

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4708513号  
(P4708513)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日(2011.3.25)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 3 B 5/225 (2006.01)** C O 3 B 5/225  
**C O 3 B 5/193 (2006.01)** C O 3 B 5/193

請求項の数 22 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平11-537984	(73) 特許権者	サン-ゴバン グラス フランス
(86) (22) 出願日	平成11年1月22日(1999.1.22)		フランス国, エフ-92400 クールブ
(65) 公表番号	特表2001-518049(P2001-518049A)		ボワ, アブニュ ダルザス, 18
(43) 公表日	平成13年10月9日(2001.10.9)	(74) 代理人	弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/FR1999/000123		
(87) 国際公開番号	W01999/037591	(74) 代理人	弁理士 鶴田 準一
(87) 国際公開日	平成11年7月29日(1999.7.29)		
審査請求日	平成18年1月23日(2006.1.23)	(74) 代理人	弁理士 福本 積
(31) 優先権主張番号	98/00806		
(32) 優先日	平成10年1月26日(1998.1.26)	(74) 代理人	弁理士 西山 雅也
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス化可能物質の熔融及び清澄方法並びにそのための設備

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1つの熔融容器(2)において、ガラス化可能物質を熔融するのに必要な熱エネルギーの全て又は一部を、少なくとも1種の酸化剤ガスを用いる燃料の燃焼によって供給し、前記燃料/酸化剤混合ガス、又はその燃焼に起因する気体生成物を、ガラス化可能物質塊(7)の上表面の下に注入して、熔融ガラス化可能物質の発泡体を形成させること、及びこの熔融の後のガラス化可能物質の発泡体の清澄を、少なくとも部分的に厚さ15cm未満の薄層の形状にして行うこと、

を含み、

前記清澄を、前記熔融容器(2)の下流に配置され、且つ回転可能であって、遠心力による清澄を確実にするための、少なくとも1つの区画(21)内で行い、この区画(21)が、清澄すべき熔融ガラス化可能物質の発泡体を、厚さが最大で10cmの薄層にする1又は複数の手段を具備していることを特徴とする、

ガラス化可能物質の熔融及び清澄方法。

【請求項 2】

前記酸化剤が、空気、酸素富化した空気、又は酸素に基づくことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

ガラス化可能物質の熔融を少なくとも1つの熔融容器(2)で行い、この前記熔融容器(2)が、その側壁及び/又は底壁(4)を通るバーナー(5)、及び/又は屋根(3)若

10

20

しくは上部構造物から吊り下げられたバーナー（５）を具備し、それによって、溶融しているガラス化可能物質塊（７）の中で、前記バーナーの燃焼領域（６）を形成し、又は燃焼ガスが発生するように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】

前記酸化剤ガスによる化石燃料の燃焼及び／又はこの燃焼に起因するガスによって作られる燃焼領域（６）が、溶融ガラス化可能物質（７）に対流攪拌を与えることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

前記溶融の前に、ガラス化可能物質を最大で９００℃まで予熱する工程を施すことを特徴とする、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

前記ガラス化可能物質が、バッチ物質及び／又はカレット及び／又はガラス化可能スクラップ及び／又は燃焼可能成分を含むことを特徴とする、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項７】

前記溶融ガラス化可能物質の発泡体の密度が $0.5 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする、請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項８】

前記清澄を、大部分の気泡の直径が最小で $100 \mu\text{m}$ である前記溶融ガラス化可能物質の発泡体について施すことを特徴とする、請求項７に記載の方法。

【請求項９】

前記ガラス化可能物質が、コークス、硫酸塩、フッ素を主要成分とする又は塩素を主要成分とする添加剤、及び $\text{NaNO}_3$ から選ばれた清澄促進剤を含有することを特徴とする、請求項１～８のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１０】

前記溶融を、最高で $1400^\circ\text{C}$ の温度で行い、且つ前記清澄を、最高で $1500^\circ\text{C}$ の温度で行うことを特徴とする、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

ガラス化可能物質の全て又は一部を、溶融容器（２）中で溶融されているガラス化可能物質塊の上表面の下に導入する、請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１２】

請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法を実施することによってガラス化可能物質を溶融及び清澄するための、

（Ａ）天然ガスからなる化石燃料と酸化剤とが供給されるバーナー（５）を有する、少なくとも１つの溶融容器（２）を具備し、前記バーナーが、前記燃料／酸化剤混合ガス又はそれらの燃焼に起因するガスを、前記溶融容器に導入されたガラス化可能物質塊（７）の上表面の下に噴射し、それにより溶融ガラス化可能物質の発泡体を形成するように配置されており、及び

（Ｂ）前記溶融容器（２）、又はこの溶融容器の下流の少なくとも１つの清澄区画（９、２１）において、前記溶融ガラス化可能物質の発泡体を、厚さ最大 $15 \text{ cm}$ の薄層の形状で清澄するための手段を具備している

設備において、

前記清澄手段が、前記溶融ガラス化可能物質の発泡体に遠心力をかけるための回転可能な少なくとも１つの清澄区画（２１）を有しており、この清澄区画が内壁（３３）と隔壁（３４）との間に形成された垂直な中空円筒状の形状のキャビティを有し、このキャビティ内を、前記溶融ガラス化可能物質の発泡体が前記内壁（３３）と前記隔壁（３４）との間の平均距離によって定まる厚さを有する薄層を形成しながら通過する、ことを特徴とするガラス化可能物質を溶融及び清澄する装置。

【請求項１３】

前記内壁と隔壁の間の平均距離が、直径の比 $R_1 / R_0$ （但し $R_1$ は内壁（３３）の直径

10

20

30

40

50

を表し R 0 は隔壁 ( 3 4 ) の直径を表す ) が少なくとも 0 . 8 になるように画定されていることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の設備。

【請求項 1 4】

前記清澄区画の内壁が、電鍍部品タイプの耐熱性部品 ( 3 2 ) でライニングされており、これらの耐熱性部品が、遠心力によって破壊されないように合体されている断熱材 ( 3 1 ) を含んでいることを特徴とする、請求項 1 2 又は 1 3 に記載の設備。

【請求項 1 5】

前記清澄区画 ( 2 1 ) が、固体粒子を捕捉するための 1 又は複数の手段を具備しており、これらの捕捉手段が、その内壁 ( 3 3 ) に作られたノッチ / 溝 ( 2 8 ) の形状にあることを特徴とする、請求項 1 2 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の設備。

10

【請求項 1 6】

前記溶融容器 ( 2 ) が、溶融するガラス化可能物質塊の上面の下にガラス化可能物質を導入する少なくとも 1 つの手段を具備していることを特徴とする、請求項 1 2 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の設備。

【請求項 1 7】

溶融容器 ( 2 ) の壁が、水を使用する冷却装置と結合した耐熱性材料を主原料として含んでいることを特徴とする、請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の設備。

【請求項 1 8】

溶融容器 ( 2 ) の壁が、モリブデン含有金属のライニング ( 4 0 ) でライニングされた耐熱性材料を主原料として形成されていることを特徴とする、請求項 1 2 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の設備。

20

【請求項 1 9】

前記ライニング ( 4 0 ) が、耐熱性材料からなる壁から離間して保持されていることを特徴とする、請求項 1 8 に記載の設備。

【請求項 2 0】

前記ライニングが、溶融物質と接触するための、連続の又は孔 ( 4 1 ) をあけられている表面を構成していることを特徴とする、請求項 1 8 又は 1 9 に記載の設備。

【請求項 2 1】

前記溶融容器 ( 2 ) のバーナー ( 5 ) の少なくともいくつか、前記ガラス化可能物質塊の中に、酸化剤及び / 又は燃料の代わりとして、燃焼に参加しない流体、を注入することもできるように設計されていることを特徴とする、請求項 1 2 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載の設備。

30

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の方法を含む、平板ガラスの製造、ガラス中空製品の製造、或はガラスウール又は補強用ガラス繊維を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ガラス製造プラントに溶融ガラスを連続的に供給するための、ガラス化可能物質の溶融及び清澄方法に関する。

より詳しくは、本発明は、平板ガラスを製造するプラント、例えばフロートプラント又はロールプラントを意図するが、ボトル又はフラスコタイプのガラス製品を製造するプラント、断熱若しくは防音、さもなければ強化繊維と呼ばれる織物ガラス繊維のためのミネラルウールタイプガラス繊維を製造するプラントも意図する。

40

これらのプロセスに関して多くの調査が行われた。これらの処理は、おおよそ、初めに溶融工程を行い、その後、溶融ガラスを化学的及び熱的に調節することを意図して清澄工程を行って、溶融ガラスからバッチストーン、気泡又は製造の後で現れるいずれかの欠陥をなくすことを含む。

溶融領域では、例えば、溶融工程の迅速化又はエネルギー効率の改良が求められている。従ってここでは、まだ固体のガラス化可能物質を、既に液化した相と密接に接触させることを可能にする激しい機械的攪拌を行って、均一で制御された様式でガラス化可能物質を迅速に加熱する方法について述べる。これらの方法は特に、フランス国特許第 2 4 2 3 4

50

5 2 号、同 2 2 8 1 9 0 2 号、同 2 3 4 0 9 1 1 号、及び同 2 5 5 1 7 4 6 号明細書で特に詳細に示されており、また一般に、浸漬電極タイプの電氣的加熱手段を使用する。

他のタイプの溶融工程も開発されており、例えば米国特許第 3 6 2 7 5 0 4 号、同 3 2 6 0 5 8 7 号、又は同 4 5 3 9 0 3 4 号明細書で説明されているタイプの処理は、浸漬バーナー、すなわちガスと空気を供給されるバーナーを加熱手段として使用する。これらのバーナーは底壁に同一平面にして取り付け、液化の間に、ガラス化可能物質塊の中に炎が発達するようにする。

いずれの場合においても、溶融容器内でのガラス化可能物質の滞留時間をかなり減少させること、及び「従来の」溶融操作に比べて生産効率をかなり増加させることが実際に可能であるが、他方で、溶融された溶融ガラスは清澄が難しい発泡体状である。この場合には、最終的なガラス、特に光学ガラスの品質を保証することは特に難しい。

清澄の分野での調査も行った。それによると遠心清澄方法は、例えばフランス国特許第 2 1 3 2 0 2 8 号明細書から知られ、この方法は、内壁が円筒状容器を画定する装置を使用し、この円筒状容器は垂直軸を持ち且つ回転する。溶融ガラスは、装置の上部に供給し、遠心力の影響によって自然に確立されるパラボラ状のキャビティを画定することによって、前記容器に分散させる。

従って本発明の目的は溶融及び清澄工程を改良することであり、特に比較的小型で及び／又は操作の柔軟性が比較的大きく及び／又は生産効率が高く及び／又は従来は溶融若しくは清澄することが難しかったガラスを製造し及び／又はエネルギー費用があまりかからないなどといった利点を、製造されるガラスの品質に不利益を与えないで、提供するプラントを使用することである。

本発明の対象は、第 1 にガラス化可能物質の溶融及び清澄方法であって、下記の 2 つの特徴事項、の組み合わせによって特徴付けられる方法である。

( 1 ) 一方で、ガラス化可能物質を溶融するのに必要な熱エネルギーの全て又は一部を、少なくとも 1 種の酸化剤ガスによる化石燃料の燃焼によって供給し、前記燃料 / ガス又は前記燃焼に起因する気体生成物をガラス化可能物質塊の上表面 ( niveau ) の下に注入すること、

( 2 ) 他方で、溶融の後のガラス化可能物質の発泡体の清澄を、少なくとも部分的に「薄層」の形で行うこと。

本発明の明細書において、「薄層」清澄とは、溶融ガラス化可能物質の発泡体を非常に小さい深さ / 厚さ、例えば最大で 1 5 c m、更に言えば最大で 1 0 c m の深さ / 厚さの流れにする清澄を意味することを理解すべきであり、このことは様々な手段によって達成される。この溶融物質を、特に、互いに近接した 2 つの物理的壁の間に流すことができる。ここで、これらの壁の間の距離は、前記薄層の深さ / 厚さを画定する ( この流れは、例えば遠心力によって、又は単に重力によって得られる )。これらの薄層の特性は、他の手段、特に、1 又は複数の清澄区画の大きさの選択、投入物としてのそれらの供給手段又は生産物としてのそれらの引き出し手段の選択によっても得ることができる。これらの手段のいくらかを以下で説明する。事実、清澄するガラス化可能物質の流れを薄くすることの主な利益は、これらの溶融物質に含まれる気泡の、溶融物質の自由表面又はこれらの溶融物質が沿うようにされている壁までの距離 ( path ) をかなり減少させ、そして、このことがこれらの気泡を破裂させて取り除くことを容易にできることである。

簡単のために、以下「浸漬バーナーによる溶融」と称される溶融の使用と、既に定義した「薄層」清澄の使用との間には、工業的な視点から極めて有利な相乗作用が実際に存在しているのである。

しかしながら、この組み合わせはほとんど実証されておらず、このため上述のこれら全ての利点は、並みのガラスの品質の代償としてのみ得られるであろうと期待されたかも知れないが、そのようなことはなかったのである。なぜならば、本発明では、付随的にサイズパラメーターを変更することにより、きわめて特殊な清澄処理が用いられるのであり、すなわち、清澄領域に「従来」の溶融ガラスを供給して清澄する代わりに、浸漬バーナーによって溶融して得られたガラス、言い換えると、標準的なガラスと比較すると比較的密度

10

20

30

40

50

が小さく全体に発泡体状であるという点で非常に特殊な特徴を有するガラスを、ここでは実際に供給するのである。しかし、初めに比較的発泡体状のガラスを、薄層で清澄することが可能であるということは全く示唆されていない。

驚ろくべきことに、浸漬バーナーによる溶融によって得られるこの発泡体状ガラスは、比較的大きい気泡を含むという特徴も持っており、それが実際に、清澄をされるべき1種の発泡体の形状にあるならば、特に特定の好ましい形状にありかつ特定の組成のガラス化可能物質に対しては、それに、含まれている気泡のサイズを制御することが可能であり、ほとんど全ての比較的小さい気泡、すなわち、約100 μm未満、更に言えば200 μm未満の直径を持つ気泡を、このガラスを溶融している間に、ある種の「ミクロ清澄」を溶融の後の実際の清澄の前に行うことによって除去することができ、このミクロ清澄は、比較的  
10  
小さい気泡を比較的大きい気泡にして消滅させ、また気泡の破裂を促進し、また、このミクロ清澄は、ガラス化可能物質にコークス又は硫酸塩タイプの清澄促進剤を添加することによって促進されるということが、見出されたので、上記の組合せが可能になったのである。更に、溶融容器を出るこのガラスは一般に、バッチストーンの残留量が比較的少ない。ここで、「大きい」気泡と少量のバッチストーンの組み合わせは、薄層清澄の使用を可能にし、清澄をかなり促進し、この少なくとも一部は溶融の間に事実上既に行われている。「大きい」気泡は、上昇の速度が比較的大きく、比較的速やかに破裂し、そして最終的に比較的速やかに除去される。

一般に、浸漬バーナーによって溶融されたガラスは硫酸塩含有率が低く、清澄の前の硫酸塩の含有率は、意図的ではない硫酸塩を含有しようとして含まれていまいと又は加えられた硫酸塩を含有しようとして、ガラス化可能物質のタイプにかかわらずSO<sub>3</sub>の重量で表した場合に、600 ppm未満、特に200 ppm又は100 ppm未満、更に言うと50 ppm未満であることも注目すべきである。これは、浸漬燃焼によって発生する水の分圧によって説明される。

脱硫酸塩化されたガラスはフロート浴において揮発性化合物の問題を起こしにくく、硫酸スズの形成の危険性が低く、従って最終的に、ガラスシートにスズ欠陥をもたらす危険性が低い。このことは、還元されたガラスの場合に硫酸塩の量、特に、望ましくない黄色／こはく色の残留色を与える硫酸鉄又は急冷タイプの熱処理の間にガラスの破損をもたらすことがある硫酸ニッケル含有物の量を減少させる（又はそれらを完全な除去する）。

従って本発明は、清澄操作の前でさえも硫酸塩の量が非常に少ないガラス、従って清澄後のガラス中の硫酸塩が少なくとも少量であるガラスをもたらすことを随意に可能にし、このことはガラス化可能物質中の硫酸塩が少量であるようにガラス化可能物質を純化／選択する必要をなくす。反対に、初めに硫酸塩を添加することも可能である。

本発明の組み合わせによって得られる1つの有利な効果は、処理のエネルギー費用に関し、浸漬バーナーによる溶融は浸漬電極タイプの電氣的溶融を使用しないことを可能にする。この電氣的溶融の費用は、国によってはかなりのものである。更に、これが最も重要な点であるが、浸漬バーナーによる溶融は、以下で詳細に説明するようにして、液化の間にガラス化可能物質内の対流撹拌を与える。まだ液化していない物質と既に溶融した物質との間のこの非常に強力な撹拌は非常に効率的であり且つ、同じ化学組成のガラス化可能物質を従来の加熱手段と比べて比較的低い温度で溶融すること及び／又はその溶融をかなり  
40  
迅速に行うことを可能にする。

従って、本発明の溶融でもたらされる温度はいずれにしても通常の方法より低温である。またこの様なことは、単にエネルギー費用に関してだけでなく、プラントの建設で使用する耐熱性タイプの材料、熱腐食しにくい材料の選択に関しても経済的に非常に有利である。

溶融及び清澄領域での滞留時間はかなり減少し、またこれらは適合している。このことは明らかに、生産効率とプラント全体の生産量とに非常に好ましい影響を与える。同時に、本発明は非常に小型のプラントを提供することを可能にする。これは浸漬バーナーによる溶融が非常に強力な撹拌を与えることにより、溶融容器の大きさをかなり減少させることができることによる。更に、薄層清澄は操作を行う区画の大きさに同じ結果をもたらす。

10

20

30

40

50

ここでは、清澄の間のガラスの深さを減少させることによって、気泡を素早く除去する。従って、1又は複数の清澄区画の「長さ」（ガラスの流れの方向）をかなり減少させることができる。従って、プラント全体を非常に小型にすることができる。このことは、建設費用、操作の単純化、構造材料の磨耗の減少等に関する明らかな利点を有する。

溶融操作に関して、本発明で選択される酸化剤は空気に基づくもの、酸素富化した空気に基づくもの、又は実質的に酸素に基づくものでよい。酸化剤中の酸素濃度が高いことは、燃焼煤煙の体積を減少させること、エネルギーの点で好ましいこと、及び溶融容器の上部構造物又は屋根に、ガラス化可能物質を撒き散らすことがあるガラス化可能物質の過剰な流動化の全ての危険性を避けること、といったさまざまな理由で実際に有利である。更に、得られる「炎」が比較的短く且つ放射性であり、それらのエネルギーがガラス化可能物質に比較的素早く移動することを可能にし、また所望ならば液化するガラス化可能物質の「浴」の深さを減少させることが二次的に可能である。ここで使用する「炎」とは、この用語の通常の意味の炎である必要はない。本明細書においては以下のように、より一般的に「燃焼領域」について言及する。更に、このことにより汚染物質である $\text{NO}_x$ ガスの放出量は最小値まで減少する。

燃料の選択に関しては、これは気体化石燃料タイプのもの、例えば天然ガス、プロパン、燃料油、又は任意の他の炭化水素燃料であってもそうでなくてもよい。それは水素であってもよい。従って、本発明の浸漬バーナーによる溶融処理は水素を使用する有利な手段である。また、 $\text{H}_2/\text{O}_2$ 燃焼によって得られる炎は低放射率の特徴を与えるので、「オーバーヘッド」の非浸漬バーナーで水素を使用することは難しい。

浸漬バーナーによる溶融での酸素酸化剤と水素燃料の使用の組み合わせは、バーナーから溶融ガラスへの効果的な熱移動を確実にする良い手段であり、更に完全に「清浄」な処理を提供する。すなわち、窒素酸化物 $\text{NO}_x$ 、又はバッチ材料の脱炭に起因するものを除く $\text{CO}_x$ タイプの温室効果ガスの放出がない。

溶融は本発明に従って、燃焼領域又は燃焼ガスが溶融の間にガラス化可能物質塊の中で発達するようにバーナーを取り付けた少なくとも1つの溶融容器において実施することが有利である。従ってバーナーは、その側壁及び/又は底壁を通過するようにし、及び/又は上部から吊り下げるようにして天井又は任意の適当な上部構造物に固定する。これらのバーナーは、これらのバーナーのガス供給パイプが、それらが通る壁と同一平面にされたようなものでよい。壁の近くで炎が大きくなりすぎるのを防ぎ且つ耐熱性材料が尚早に浸食されないようにするために、これらのパイプを、ガラス化可能物質塊に少なくとも部分的に「入れ込む」ことが好ましいことがある。燃焼ガスのみを導入し、燃焼領域は溶融容器の外側に適当にもたらすことを選択することも可能である。

上述のように、この加熱方法がガラス化可能物質の激しい対流撹拌を与えることが分かった。燃料領域又は「炎」又は燃焼ガス流れの両側にそのようにして作られた対流環は、溶融体と、まだ溶融していない物質との非常に効率的な混合を永続的に行う。従ってこれは、信頼性があまり高くなく及び/又は速やかに磨耗する機械的な撹拌手段を使用する必要なく、「撹拌」溶融のかなり好ましい特徴を与える。

好ましくは、溶融容器中におけるガラス化可能物質塊の高さと、燃焼領域又は燃焼に起因するガスの発達する高さを、これらの燃焼領域/ガスが、このガラス化可能物質塊の中にあるように調節する。この目的は、液化の間、対流循環の環が物質中にもたらされることを可能にすることである。

一般にこのタイプの溶融は、溶融容器中の全てのタイプのダスト、及び全ての $\text{NO}_x$ タイプのガスの放出をかなり減少させることが可能である。これは、熱交換が非常に迅速であり、それによってこれらのガスの形成に貢献する温度ピークを避けられることによる。このことは、 $\text{CO}_x$ タイプのガスの放出もかなり減少させ、プラントの総エネルギー消費量を、燃焼炉を使用する従来の装置、例えばダウンドラフト様式で操作する装置よりも少なくする。

随意に、ガラス化可能物質を液化するのに必要な温度よりもかなり低い温度、例えば最高で900 までの温度に、ガラス化可能物質を予熱することによって、溶融操作の準備を

10

20

30

40

50

することができる。この予熱操作を行うために、煤煙の熱エネルギーを回収することが有利であることがある。そのようにして煤煙からのエネルギーを取り出すことによって、プラントの比エネルギー消費量を全体として減少させることができる。

ガラス化可能物質はパッチ物質だけでなく、カレット、さもなければガラス化することを意図したスクラップを含んでいてもよい。それらは燃焼させることができる成分（有機物質）も含んでいてよい。従って、例えばバインダーによってある大きさにされたミネラルファイバー（断熱若しくは防音で使用するタイプ又はプラスチックの強化に使用するタイプのもの）、風防ガラスのようにポリビニルブチラルタイプのポリマーシートによって積層された窓ガラス、又はある種のボトルのようにガラスとプラスチックを組み合わせた任意のタイプの「複合」材料を再利用することができる。従って、「ガラス／金属又は金属化合物複合材料」、例えば金属を含むコーティングによって機能化された窓ガラスを再利用することができる。底壁に積みあがる金属が溶融容器で徐々に富む危険性があるので、これらはこれまで再利用することが難しかった。しかしながら、本発明の溶融によってもたらされる攪拌はこの堆積を防ぎ、従って例えば、エナメル層、金属層、及び／又はさまざまな接続要素の層でコーティングされた窓ガラスを再利用することが可能である。

本発明の課題は、ガラス炉中の浸漬バーナーによる溶融によって、ガラスを含有する全てのこれらの複合成分を再利用することでもある。特に、浸漬バーナーを伴う炉の場合、その本質的な機能は、再利用するこれらさまざまな物質からのカレットの製造であって、従来のガラス炉のためのパッチ物質として、この特定のカレットを場合によっては標準のカレットと組み合わせて供給することができる。

ガラス化可能物質の全て又は一部を、溶融するガラス化可能物質塊の上面の下で、溶融容器に導入することも有利である。これらの物質のいくらかを従来の様に液化している塊の上から導入して、残部を、例えば供給スクリュタイプ供給手段によって下から導入してもよい。このように、一箇所又は溶融容器の壁全体に分散配置された複数の箇所で、液化している塊の中にこの物質を直接導入することができる。このように、液化している物質塊（以下では「溶融体」として言及する）に直接導入することは、以下の複数の理由で有利である。第1に、パッチ物質が溶融体の上に飛び出す全ての危険性をかなり減少させ、それによって、炉が放出する固体ダストの量を最小にする。従ってこのことは、固体物質を清澄領域に引き出す前の最小滞留時間をより良く制御することを可能にし、またそれらを、浸漬バーナーの配置に依存する対流攪拌が最も強力な箇所に、選択的に導入することを可能にする。溶融体に導入するための、この又はこれらの箇所は、表面の近くか又は溶融体の比較的深い箇所、例えば底面の位置から上に、溶融体全体の高さの  $1/5 \sim 4/5$  の高さ、又は前記高さの  $1/3 \sim 2/3$  の高さの箇所でよい。

本発明の方法は、ガラスと組み合わせられることが最も多い複合材料の形のプラスチックを再利用できるようにすることが理解される。ここでは、これらのプラスチックは燃料の一部としての役割を果たす。浸漬バーナーによって溶融するのに必要な燃料の全て又は一部を、固体燃料（ポリマータイプ有機物質又は石炭）又は液体燃料の形で導入することが可能であり、また有利である。この燃料は、バーナーに供給される少なくとも液体燃料（特に石油）又は気体燃料に一部置き代わる。一般に、本明細書では「ガラス化可能物質」又は「パッチ物質」は、ガラス質（又はセラミック又はガラス-セラミック）のマトリックスを得るのに必要な物質だけでなく、全ての添加剤（清澄添加剤等）、全ての随意の液体燃料又は固体燃料（複合材料若しくは非複合材料のプラスチック、有機物質、石炭等）、及び任意のタイプのカレットも包含することを意図する。

ポリビニルブチラルタイプのポリマーシートと積層された窓ガラス、例えば自動車に具備される風防ガラス、又はプラスチックと組み合わせられた他のタイプの複合材料、例えばある種のボトルのリサイクルをも可能である。

金属を含有するコーティングによって機能化された窓ガラスをリサイクルすることも可能であり、これらのリサイクルは、溶融容器が、底壁の表面に積み上がる金属に徐々に富む危険性のために、従来では難しかった。しかしながら、本発明の溶融によってもたらされ

10

20

30

40

50

る攪拌は、この沈降を防ぎ、それによって例えば、エナメル層、金属又は様々な接続要素の層でコーティングされた窓ガラスをリサイクルすることを可能にする。

本発明の方法は、カレットの割合を高くして操作してもよい。

上述のように、本発明による清澄は、比較的発泡状態のガラスタイプの溶融ガラス化可能物質に行う。典型的にこの「発泡体」の密度は、例えば約  $0.5 \sim 2 \text{ g/cm}^3$ 、特に  $1 \sim 2 \text{ g/cm}^3$  であり（発泡状態ではないガラスの場合の密度は約  $2.3$  又は  $2.4$ ）、 $\text{SO}_3$  の重量で表した硫酸塩含有率が最大で  $600 \text{ ppm}$ 、又は最大で  $100 \text{ ppm}$  であり、また特に、大部分の気泡の直径が少なくとも  $100$  又は  $200 \mu\text{m}$  である。

清澄操作の性能特性を改良するために、さまざまな清澄促進剤をガラス化可能物質に加えることが好ましい。これは特に上述のように、溶融段階に起因する直径が  $100 \mu\text{m}$  未満、更に言えば  $200 \mu\text{m}$  未満の全ての気泡を、ガラスから除去することを目的としている。これらは還元添加剤、例えばコークス（ガラスのレドックスを調節することも可能にする）でもよい。この場合、 $200 \mu\text{m}$  未満の平均粒度を持つコークス粉末を選択することが有利である。それらは硫酸塩であってもよい。他の清澄促進剤は、溶融段階後の清澄段階中で、はるかに効果的である。それらは、泡を「不安定化」することができ、例えば、フッ素、又はフッ素若しくは塩素化合物、より一般的にはハロゲン化合物、又はさもなければ  $\text{NaNO}_3$  タイプの硝酸塩でよい。ここで、フッ素（ハロゲン）は、ガラスの粘度を低下させ、それによって気泡の間にできるフィルムを取り除き、このことが泡の破壊を促進する。これはガラスの表面張力も低下させる。

本発明の方法は、 $1400$  を超えない温度、特に  $1380$  又は  $1350$  を超えない温度で溶融を行い、 $1500$  を超えない温度で清澄を行うことを可能にするので有利である。

第1の実施形態では、本発明の清澄は、溶融容器の下流の少なくとも1つの、流れの通路タイプの固定区画（操作の間に動かないもの）で行うことができ、前記固定区画は、清澄する溶融ガラス化可能物質を薄層、特に最大で  $15 \text{ cm}$ 、又は最大で  $10 \text{ cm}$  の深さにするための1又は複数の手段を具備している。また、これらの1又は複数の手段は、前記区画の中を流れる溶融ガラス化可能物質塊の中でのガラスの逆流を妨げることを促進することでも有利である。この「逆流」とは、ほとんどの従来の清澄区画のガラス化可能物質の中で見出される対流再循環ループのことをいう。この逆流なくす限定的ではない方法に関する更なる詳細と、それと結合した利点に関する更なる詳細については、例えばヨーロッパ特許第  $616983$  号明細書を参照することが有利である。

薄層流れによって得られる非常に大きな利点は、清澄区画中の流れをプラグフロータイプの流れにすることにより、すべての逆流を除去できることにあることが実際に分かっている。プラグフローにおいては、溶融物質はもはや下向き速度成分を持たず、またガラスの表面に上昇する傾向がある気泡は、もはや対流再循環流れに伴って再び浴内に向かって「下向きに潜る」ことができないようにされており、従って気泡は除去される。

第2の実施形態では、薄層清澄は、溶融容器自体又は溶融容器の下流に配置された少なくとも1つの固定区画において、少なくとも2つの隣接した壁の間の下向きの経路に、重力によって、溶融ガラス化可能物質を送ることによって行う。これらの隣接した壁は、本質的に相互に平行であり、溶融物質塊に少なくとも部分的に浸漬されており、溶融容器又は区画の底壁面に関して傾斜している（又は言い換えると、この壁は、問題となっている溶融容器又は下流区画の長手方向軸に関して傾斜している実質的に相互に平行な面である）。これらの壁は長手方向に分割された（複数の隔壁による）1又は複数の構造部品、例えば管状の部品、特にほぼ長方形の断面を有する部品に、結合されていることも有利である。ここでは、清澄は清澄するガラスの複数の薄層を作ることによって行われ、この薄層は上述の壁からなる「ラメラ」に沿ってなされる。この清澄の操作方法は、以下で図を参照して詳細に説明する。

第3の実施形態では、清澄は溶融容器の下流であるが回転することができる区画で行い、それによって、遠心清澄を確実にする。この区画は更に、清澄する溶融ガラス化可能物質を薄層にして、この薄層の厚さを最大  $10 \text{ cm}$  にする1又は複数の手段を具備している。



本発明の明細書においては、 $R1/R0$ の比は以下のように理解すべきである。図3に示されているように $R0$ は、前記区画によって画定されるほぼ円筒状の、溶融物質が流れるキャビティー33の平均直径である。また $R1$ は、溶融物質をキャビティーの内壁と分割手段34aとの間の経路に流すためにキャビティーに導入されたこの分割手段の平均直径である。

第3の実施形態は、上述のものの2つの組み合わせを本質とし、特に清澄のために固定された第1の区画を使用し、その後、回転している第2の区画を使用する。

(本明細書においては、「上流」及び「下流」とは、ガラス化可能物質が溶融容器に供給される箇所から、清澄されたガラスが引き出される箇所へとプラント内を通して流れるガラスの流れの方向に関係している。)

本発明の溶融/清澄工程は、非常にさまざまな組成と性質のガラスを製造することを可能にする。更に、慣性が小さいので、1つの組成から他の組成に非常に短い移行時間で切り替えることができる。このことは、清澄された溶融ガラスを、平板ガラス、中空製品、ガラスウール、又は強化のためのガラス繊維を製造するためのプラントに供給することを可能にする。

例えば、比較的還元したガラス、特に0.3以上のレドックスを持つガラスを製造することが可能である。(レドックスは、 $Fe_2O_3$ の形で表される組成物の重量による全鉄含有量に対する、第一鉄 $FeO$ 含有量の重量比として定義される)。

本発明の溶融/清澄工程は、 $SiO_2$ 含有率が高い、例えば少なくとも72重量%又は少なくとも75重量%であるガラスを製造することも可能にする。これらのガラスは一般に溶融するのが難しいが、密度が低くプラスチックと非常に適合性が良いので有利であり、特にバッチ材料の費用に関して有利である。また、本発明の溶融/清澄工程は、アルカリ土類金属酸化物含有率が高い非常に特殊なガラス、例えば $CaO$ 含有率が少なくとも18重量%であるガラスを製造することも可能にする。このようなガラスは比較的高温の従来の溶融工程を使用すると、本発明におけるよりもかなり腐食性である。また、ナトリウム酸化物含有率が低い、例えばナトリウム酸化物含有率が最大で11重量%のガラス、又は硫酸塩含有率が非常に低いガラス、例えば硫酸塩含有率が最大で600ppmであるガラスを製造することも可能にする。大きいレドックスで鉄を含み硫酸塩含有率が低いガラスは、残存する青色を得ることが可能であり、これは、例えば自動車及び建築物のための平板ガラスの分野で特に魅力的であり且つ求められている。ここでは、高選択率の太陽光保護ガラスを得ることもでき、この場合には、このガラスの熱性能を促進するために太陽光保護層、例えば $TiN$ タイプの層を付着させることができる。これらについては特に、欧州特許第638527号、及び同511901号明細書で説明されている。

本発明の課題は、上述の方法を実施するのに特に適当な溶融及び清澄装置でもあり、この装置は以下のものを有する。

バーナーを具備した少なくとも1つの溶融容器であって、前記バーナーに(天然)ガスタイプの化石燃料と空気又は酸素タイプの酸化剤とを供給し、また、前記溶融容器に導入されたガラス化可能物質塊の上面の下に、これらのガス又は燃焼に起因するガスを導入するように前記バーナーを配置した少なくとも1つの溶融容器。

清澄する溶融ガラス化可能物質を「薄層」状にするための手段であって、溶融容器自体又はこの溶融容器の下流の少なくとも1つの清澄区画に具備される手段。

上述のように、溶融体の上面の下にガラス化可能物質を導入する少なくとも1つの手段を溶融容器が具備していることが有利である。特に、それらのうちの少なくとも2つが供給スクリータイプの供給手段を具備しており、好ましくは壁と結合している1又は複数の開口部状のものである。これによって、ダストが飛び出す危険性が最小化される。また同時に、溶融体の上にガラス化可能物質、例えばシリカを導入することも随意に可能であり、このガラス化可能物質に予熱操作を行うことは、固化する危険性なしに行える。

同様に清澄操作にかかわらず、本発明は、溶融体と接触させることを意図した溶融容器壁に関する設計の改良にも関わる。いくつかの実施形態が可能である。場合によっては、既知の酸化物に基づく耐熱性材料、例えばアルミナ、ジルコニア、酸化クロム、及びいわゆ

10

20

30

40

50

る A Z S (アルミナ - ジルコニア - シリカ) 耐熱材を単純に使用することができる。一般に、それらを、水タイプの流体の循環を含む冷却装置 (ウォータージャケット) と組み合わせることが好ましい。ウォータージャケットを外側に配置して耐熱材がガラスと接触するようにすること、又はウォータージャケットを内側に配置することができる。ウォータージャケットは耐熱材の近くに、比較的低温のガラスの流れを与える機能を有する。これに関して、浸漬バーナーによって発生した溶融体が、壁に向かう強力な対流流れを与えるときに、これらの耐熱材は特に応力を受ける。

もう 1 つの他の実施形態は、耐熱材を使用せずに上述のウォータージャケットのみを溶融領域で使用することからなる。

もう 1 つの他の実施形態は、耐熱材料 (随意に、ウォータージャケットタイプの冷却装置と組み合わせる) の使用と、それらを高度に耐熱性の金属、例えばモリブデン (又は Mo 合金) でライニングすることからなる。このライニングは、耐熱材の壁からいくらかの距離 (例えば、1 ~ 数 mm) で有利に保持することができ、また溶融体に連続接触表面 (1 又は複数の Mo でできたソリッドプレート) 又は非連続接触表面 (1 又は複数の有孔の Mo プレート) を与えることができる。このライニングは、耐熱材に沿うガラスの「静止」層を与えることによって、又はガラスと耐熱材の全ての接触を妨げることによって、ガラスが耐熱材に直接対流接触するのを機械的に防止することを目的とする。

溶融容器においては、(一時的に) 酸化剤及び / 又は燃料に代えて、燃焼に参加しない流体を溶融体中に注入することができるように、浸漬バーナーの全て又は一部を設計することが好ましい。この流体は N<sub>2</sub> タイプの不活性ガス、又は溶融体中においてすぐに揮発する液体水タイプの冷却剤でよい。ここでは、バーナーにおいて流体を連続的に注入して、燃焼を一次的に停止することは、一般的に次の 2 つの目的を持つ。この目的は、バーナーの操作を停止、より一般的には、例えば溶融容器全体の操作を停止することであり、N<sub>2</sub> タイプの不活性ガスを注入することは、バーナー領域において容器を安全にすることができる。さもなければこの目的は、バーナーを操作しながらガラス溶融体がまだ存在する状態で、バーナーを他のバーナーと交換することである。この場合、以下でより詳細に示すように、バーナーを経由させて水を適当に散布することが、バーナーの上部のガラスを一時的に凝固させ、ある種の「ベール」を作り、これがバーナーをガラスで固めることなく交換するのに十分な時間を与える。

上述の第 1 の実施形態では、清澄区画は固定されている。これは、流路と屋根を含む流れの通路を具備している。清澄する溶融ガラス化可能物質を薄層として、特に 15 cm 未満の深さで前記通路に送って、プラグフロー流れを作る手段は、例えば構造物タイプ的手段であり、前記通路の平均高さ と 平均幅の比のおおよその選択を含み、この比は 1 未満、又は 0.5 未満である。

この通路は、前記の手段の代わりに又は前記の手段と共に、清澄するガラス化可能物質を薄層にする手段を、前記通路の入り口及び / 又は出口において、又は出口のすぐ上流で、前記物質の流れを制御 / 規制するための手段の形で具備することができる。

この通路は、前記の手段の代わりに又は前記の手段と共に、プラグフロー薄層清澄を行うための他の手段を具備することができる。事実、これらの手段は、一般に、清澄区画を通る物質の流れと、溶融区画の溶融物質浴によってもたらされる表面積とを考慮し、それによって、プラグフロー薄層を得るのに十分に浅い深さを決定することを本質とする。更に、この通路は、加熱手段を具備することができ、これらの手段は特に、ガラス化可能物質の上に配置された従来のタイプのバーナーの手段、好ましくは酸素バーナーである。

この通路は、ガラス化可能物質を均質化する手段、例えば機械的攪拌機タイプの手段も具備することができる。

第 2 の実施形態によれば、溶融容器又は溶融容器の下流の清澄区画は、薄層清澄のための少なくとも 1 つの手段を具備しており、この手段は、少なくとも 2 つのほぼ平行な隣接した壁の形である。これらの壁は、少なくとも部分的に、清澄する塊の中に浸漬させることを意図されており、前記容器又は区画の底壁に対して傾斜している。好ましくはこれらの壁は、結合されて上述の 1 又は複数の管状の部品にされている。それらは実際の溶融容器

10

20

30

40

50

に配置して、前記容器の下流の取り出し口に出すことが有利である。

第3の実施形態によれば、清澄区画は、遠心清澄を確実にするための回転することができる少なくとも1つの装置を具備している。この装置の少なくともその主な部分において、この装置の内壁が、中空垂直円筒状の形状を実質的に画定している。

この遠心清澄装置にガラス化可能物質を薄層として流すために、この遠心装置のキャビティは1又は複数の隔壁を具備していることが有利であることがあり、この隔壁の高さの少なくとも上部部分は、溶融物質を、装置の内壁とこれらの隔壁との間に流すようにする。前記壁と前記隔壁の間の平均距離は、薄層の「厚さ」を決定する。事実、本発明によれば、溶融ガラスを「自由に」遠心清澄する場合、すなわち、円筒状タイプの外側壁内のみ  
10 に収容されるときに、溶融ガラスが自然に採るパラボラ状の輪郭形状が形成されないようにする。対照的に、本発明によれば、ガラスが装置の壁及び遠心装置の本体に導入された隔壁とに沿って流れなければならないようにして、遠心装置の高さ方向全体にわたり比較的一定の厚さが得られるようにし、また上述のパラボラ状の形状が存在し続ける場合よりも深さをかなり浅くする。これにより、効率はかなり改良され、気泡は隔壁上において遠心力によってかなり迅速に破壊され、気泡の経路はかなり短くなる。この実施形態においては、溶融ガラスの流れはプラグフロー（plug flow）と称することができる。このことは、同じ性能特性を維持しながら、遠心装置の高さを減少させることを可能にする。好ましくは、隔壁と壁の間の距離は最大で数cmであり、又は、これをR1/R0比で定義すれば少なくとも0.8である。この比については既に説明されている。

好ましい設計では、流れの通路タイプの固定供給手段によって、溶融ガラス化可能物質を装置の上側の部分に供給する。これらの供給手段は、前記装置に供給し及び/又は第1の清澄操作を行うために、少なくとも1つの減圧された区画を具備していてもよい。

前記装置は、ガラスよりも密度が大きい固体粒子を捕捉するための手段を具備していることも有利である。これらの手段は特に、下側の領域に配置され、且つ装置の内壁に作られたノッチ/溝の形状のものである。この装置の回転速度は、100～1500rpmの間で選択することが好ましい。

この装置は、静止している又はその回転に従う機械的手段であって、発泡体をせん断してこの装置の下側領域に下向きに送ることができる手段を具備していてもよい。清澄されたガラスは前記装置の下側領域から引き出す。これらの手段は特に、前記装置の上側領域に配置されている孔の開いたそらせ板、又はフィンの形のものである。

以下の図によって説明される本発明を限定するものでない3つの例によって、本発明を以下で詳細に説明する。

図1：固定清澄設備を使用する溶融/清澄プラントの概略図。

図2：遠心清澄設備を使用する溶融/清澄プラントの概略図。

図3：図2のプラントの清澄設備の拡大概略図。

図4：事実上の溶融容器においてラメラによる清澄を使用する溶融/清澄プラントの概略図である。

図5：既に示した図で示されるプラントの溶融容器内に取り付けられた浸漬バーナーの断面概略図。

これらの図は必ずしも同一の縮尺で示されておらず、また明確さのために極端に単純化されている。

以下で示す設備は、非常に様々な組成のガラスを溶融及び清澄するように設計してある。ここでは、フロートガラスを製造するためにフロートプラントにガラスを供給することを意図する。しかしながら、この用途は限定的なものではない。これらのガラスは、例えば、ガラス中空製品の製造のための設備、又は内部遠心装置タイプの繊維化設備にも供給することができる。

更に当然に、シリカ-ソーダ-ライムガラスタイプの標準のガラス及び様々なタイプの特殊ガラスの全てを、本発明の設備を使用して製造することが特に有利である。特に、以下のようなこれまで溶融が難しいと考えられていたものに有利である。

Na<sub>2</sub>O含有率が低く、且つアルカリ土類金属酸化物、特にCaO含有率が比較的高い

10

20

30

40

50

ガラス。これらのガラスはバッチ材料の費用に関して経済的な点で有利であるが、従来の溶融温度では非常に腐食性でありまた標準的な方法では溶融が比較的難しい。これらは例えば、1997年2月1日のFR第97/08261号明細書で説明されているガラス組成物でよく、一例としては以下のような組成でよい。

SiO <sub>2</sub>	72 ~ 74 . 3 重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 ~ 1 . 6 重量%
Na <sub>2</sub> O	11 . 1 ~ 13 . 3 重量%
K <sub>2</sub> O	0 ~ 1 . 5 重量%
CaO	7 . 5 ~ 10 重量%
MgO	3 . 5 ~ 4 . 5 重量%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 . 1 ~ 1 重量%

10

又は、以下のようなタイプの組成でよい。

SiO <sub>2</sub>	66 ~ 72 重量%、特に 68 ~ 70 重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 ~ 2 重量%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 ~ 1 重量%
CaO	15 ~ 22 重量%
MgO	0 ~ 6 重量%、特に 3 ~ 6 重量%
Na <sub>2</sub> O	4 ~ 9 重量%、特に 5 ~ 6 重量%
K <sub>2</sub> O	0 ~ 2 重量%、特に 0 ~ 1 重量%
SO <sub>3</sub>	痕跡量

20

この分類の組成を説明しているもう1つの他の例は以下のようなものである。

SiO <sub>2</sub>	69 重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 重量%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 . 1 重量%
CaO	18 . 9 重量%
MgO	5 重量%
Na <sub>2</sub> O	5 . 6 重量%
K <sub>2</sub> O	0 . 3 重量%
SO <sub>3</sub>	痕跡量

このガラスのアニール温度は比較的低温、いわゆるひずみ点 (strain-point) 温度は 590 である (この温度でのガラスの粘度は 10<sup>14</sup> . 5 ポアズである)。また液化温度は 1225 であり、 $T_{=log2}$  温度は 1431、また  $T_{=log3.5}$  温度は 1140 である ( $T_{=log2}$  と  $T_{=log3.5}$  はそれぞれ粘度が 10<sup>2</sup> と 10<sup>3.5</sup> ポアズになるときの温度である)。これは、その高い軟化点 (800 超) に起因する耐熱性ガラスの特性を持ち、また「ひずみ点」が高いので、プラズマスクリーンで適用するのに適当な特性を持つ。

30

シリカ含有率が高くまた密度が比較的低い、経済的に有利でもあるガラスの組成範囲を以下に示す。

SiO <sub>2</sub>	72 ~ 80 重量%
CaO + MgO + BaO	0 . 3 ~ 14 重量%
Na <sub>2</sub> O	11 ~ 17 重量%
アルカリ金属酸化物	11 ~ 18 . 5 重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 . 2 ~ 2 重量%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 ~ 2 重量%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 ~ 3 重量%
SO <sub>3</sub>	随意に痕跡量
コークス	0 ~ 600 ppm、及び

40

随意の着色酸化物、例えば Ni、Cr、Co 等の酸化物 (これらのガラスは特に粘性である特徴を有する)。

この組成の分類を例示している組成は以下のようなものである。

50

$\text{SiO}_2$	76.4 重量%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.1 重量%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1 重量%
$\text{CaO}$	7.6 重量%
$\text{MgO}$	5 重量%
$\text{Na}_2\text{O}$	10 重量%
$\text{K}_2\text{O}$	0.3 重量%

これの相対密度は約 2.46 である（これに対して、サン・ゴバンビトラージュが販売する「Planilux」タイプの標準的なシリカ・ソーダ・ライムガラスの相対密度は 2.52 である）。

10

本発明の方法を使用して還元したガラスを得ることが可能であり、これらのガラスの大きいレドックス、鉄含有率、及び非常に低い硫酸塩含有率は、青色の残留色を持つガラスを得ることを可能にする。

本発明の方法を使用すると、特に耐熱性窓ガラス、又は電子産業で使用する基材の用途のために、 $\text{Na}_2\text{O}$  タイプのアルカリ金属酸化物の含有率がゼロ又はほとんどゼロであるガラスを製造することも可能である。そのような組成は、特に欧州特許第 5 2 6 2 7 2 号、及び同第 5 7 6 3 6 2 号明細書を参照。

他のガラス、特に  $\text{MgO}$  含有率が低い、欧州特許第 6 8 8 7 4 1 号明細書及び国際公開第 9 6 / 0 0 1 9 4 号パンフレットで説明されるタイプのガラスも、本発明の方法を使用して製造することができる。

20

ここで、第 1 の方法の設備は図 1 で示されている。通路 1 は、いくつかのガラス化可能物質を屋根 3 を通して熔融容器 2 に導入することと、燃焼煤煙を除去することを同時に行うことができる。この煤煙が、これらのガラス化可能物質を予熱するようにし、それによってそれらの熱エネルギーを回収する。

ここで、溶融体 7 の上に導入され得るバッチ物質は、具体的には、シリカを含むものである。これは、前記溶融体が固化することなしに予熱されることを可能にするものである。その他のバッチ物質は、溶融体 7 の上表面の下に配置された少なくとも 1 つの箇所 1' で、具体的には供給スクリューによって開口部を経由して注入される。図 1 においては、注入箇所が、1 箇所のみ示されており、更にこの注入箇所は、溶融体の全高 B の約 2 / 3 よりも高い位置に配置されており、また容器の前部の壁に配置されている。

30

実際には、複数の注入箇所を壁（前部又は側部の壁）に具備させることができ、それらはこれと同じ高さであってもそうでなくてもよく、特にこの高さ B の上半分又は下半分、例えばこの高さの 1 / 3 ~ 2 / 3 の間でよい。事実、溶融体への直接注入は溶融体の上に飛び出す物質（固体ダスト粒子の放散）の量をかなり減少させることができる。更に、配置によっては、対流攪拌が最も強力な箇所に物質を送ること、及び / 又は清澄領域に通過させる前に、熔融容器 2 でこれらを滞留させる時間を最小にできるように考慮することが可能である。

容器の底壁 4 は、底壁を通して熔融容器内に少し通りぬけているバーナー 5 の列を具備している。図示はしていないが、バーナー 5 は好ましくは、ウォータージャケットタイプの冷却手段を具備している。操作においては、バーナー 5 は領域 6 に燃焼領域を発達させ、その近くの液化しているガラス化可能物質中に対流流れをもたらす。この対流攪拌は、溶融体 7 に熱エネルギーを行き渡らせる泡をもたらす。溶融は、例えばシリカ・ソーダ・ライムガラス類の標準ガラスの場合、好ましくは約 1350 °C で行う。

40

ここでは、溶融体 7 に接触する熔融容器 2 の壁は、ウォータージャケットタイプの冷却装置（図示せず）によって、外側を冷却されている耐熱性材料で作る。これの変体は、金属壁を伴うこの冷却装置を、耐熱材の内側に、従って溶融体と接触するようにして、耐熱材に配置することからなる。これら 2 つの実施形態は、耐熱材の壁の近くのガラスを表面的に冷却することによって、耐熱材の浸食を遅くすることができる。

バーナー 5 の操作は、図 5 で非常に大まかに示される様式で、浸漬溶融に適應させている。図 5 a はバーナーの長手方向断面、図 5 b はバーナーの横断面を示し、面 A A' は図 5

50

bの図5aでの位置を示す。バーナーはウォータージャケットタイプの冷却装置60を具備しており、また、中央パイプ61を有し、この中央パイプ61の周囲には同心円状に複数のパイプ62が配置されている。これら全てのパイプの円筒状断面は、バーナーの先端63で現れている。通常操作(操作(a))では、パイプ61に天然ガスタイプの燃焼ガス(又は他の燃焼ガス又は燃料油)を供給し、パイプ62に酸化剤、この場合には例えば酸素を供給する。 $\text{CH}_4/\text{O}_2$ の相互作用は、溶融体中に燃焼領域を作る。

安全操作(操作(b))、すなわち、バーナーが完全にガラス化する危険性なしにバーナーでの燃焼を停止するのが望ましい場合、パイプ61及び/又はパイプ62を経由させて窒素を注入する。

バーナーを他のバーナーに交換できるようにすることを意図した操作(操作(c))では、パイプ61を経由させて水を注入し、バーナー内で又はバーナーから離れてすぐに水が蒸発するようにし、蒸気が、バーナーの上に冷却されたガラスの、一種の屋根を作るようにする。バーナーの全ての操作を停止すると、「屋根」が壊れる前に、交換を行うための十分な時間がある。注入された水は少なくとも部分的にパイプ62によってバーナーに回収される(この操作の様式におけるパイプ61と62の役割が逆であってもよい)。このようにガラスを凝固させることができる任意の他の冷却剤を使用することができる。

上述のバーナー及びその操作様式は、本発明の主題の1つを構成し、ガラスプラントに関する全体的な溶融及び清澄操作とは独立である。

浸漬バーナーでの溶融に起因する溶融発泡体状ガラスは、プラグフロー流れを調節するための手段(図示せず)を随意に具備している通路8によって底部で引き出す。それによって、固定清澄区画に入る発泡体状ガラスの流れを制御することができる。この区画は、ランナー10と屋根11によって画定される流路9の形である。これは酸素バーナー12を具備している。このガラス化可能物質は、約5~10cmの高さHで、逆流せずに流路を通して流れる。この高さは、流路9に所望のプラグフローがもたらされるように調節する。ここでは、溶融容器2と流路9の溶融物質の密度、及びこれら2つの領域の溶融体の高さ11と12を考慮する。所望の薄層を得るために、容器2の底壁4の高さに関する流路9の流路10の高さを上げることがここでは必要である。

流路9の出口側では、溶融体中に調節可能な深さで延びている浸漬ダム13は、流出物流量を調節することができる。製造プラント、ここでは例えばフロート浴の容器に供給するために、流路9の末端で清澄されたガラスを注ぎ出している。従って、清澄は非常に浅い深さのガラスに行われる。このことは、気泡の表面への経路を短くする(気泡が予め主に最小で200 $\mu\text{m}$ にされていると上昇の速度は更に促進される)。このことは、得られるプラグフローが、溶融体中の上昇している気泡が再び沈められることを防ぐことによる。図2及び3は、第2の態様を示している。

図1と比べた場合の大きな違いは、容器2の耐熱性の壁を保護する方法である。ここで、溶融体7の中に浸漬されているものは、モリブデンの薄い壁40からなる耐熱性金属のライニングである。このライニングは、溶融容器のキャビティーの形状に合うようにされており、適当なスペーサーによって及び/又は溶融体の上部に位置する耐熱性材料の壁から若しくは屋根から溶融体中につり下げられることによって、耐熱性材料の壁から1~数mmの距離で位置を維持されている。

このシート40は孔をあけられており、第1に底壁4をライニングしている水平領域をバーナー5が通り抜けられるようになっており、そして他の全ての壁は、均一に分布した孔を有するようにしてある。従って、この孔は耐熱材と溶融ガラスの接触を妨げないが、耐熱材の近くのガラスの、対流による動きを機械的に抑制し、それによって耐熱材の浸食速度を低下させる。底壁のライニングではないライニング40の壁の孔41は、好ましくは円筒状であり、また様々な大きさである。底壁側の壁のそれらは、バーナー5が通ることが十分に可能なサイズの孔42を少なくとも有する。ライニング40は、容器の下流の横壁をライニングしている壁に(43で)大きな孔もあけられていて、それによって、流路20aを経由させてガラスを取り出せるようにしなければならない。バッチ物質を導入するために領域1'に同じことを適用する。耐熱材で作られた壁の孔とモリブデンで作られ

10

20

30

40

50

たライニングの孔には必然的に相補性がある。

このM oライニングはそれ自体で発明である。これは、浸漬バーナーによって溶融するための容器と組み合わせることが特に適当であり、その後の清澄を行う方法とは独立である。(同じことが、外側又はガラス側での耐熱材の冷却に適用され、これは先に示した図で説明した)。

別の図1との他の違いは、ガラスを溶融容器から引き出す方法である。図2の場合、供給パイプ20でガラスをわずかに「比較的高いところに」引き出す。このパイプ20は水平な第1の部分20(a)、垂直な第2の部分20(b)、及び遠心装置21に供給する水平な第3の部分20(c)に分けらる。ガラスを流路内に持ち上げ、そして遠心装置に供給するために、少なくとも流路の領域20(b)は穏やかな減圧、例えば0.5気圧にする必要がある。もう1つの他の実施形態は、例えばガラス製造分野で既知であるような浸漬流路によって、溶融容器から上部で溶融ガラスを引き出すことからなる。

図3は、溶融容器2から引き出した発泡体状溶融ガラス20を供給するための、通路20の水平領域20(c)の拡大図であり、これは、ガラスを遠心装置21の本体に管路20'を経由させて供給する。この遠心装置21は、清澄するガラスを供給されるネック35とプレート24との間にある上側部分22及び、金属プレート24の下にある下側部分30とを有する。遠心装置に入るガラスの流量を制御することを意図した手段(図示せず)を具備していてもよい。

ネック35を経由して遠心装置中に流下するガラスは、金属プレート24によりその落下が阻止される。この金属プレート24は、上述の隔壁34の上側部分と組み合わせさせて、ある種の収集器「バスケット」を形成する。遠心力によって、ガラスは領域26内を上昇し、その後、隔壁34を超えるに至る。従って、ガラスは領域26から中空領域30a中に流れ、遠心装置21の内壁33による片面と、遠心装置のキャビティーに配置された隔壁34による反対面との間に形成された薄層の形状の中空部30a内に收容される。内側壁33は、直径R0のほぼ円筒状の形状を有し、隔壁34は、直径R1の円筒状領域34aを形成し、この領域34aは底部部分34bで閉じている。隔壁34は、プレート24のような、センタリング手段(図示せず)を具備している。隔壁34がない場合に、遠心作用によってもたらされるであろうガラスのパラボラ状の輪郭を点線で図示している。

隔壁34とプレート24は、少なくともガラス中に完全に浸漬される部品だけでも、モリブデンで作ることができる。

遠心装置21の本体の内壁33の外側シェルは、断熱材31を含む電鍍耐熱部品32からなっていてよく、これらは、断熱材31が遠心力によって破壊されないように組み合わされている。またノッチ又は溝28を、部分30の内壁の周囲に(又は断続的に)形成し、それによって、ガラスよりも密度が大きい、耐熱性材料含有物タイプの全ての固体粒子を捕捉する。遠心清澄の間に、ガラスよりも密度が大きい固体粒子は、壁に向かって押しつけられ、溝28中に捕捉されて、そこからもはや出られなくなる。他方で気泡は遠心作用によって遠心装置本体の内側に向かい隔壁34の近くで破裂する。最終的に、部分30の最も下の部分では、ほぼ漏斗状の受け取りヘッド29によって、清澄されたガラスを流路を経由させて引き出す。標準の操作条件下では、ガラス加熱手段を具備することは必要ではなく、回転の速度は約700rpmでよく、遠心装置の高さhは例えば1~3mでよい。

第3の態様は、溶融容器2を表す図4に示されている。この溶融容器2は、図1のものと同様のものであるが、それに加えられたものが図4に図示されているように、これは溶融ガラス化可能物質の複数の薄層を清澄するためのシステムを有している。従ってここでは、溶融及び清澄が同じ溶融容器内で実施され、得られたガラスは、底部から取り出しオリフィス8'を経由して、通路8に引き出されて、成形機械、特にミネラルウール繊維化用機械、又はボトルとフラスコを成型する機械などに直接供給される(この清澄設備は下流の区画に配置してもよい)。このような清澄の原理は以下のようなものである。モリブデン製(又は白金製)の管状の構成要素50を使用する。この構成要素50の長方形の断面を図4dに示す。これらの管状要素は、壁51によって長手方向に仕切られており、そ

10

20

30

40

50

れによって管状要素の末端部 5 6 及び 6 6 で解放されている複数の薄い「ラメラ」5 2 が形成されている（例えば 5 ～ 3 0 個のラメラ）。これらの管状要素 5 0 は、図 4 a（溶融容器の長手方向断面図）と図 4 b（この溶融容器の上面図）で示されるように溶融しているガラス化可能物質（以下では「溶融体」と呼ぶ）の浴に浸漬されている。これらの 2 つの管状要素 5 0 は容器の側壁に、例えば耐熱性材料のランプ（rampes）に乗せることによって壁に固定し、それによって、底壁 4 の面に関して角度 で傾斜するようにする。又は、炉の長手方向軸 X と導管 5 0 に沿っている軸 Y とが前記角度 で交わるようにする。

これら 2 つの管状要素 5 0 は、炉壁に固定することが容易であり且つバーナーから十分な距離があるので、このように配置することができる。この形状はモリブデンを、バーナーの近くで発生する強力な加熱から保護することができる。同様に、これらの導管が空気中において酸化するのを妨げるために、これらの管状要素を完全に浸漬させることが好ましく、そうでないときは、溶融体の上部を非酸化雰囲気にすること（特に  $N_2$  雰囲気にすること）が好ましい。これら 2 つの管状要素 5 0 は、収集管 5 5 につながり、この収集管 5 5 は、容器の取り出しオリフィス 8 に溶融体を供給する。

清澄は以下の様式で行う。清澄されるべきガラスは管状要素 5 0 の区画の上端部分 5 3 に入り、そしてラメラ 5 2 の中を単に重力によって下向きに流れる。典型的なラメラは図 4 c で示されるようなものである。これらのラメラ 5 2 の中におけるガラス速度は、このラメラの中央部で最大であり、それらを保持している壁 5 3 a , 5 3 ' の近くでかなり遅くなっている。気泡 6 0 に関しては、上昇することによって、非常に迅速にラメラ 5 2 の上側の壁 5 3 a に達し、それによって、図 4 c において矢印で表されるガラスの下向きの流れから分離される。また気泡 6 0 は上昇することによって、それらはガラスの流れと反対向きに流れ、管状要素 5 0 の入り口 6 6 に向かう。他方では、気泡が除去されたガラスは、前記ラメラ 5 2 の底部の部分に達し、その開口している出口 5 6 を通って収集管 5 5 によって溶融容器から直接取り出される。

それぞれのラメラ 5 2 の高さ h が低い程、またそれらの表面積が大い程、このシステムは、より効果的なものになる。このシステムは、比較的直径が大きく、従って素早く除去できる気泡を発生させる傾向のある浸漬バーナーによる溶融において、特に適当なものである。除去する気泡の大きさ、溶融容器の生産量、及びガラスの粘度に応じて、特に、溶融容器の長さ（又はラメラを配置する下流区画の長さ）に応じてラメラの長さ及び傾斜の角度を適当にすることによっても、これらのラメラの数、高さ、及び活性表面積を算出することができる。例えば、溶融容器が 1 日当たり 2 0 0 トンのガラスを製造する場合、直径が 2 5 0 ミクロンよりも大きい全ての気泡を除去するために、長さが約 6 0 0 0 mm の炉の場合には、管状要素 5 0 の寸法は  $4 0 0 \times 5 2 0 \times 6 5 5 0 \text{ mm}^3$  であってもよく、またそれぞれが 2 0 のラメラを含んでいてよい。

この態様の改変例は、下流区画中に、上記と同様のラメラを備えた管状要素を配置したものである。

いずれの場合においても（固定又は遠心清澄）、現在利用できる溶融 / 清澄設備の大きさをかなり小さくできることが明らかである。ガラス化可能物質に清澄促進剤、特に粒度が小さいコークス、硫酸塩、硝酸塩、フッ素又は塩素を添加することは有利である。これらの清澄促進剤の機能は既に説明してある。

（溶融区画と清澄区画の両方において、モリブデンを白金で置き換えることが可能である）。

浸漬バーナーによる溶融工程と、加圧を低くして用いる清澄工程の組み合わせはきわめて有利なものであるが、本発明はこれら 2 つの工程を別々に行う方式に関するものであることを強調することは重要である。従って、浸漬バーナーによる溶融方法と標準の清澄工程とをともに使用することも有利であらうし、反対に、従来の加熱手段を使用する溶融工程の後で、減圧化による清澄工程を使用することも有利と思われる。上述の相乗効果が得られない場合でも、これらは本発明の範囲内に包含される。

通常使用される「清澄」という用語の意味での清澄を伴わない、浸漬バーナーによる溶融

10

20

30

40

50

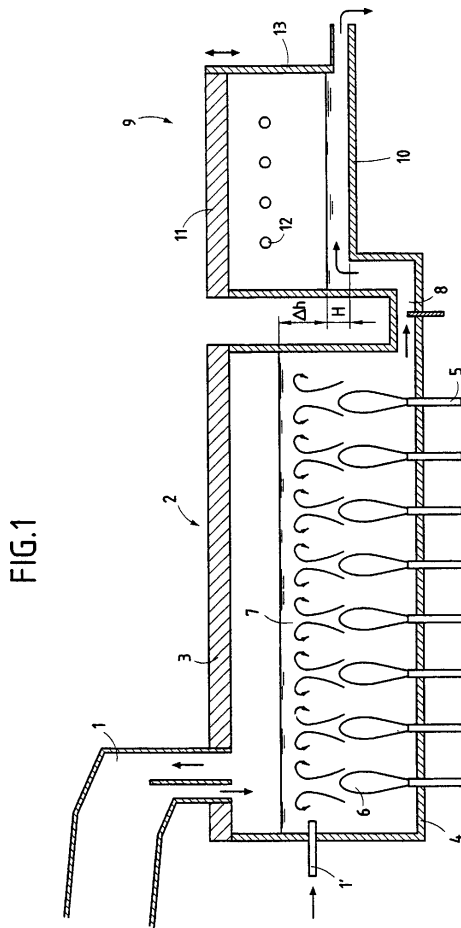


方法の使用が有利である場合があることにも注目すべきである。これは繊維化の分野の場合であってもよく、この場合には、内部遠心繊維化装置に、浸漬バーナーによる溶融を使用して得られる発泡体状ガラスを直接供給しており、この繊維化技術で必然的に行われる遠心操作が、事実上、ガラスの清澄を達成する。例えば建築業で絶縁材として使用する発泡ガラスの製造のために、溶融操作でもたらされた発泡体状ガラスを直接フロート処理することも可能である。

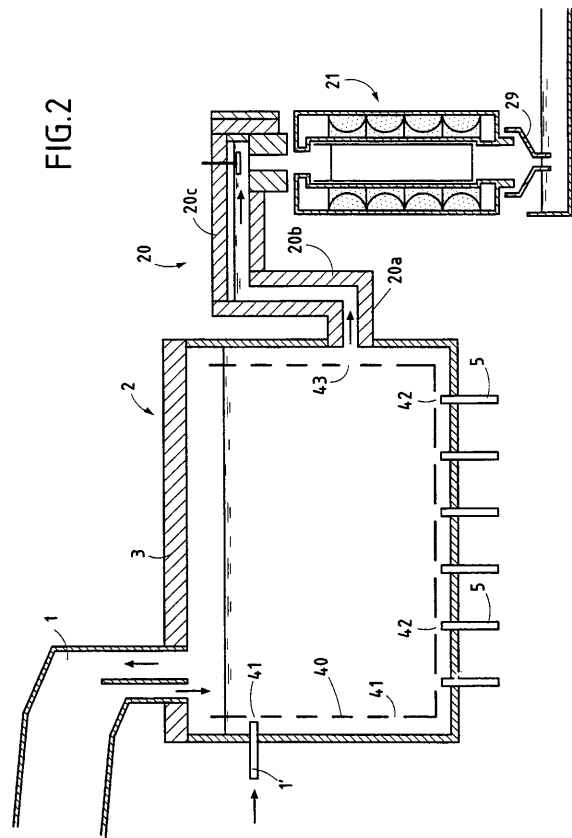
上述のように、この溶融方法をガラス／金属、又はガラス／プラスチック複合材料製品の再利用に使用して、使用可能なガラスを製造するために、若しくは従来のガラス製造炉に供給するカレットを製造するために適用することも可能である（特に、その他の従来のガラス化可能物質に対する、これらの複合材料製品の割合に依存する）。

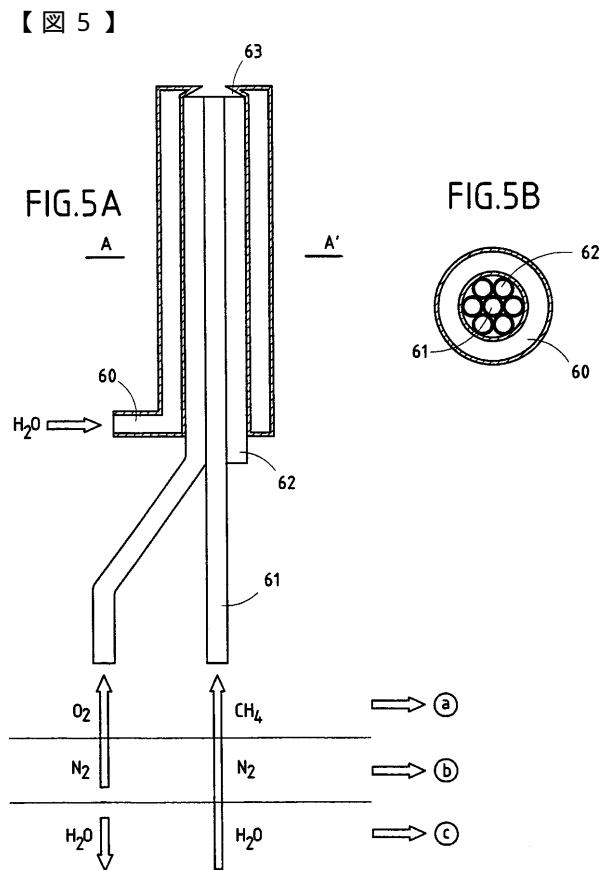
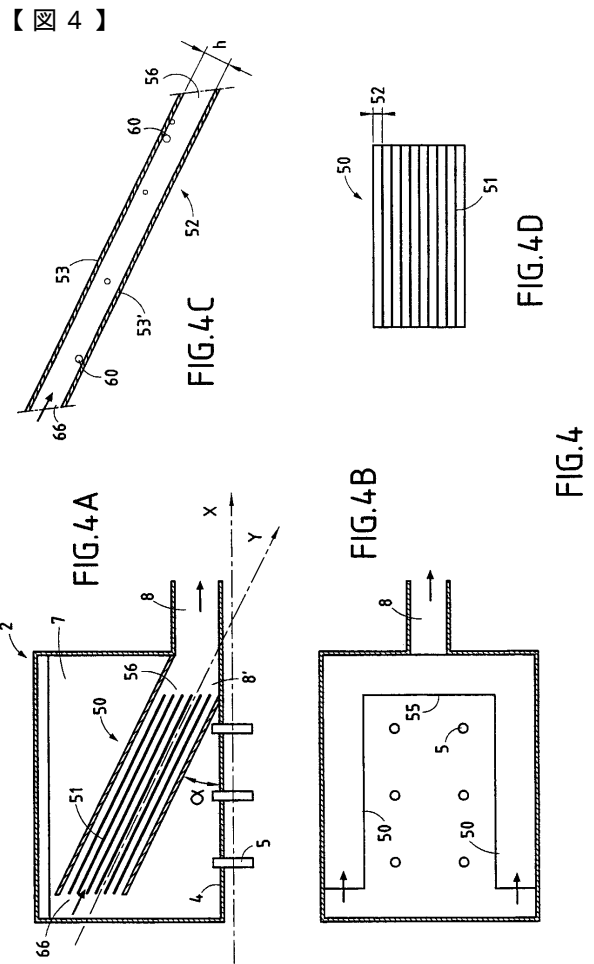
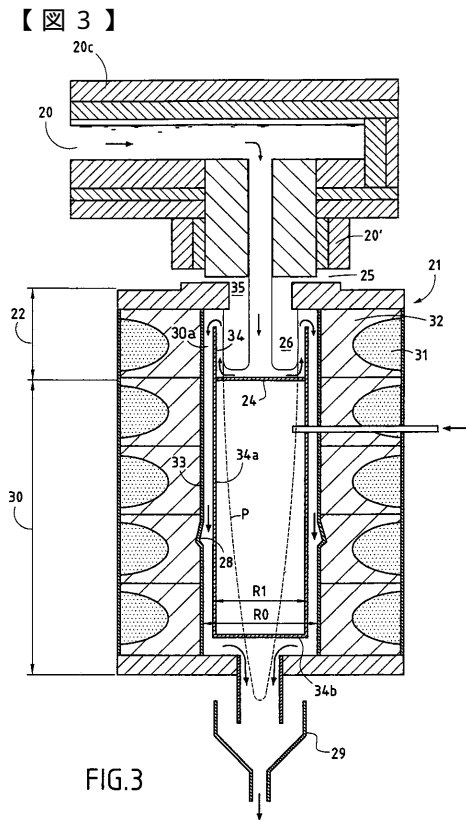
10

【図 1】



【図 2】





## フロントページの続き

- (72)発明者 ジャンボワヌ, ピエール  
フランス国, エフ 7 8 3 0 0 ポワシー, リュ ドゥ シャンブールシー, 2 3
- (72)発明者 マサール, タンゲイ  
フランス国, エフ 4 0 3 8 0 ボヤヌ, メゾン ベユン
- (72)発明者 ロドリゲス クアルタス, ラモン  
スペイン国, エー 3 3 4 0 1 アビレス, カレ カブルナナ 3
- (72)発明者 ロドリゲス ロドリゲス, アルマンド  
スペイン国, エー 3 3 4 0 0 アビレス, アベンニダ デ ルーゴ ヌメロ 1 1 0, アパルタ  
ード 8 8, セー. イー. デー. アー.
- (72)発明者 ヌネス ヘルナンデス ジュアン - アンドレス  
スペイン国, エー 3 3 4 0 0 サリナス, カレ ルイス トレイラルド ヌメロ 9 9 へー

審査官 櫻木 伸一郎

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C03B 1/00 - 5/44, 8/00 - 8/04, 19/12 - 20/00