 너무 일찍 젓는 것을 방지하며 활성 스티어링의 지대내로 놓축된 선으로 공급된다. 스티어러를 회전시키기 위한 구동 수단들(보이지 않음)은 이 목적을 위해 본 분야에 사용된 임의의 적절한 형태일 수 있으며, 스티어러들은 그룹내에서 또는 따로따로 구동될 수 있다. 편리함의 목적을 위해, 횡단 로우(row)내 스티어러는 같은 방향으로 회전될 수 있으며, 유리에 전달된 전단력을 향상시키기 위해 도면에 나온것과 반대방향으로 인접 횡단 로우를 회전시키는 것이 바람직하다.

그러나 적절한 균일호가 얻어지는 한 임의의 회전 형태가 본 발명을 위해 사용될 수 있다. 우수한 균질성을 얻기 위해서, 본질적으로 스티어링 실내 용융된 유리의 전체 가로 횡-단면적을 스티어링하는 것이 바람직한 것으로 여겨지며, 따라서 스티어러의 수 및 크기가 선택될 수 있다. 그리하여, 제2도에서 나타낸 실시양태에서 각각의 스티어러의 나선형 부분은 실제적으로 용융된 유리의 길이에 상응하며, 밀접하게 간격을 둔 스티어러의 배열은 본질적으로 스티어링 실내 용융된 물질의 전체 넓이에 활발히 영향을 준다. 또한 균질화도는 경험된 진탕의 정도, 용융물 각각의 증가량 및 용융물의 처리량에 의해 영향을 받는다. 그리하여, 다수의 스티어러의 로우는 유리의 각 증가량이 스티어링실의 길이로 흐름에 따라 훈합력에 반복적으로 놀일수 있도록 하는 것이 바람직하다. 많은 스티어러의 로우는 원하는 균질화도 및 유리의 처리량에 좌우될 것이다. 일반적인 지표에 따라 한 스티어러는 평균 품질의 판 유리에 대해 하루 당 생산된 각각의 유리 10톤을 제공할 수 있다. 명백하게, 몇몇 적용에 있어서 보다 낮은 품질을 원할 경우에 더적은 수의 스티어러를 사용할 수 있다. 한편, 보다 많은 스티어러를 사용하면 일반적으로 향상된 결과를 얻을 것이다. 바람직하게, 보다 높은 품질의 판 유리를 제조하기 위해 제2도에 나타낸 배치의 임의 특징은 스티어링실(13)의 플로우트 형성실(14)과 일체를 이룸으로써 스티어링실내 유리(62)가 용융된 금속(64)의 층위에 놓여있다는것이다. 용융된 금속은 형성실내 지지체를 구성하는 용유된 금속과 연속적일 수 있으며 근본적으로 주석으로 이루어지는것이 일반적이다. 그러나 배치는 바닥위의 내화물질의 영역을 최소화하기 위해 스티어링 된 직후에 유리의 운반을 허가한다.

스티어링실내 용융된 금속과의 접촉은 본 발명의 투과성질을 얻는데 유리한 유리상 환원 효과를 갖는 경향이 있다. 제2도에서, 수직적으로 조절가능한 트월(65)는 형성실(14)내에서 스티어링실로부터 용융된

금속(64)위로 용융된 유리의 흐름을 조절한다. 유리는 유리 리본의 표면을 결합시키지 않고 용융된 유리로 부터 회수되기에 충분한 온도로 냉각될때까지 용융된 금속 푸울을 끼고 인출됨에 따라 냉각되고 두께가 감소된 리본(66)을 형성한다.

용융된 유리는 비교적 고온에서 스티어링되고 그이후에 즉시 이 구체예의 형성실로 운반되므로 유리는 플로우트 형태 형성 공정에 있어서 통상적인 것보다 고온에서 형성실로 들어간다. 유리의 온도는 1200°C(2200°F) 이상의 스티어링 온도에서 다소 떨어질 수 있으나, 유리가 1040°C-1090°C(약 1900°F-2000°F)의 통상적인 플로우트 공정 운반 온도로 식혀지기 전에 형성실로 들어갈 것이다.

통상적으로 본 발명의 제2도 구체예에서 형성실을 들어가는 유리는 약 1150°C(2100°F) 이상일 것인데, 그 온도에서 유리의 점도는 형성실에서 원하는 두께로 유리 리본을 가늘게 하기 위한 기계적 수단에 의해 그 자신이 결속되지 않도록 한다. 그리하여, 형성실 내에서 상승된 압력을 사용하는 형성공정, 바람직하게는 U.S 특허 제4,395,272호(쿤클 일동)는 스티어링된 유리가 비교적 고온에서 형성실로 운반되는 본 발명의 구체예들과 함께 사용된다.

스티어링실내 용융된 유리에 착색제나 첨가제를 첨가하기 위해, 예를 들어 유리의 흐름(61)이 스티어링실로 들어가는 위치 근처의 벽면으로부터 수평으로 확장할 수 있는 나사 급송(67)이 제공될 수 있다. 착색제는 쉽게 상업적으로 구입 가능하며 일반적으로 건조, 미분된 농축물로, 규산 나트륨이나 다른 결합제와 결합되고 융제 분말과 혼합된 금속 산화물과 같은 착색 화합물을 포함할 수 있다.

달리, 첨가제들은 U.S 특허 제3,343,935호(키퍼일동) 및 3,486,874호(터프)에 기술된 바와 같이 따로따로 용융되고 용융된 형태로 스티어링실로 도입될 수 있다.

유리에 존재하는 철의 전체량은 표준 분석 실행에 따라  $Fe_2O_3$ 로 이곳에 표현되나 모든 철이 실제적으로  $Fe_2O_3$ 의 형태라는 것을 의미하지는 않는다. 마찬가지로, 실제적으로  $FeO$ 로서 유리에 존재하지 않는다 할지라도 제일철 상태의 철의 양은  $FeO$ 로 기록된다. 제일철 상태의 전체철의 비율은  $FeO/Fe_2O_3$ 의 비율로서 표현된다.

이곳에서 방사선 투과율 자료는 하기 표장을 기준으로 한다.

자외선	300-400nm
가시광선(시감)	400-700nm
적외선	800-2100nm

시감 투과율( $LT_A$ )는 CIE 표준 발광체 A를 사용하여 측정된다. 전체 태양 에너지 투과율은 하기와 같은 분리 투과율에 관한 것이다.

$$TSET=0.44LT_A + 0.53TSIR + 0.03TSUV$$

여기에서 TSIR은 전체 태양 적외선 투과율이며 TSUV는 전체 태양 자외선 투과율이다.

### 실시예 1

제1도 및 제2도에서 나타내는 필수적인 유리 용융 및 정제 조작에서, 유리의 중량을 기준으로하여 약 0.85-중량%-1.0 중량%의 울로 정제 유리에 색소 첨가물을 휘저어 섞는다. 첨가물은 이것의 제조자, 페로(Ferro)회사, 오르빌레, 오하이오에 의해 KG-947-B로 확인된 색소 농축물이며, 자철광( $Fe_3O_4$ ) 형태의 철 약 40%를 함유한다. 유리는 첨가전에 전체 철 0.118%, 첨가 후에 전체 철 0.479%-0.495%를 갖는다. 첨가후에  $FeO$  대 전체 철의 비는 0.47대 0.55이고,  $SO_3$  함량은 0.003%-0.005%이다. 5mm두께의 결과적인 유리는 68.4%-69.3%의  $LT_A$  및 11.2%-13.9%의 적외선 투과율을 나타낸다.

### 실시예 11

제1도는 및 제2도에서 나타내는 필수적인 유리 용융 및 정제 조작에서, 배치의 중량을 기준으로하여 19 중량%의 양으로 배치 혼합물에 철-함유 첨가물을 포함시킨다. 첨가물은 칼루미트 컴퍼니(보카 라톤; 플로리다)에 의해 시판되는  $FeO$  형태의 철 약 80%와 함께, 전체 철 20중량%를 함유하는 거의 황-없는  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 인 "멜리트(Melite 40)"이다. 배치 혼합물은 분말형 목탄 0.025 중량%도 포함하여 용융시 환원 조건을 향상시킨다. 액화 단계에서 연소 버너를 산소 1.9 부대 메탄 1부의 체적 비로 플래임이 작아지도록 조작한다. 결과적인 유리는 철 함량 0.449%-0.473%를 갖는데,  $FeO$  대 전체 철의 비는 55.6%대 60.6%이다. 5mm의 두께일때 유리는 68.6%-69.9%의  $LT_A$  및 10.9%-12.9%의 적외선 투과율을 나타낸다.

상기 두 실시예에서 비교적 높은 제일 철 함량을 갖는 철 원료로서 기여하는 두 가지 첨가물을 기술한다. 환원 상태에서 철의 다른 원료는 금속 철 분말, 규화철( $FeSi$ ) 및 철 옥살레이트( $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  또는  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ )를 포함한다.

### 실시예 111

제1도 및 제2도에서 나타내는 유리 용융 및 정제조작에서, 색소 농축물을 소형로에서 용융시키고 약 2400°F(1315°C)에서 용융 형태를 스티어링 실로 공급한다. 농축물은 전체 철 약 40중량%,  $FeO$  형태의 철 약 60중량%를 함유하는 KG-947-I 및  $CeO_2$  약 25중량%를 함유하는 MI-380-B인데, 둘다 페로 회사에 의해 판매된다. 철 색상 농축물을 베이스 유리 1000중량부 당 12중량부의 비로 첨가하고, 세륨 색상 농축물을 1000 중량부 당 20중량부의 비로 첨가한다. 유리의 전체 철 함량은  $FeO$  대 전체 철의 비 0.522를 갖는 최종 유리 조성물에서  $Fe_2O_3$  0.082 중량%에서 0.533 중량%로 증가한다. 최종 유리 조성물은  $CeO_2$

0.44중량% 및  $SO_3$  0.001 중량%를 갖는다. 생성된 유리는 5mm두께 견본의 투과성은 하기와 같다:

LT <sub>A</sub>	70.1%
TSIR	12.3%
TSET	39.4%
TSUV	43.7%

표 I에서 여러 종래 분야 유리 조성물(조성물 번호 1-4) 및 그들의 투과성을 모두 5mm 두께인 본 발명의 실시예와 비교한다. 조성물 번호 1은 자동차 사용을 위해 보통 판매되는 표준 녹색 착색된 플로우트 유리이다. 시감 투과율은 높으나, 적외선 투과율 또한 높다. 조성물 번호 2 및 3은 전체 철 함량을 증가시킴으로써 플로우트 유리내 적외선 투과율을 감소시키고, 표준 유리 용융 기술을 사용하는 이러한 접근의 대략적인 상한선을 나타내기 위한 상업적 시도물이다. 적외선 투과율은 조성물에서 감소하였으나, 시감 투과율은 불균등한 감소를 갖고, 적외선 투과율의 더 감소를 바랄수 있을 것이다. 조성물 번호 4는 비교적 높은 제일철 대 전체 철 비에 의해 입증된 환원 조건에 의해 얻어진 낮은 적외선 투과율 및 비교적 높은 시감 투과율을 갖는 좋은 조합물이다. 환원된 흡수성 유리와 같은 연속적인 용융의 문제점과 양립하지만, 조성물 번호 4는 과거에 단지 포트(pot)에서 용융 시킨 후 캐스팅, 분쇄 및 각각의 평판을 연마 하므로써 이용가능했다. 요즈음, 그런 노동 집약 공정은 실제로 실제로 대규모의 생성물, 상업적 기준을 제공하는 것을 방해한다. 조성물 번호 5는 조성물 4의 투과성과 매우 필적하지만, 본 발명에 따른 플로우트 유리 생성물을 연속적으로 생성한다. 발명의 한가지 양상과 일치하여, 조성물 5는 전체철 비교적 적은 양, 제일철 대 총철의 높은 비율, 및 낮은  $SO_3$  함량에 기준으로, 표 I에서 다른 실시예로 부터 구별된다.

제3도는 표 I의 조성물 1,2,3 및 5의 파장에 대한 투과율을 플롯한 것을 나타낸다. 종래분야 조성물 1,2 및 3과 비교하여, 본 발명은 조성물 5가 조성물 1의 밖에 착색된 유리의 피아크에 접근한 가시파장 범위에서 상대적으로 높은 피아크, 및 조성물 2 및 3의 진하게 착색된 생성물보다 적외선 범위에서 더낮은곡선을 갖는 것으로 나타낼 수 있음으로써 본 발명을 설명한다.

표 II 및 표 III은 본 발명의 영역내 마아진(margin) 및 투과율에 영향을 주는 성분의 다양성을 나타낸다. 표 II 및 III에서의 모든 조성물은 표 I의 조성물 5와 같은 근본적인 베이스 유리 조성을 갖는다. 시감 투과율 및 적외선 투과율에 영향을 주는 철의 다양성 외에 표 II의 조성물은 자외선 투과율을 감소시키는  $CeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$  및  $MoO_3$ 의 능력을 나타낸다. 조성물 11은  $CeO_2$ 의 초과량에 의해 원하는 만큼 감소되지 않는다. 조성물 12는 상대적으로 많은 양의 철을 가지며, 단지 최소 감소수준보다 약간 높으며, 결과적으로는 좋은 적외선 흡수, 그러나 실시예의 5mm 두께에서 마아진 시감 투과율을 갖는다. 조성물 12가 5mm보다 적은 두께인 몇몇 적용물에서는 만족될 수 있으므로 과도한 적외선 투과율 증가없이 적은 두께에서 시감 투과율이 증가될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 조성물 13은 전체철의 함량을 높은 수준으로 증가시킴으로써 적외선 투과율이 낮아지도록 시도된 것이 시감 투과율에는 유해한 영향을 미치는 것을 설명한다. 조성물 13은 단지 매우 적은 두께인 본 발명의 목적에 유용할 것으로, 바람직한 예로 생각하면 안된다. 표 III에서 조성물 14-19를 모래 중량을 기준으로 한 1000부당 분말 옥탄 중량을 기준으로

$\frac{1}{2}$

로한 부를 함유하는 철원료로서 자철광( $Fe_3O_4$ )을 사용하여 용융시켜서 환원조건을 향상시킨다.

하기 관계식으로 부터 다른 두께에서의 투과율을 계산할 수 있다:

$$D_1 = \log(91.7/T_1)$$

$$D_2 = \frac{h_2^2}{h_1^2} \times D_1$$

$$T_2 = 91.7 / 10^{D_2}$$

상기식에서

$D_1$  = 원 흡광도

$D_2$  = 새로운 흡광도

$h_1$  = 원 두께

$h_2$  = 새로운 두께

$T_1$  = 원 투과율(%)

$T_2$  = 새로운 투과율(%)

본 발명의 실시예 및 종래분야에는 동등한 기준과 비교를 하기 위해 5mm 두께를 갖는 것들이 존재한다. 두께가 판유리 제조의 일반적인 범위(예를들어, 2mm-6mm)내에서 다양하여, 본 발명의 투과성의 바람직한 조성을 얻을 수 있다는 것을 이해한 것이다. 일반적으로, 주어진 두께에서 시감 투과율% 및 적외선 투과율%의 최소한 50의 차이를 갖는 조성물은 두께를 변화시킴으로서 투과성의 바람직한 조합에 맞추어진 것에 그 자체를 빌려줄 것이다. 생성물을 고안할때 커다란 다양성을 제공할 경우 많은 차이가 바람직하고,

55 또는 20이상의 차이가 바람직하다.

본 분야에서 알려진 다른 다양성 및 변형을 하기 특허청구에 의해 정의되는 본 발명의 영역내에 의지할 수 있다.

조성물 번호

[표 1]

	1 (종래분야)	2 (종래분야)	3 (종래분야)	4 (종래분야)	5
조성물(중량%)					
SiO <sub>2</sub>	72.70	70.26	72.23	71.56	73.07
Na <sub>2</sub> O	13.70	13.10	13.11	14.19	13.26
K <sub>2</sub> O	0.02	0.99	0.22	0.05	0.06
CaO	8.80	8.87	8.65	12.85	8.82
MgO	3.85	3.90	3.89	0.16	3.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	1.75	0.70	0.25	0.23
SO <sub>3</sub>	0.24	0.22	0.13	0.17	0.003
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.539	0.739	0.800	0.606	0.514
FeO**	0.137	0.196	0.299	0.270	0.280
FeO/전체 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.254	0.265	0.286	0.446	0.545
투과율-5mm 두께					
LT <sub>A</sub> (%)	76.9	64.8	65.1	68.8	67.8
TSIR(%)	30.2	20.7	15.2	10.8	10.2
TSET(%)	51.6	40.9	37.5	37.7	36.8
TSUV(%)	43.6	28.5	31.3	43.8	53.0

\* 전체 철

\*\* 전체 제일철

조성물 번호

[표 2]

	6	7	8	9	10	11	12	13
전체유리의 중량%								
FeO	0.274	0.243	0.282	0.246	0.238	0.174	0.262	0.386
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.495	0.492	0.603	0.613	0.591	0.574	0.643	0.952
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.554	0.494	0.468	0.401	0.403	0.303	0.407	0.405
CeO <sub>2</sub>			0.25	0.5	1.0		0.25	
TiO <sub>2</sub>					0.5			
투과율-5mm 두께								
LT <sub>A</sub> (%)	68.4	69.3	65.4	68.2	68.2	72.9	64.3	53.4
TSIR(%)	11.2	13.9	9.3	12.8	13.1	22.9	10.2	3.4
TSET(%)	37.9	39.7	35.1	38.1	38.0	45.2	34.2	25.1
TSUV(%)	51.9	48.6	45.4	40.7	36.3	29.2	35.3	26.1

조성물 번호

[표 3]

	14	15	16	17	18	19
전체유리 중량%						
FeO	0.274	0.234	0.22	0.238	0.24	0.268
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.517	0.516	0.556	0.531	0.512	0.591
FeO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.478	0.453	0.396	0.41	0.469	0.453
CeO <sub>2</sub>	--	0.25	0.25	0.25	--	--
TiO <sub>2</sub>	--	--	1.0	0.5	1.0	--
MoO <sub>3</sub>	--	0.25	--	--	--	--
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	--	--	--	--	0.1
투과율 -5mm 두께						
LT <sub>A</sub> (%)	71.4	67.1	65.4	68.4	66.5	65.0
TSIR(%)	16.2	12.4	14.0	14.2	12.5	17.7
TSET(%)	42.1	36.8	35.7	38.3	36.1	38.8
TSUV(%)	51.3	32.7	22.8	34.5	33.7	33.9

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

원료 물질을 용융 작업에 공급하고 용융 작업시 생성된 용융 유리의 연속 흐름(stream)을 판유리 형성 작업실로 보내어 판유리 생성물이 형성되도록 하되, 용융 유리는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표현되는 철을 0.45중량%이상 가지며 산화-환원 조건은 FeO로 표현되는 제일철 상태의 철을 35% 이상 제공하도록 용융 작업시에 조절함을 특징으로 하는 연속식 공정으로 65% 이상의 시강 투과율과 15% 이하의 적외선 투과율을 갖는 소다-석회-실리카 판유리를 제조하는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 제일철 상태의 철을 40% 이상 제공하도록 산화-환원 조건을 조절함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 용융 작업시 산화-환원 조건을 조절하여, FeO로 표현되는 제일철 상태의 철을 0.23 중량% 이상 갖는 유리 생성물을 얻는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 용융 작업시 산화-환원 조건을 조절하여, FeO로 표현되는 제일철 상태의 철을 0.25 중량% 이상 갖는 유리 생성물을 얻는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 제일철 상태의 철과 유리 생성물내 전체철의 비율이 50% 이상임을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 용융작업시 연료가 풍부한 연소를 제공하여 환원 조건을 제공함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 용융작업에 공급되는 원료물질속에 탄소질의 물질을 포함시킴으로써 용융작업시 환원조건을 제공함을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 용융 유리가 형성작업에 앞서 용융 금속과 접촉시킴을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 용융유리를 용유금속과 접촉시키면서 휘저어 섞는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제3항중 어느 한항에 있어서, 유리 생성물내의 황 함량이  $SO_3$ 로 표현해서 0.02중량% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 유리 생성물내의 황함량이  $SO_3$ 로 표현해서 0.01중량% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

유리가  $Fe_2O_3$ 로 표현되는 전체철 0.45 중량% 이상을 가지며, 이때 철의 50% 이상은  $FeO$ 로 표현되는 제일 철 상태이고,  $SO_3$ 로 표현되는 황을 0.02 중량% 미만가짐을 특징으로 하는, 65%이상의 시감 투과율과 15% 이하의 총 태양 적외선 투과율을 나타내는 소다-석회-실리카 유리 제품.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,  $FeO$ 로 표현되는 제일철 상태의 철이 전체 유리조성물의 0.270 중량% 이상임을 특징으로 하는 제품.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,  $FeO$ 로 표현하는 제일철 상태의 철의 함량이 전체 유리 조성물의 0.300 중량% 미만임을 특징으로 하는 제품.

#### 청구항 15

제12항 내지 제14항중 어느 한 항에 있어서,  $SO_3$ 로 표현되는 황의 함량이 전체 유리 조성물의 0.01% 미만임을 특징으로 하는 제품.

#### 청구항 16

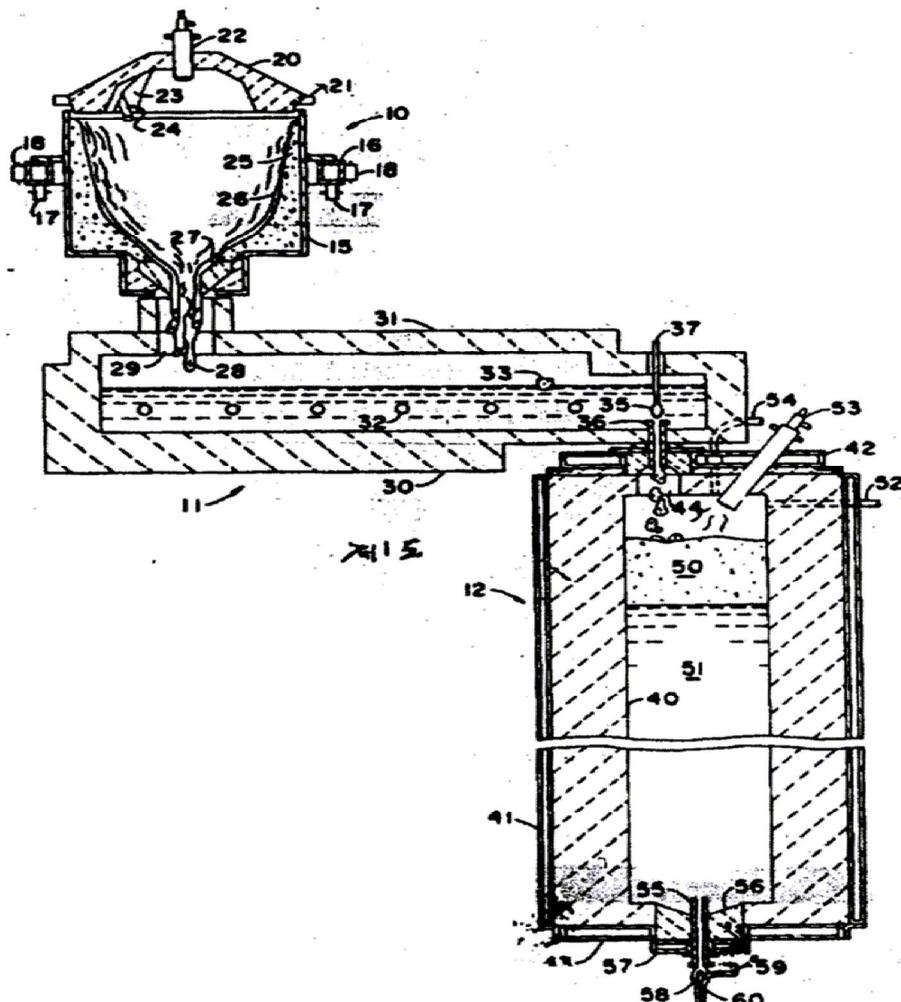
제12항 내지 제14항중 어느 한항에 있어서, 2-6mm 두께의 판유리 사이트를 포함하는 제품.

#### 청구항 17

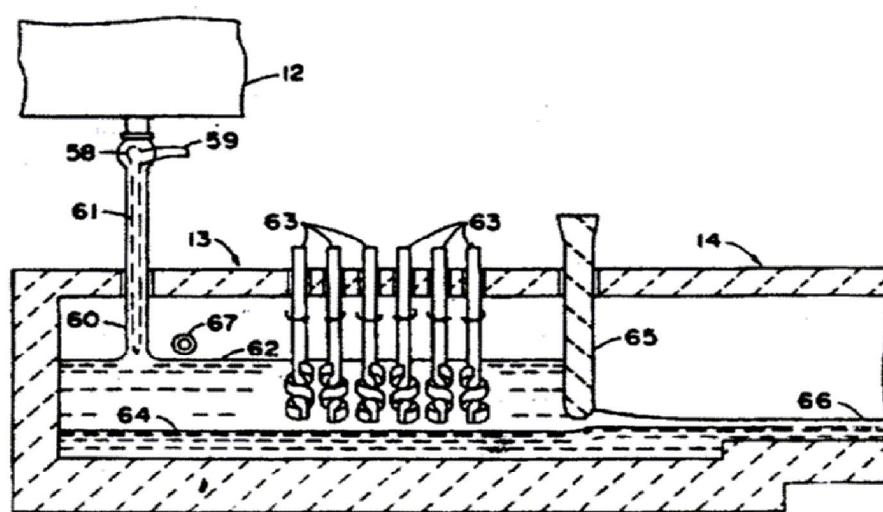
제16항에 있어서, 사이트가 표면부위에 극소량의 산화주석을 갖는 것을 특징으로 하는 제품.

### 도면

도면1



도면2



도면3

