2

2

3 lipca 1926 r.

URZĄD PATENTOWY

A47J 37/01

BIBLIOTEKA Urzędu Patentowego Polskiej Rzeczypospolitej

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3514. Kl. 2 a 13.

Corning Glass Works
(Corning, Stany Zjednoczone Ameryki).

Naczynie szklane do pieczenia i gotowania.

Zgłoszono 13 listopada 1920 r.
Udzielono 23 listopada 1925 r.
Pierwszeństwo: 24 czerwca 1915 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy nowych naczyń szklanych, wytrzymujących wysokie temperatury i nadających się specjalnie do pieczenia oraz wyróżniających się składem chemicznym szkła.

Do wyrobu naczyń, służących do tego specjalnego celu proponowano już najróżnorodniejsze materjały, np. glinę, porcelanę, blachę emaljowaną i metale. Wszystkie te materjały wykazują jednak pewne wady.

Wynalazek niniejszy usuwa te wady, zapewniając zarazem tę korzyść, iż dzięki zastosowaniu szkła czas trwania wypieku ulega znacznemu skróceniu.

Na pierwszy rzut oka wydaje się, jak gdyby szkło nie nadawało się do powyższego celu, jako łatwo pękające i niewytrzymujące dużych zmian temperatury, a oprócz tego — jako ciało o stosunkowo małej zdolności przewodzenia ciepła i z tej racji niedopuszczające ciepła do spodu i boków wypiekanego ciasta. Próby jednak wykazały, że zarzuty te nie są słuszne; okazało się bowiem, że wypiek ciast w naczyniach szklanych, odbywać się może przy niższej temperaturze i w krótszym czasie, niż w naczyniach metalowych, aczkolwiek przewodnictwo cieplne szkła znacznie jest niższe od przewodnictwa naczyń metalowych. Przyśpieszenie procesu wypieku oraz obniżenie potrzebnej do tego temperatury przypisać należy prawdopodobnie tej okoliczności, że ciepło, potrzebne do wypieku, jest ciepłem promienistem o znacznej długości fal. Powierzch-

nia wstawionego do pieca naczynia ze zwykłego, dotychczas używanego materjału częściowo odbija promienie cieplne, częściowo zaś tylko pochłania je; odbite zaś promienie ciepła nie dają się już wyzyskać.

Ponieważ refleksja (zdolność odbijania promieni) szklanego naczynia jest znacznie mniejsza od podobnej właściwości naczyń metalowych, wydaje się prawdopodobnem, że pomimo gorszego przewodnictwa szkła ilość ciepła, przenikająca do ciasta przez szkło, jest w ostatecznym wyniku większa niż przedostająca się poprzez metal. Próby potwierdziły pogląd powyższy.

Używane do tego celu szkło posiadać powinno stosunkowo możliwie znaczną zdolność przewodzenia, ponieważ ta ostatnia jest jednym z najistotniejszych warunków nieczułości na zmiany temperatury. Ponieważ jednak owa względna zdolność przewodzenia jest stosunkowo nieznaczną, główną rolę gra zdolność przenikania przez szkło ciepła promienistego.

Naczynia do wypieku ze szkła są dogodne ponieważ posiadają gładką powierzchnię, do której ciasto nie przywiera i którę można łatwo zmywać. Pierwsza z tych zalet jest szczególniej ważna przy wypieku np. chleba i ciasta, gdzie zależy na dobrem wypieczeniu spodu i boków pieczywa. Zaletą szklanych form jest także możność umieszczania ich nawet na wystawnie nakrytych stołach, przyczem ciasto w przezroczystej powłoce sprawia miłe dla oka wrażenie. Zaoszczędza się przytem pracy przekładania ciasta z jednego naczynia w drugie. Dzięki ścisłości szkła nie nasiąka ono zapachami lub smakiem poszczególnych wypiekanych w niem ciast.

Oddawna używano już w laboratorjach naczyń szklanych (retort) do gotowania lub podgrzewania płynów, ale dzięki ostrożności w obchodzeniu się mogą naczynia laboratoryjne posiadać ścianki tak cienkie, jak tylko na to pozwala dzisiejsza technika wyrobu, a co za tem idzie mogą one być odporne na zmiany temperatury właśnie dzięki tej cienkości ścianek. Przeciwnie, naczynia kuchenne, narażone są na niezgrabną i nieumiejętną obsługę, z tej też racji, jak również ze względu na specyficzną postać w kształcie najczęściej płaskich wanienek muszą z konieczności posiadać ścianki grubsze. Zmniejsza to odporność na wpływy zmian temperatury i zmusza do stosowania, dla osiągnięcia dobrych wyników, specjalnych gatunków szkła o nader nieznacznym współczynniku rozszerzalności i stosunkowo dobrem przewodnictwie. Poza tem używa się naczyń kuchennych przeważnie nie do gotowania wody, ale do wypieku ciał mniej lub więcej stałych, np. chleba, ziemniaków, ciast i pasztetów, wymagających najróżnorodniejszych temperatur, znacznie wyższych, niż temperatura wrzenia wody. Po wyjęciu z pieca, naczynia takie narażone są często na przeciągi przy przenoszeniu z miejsca na miejsce.

Wynalazek niniejszy dotyczy również składu szkła, specjalnie nadającego się do wyrobu form do wypieku, oraz innych naczyń, stosowanych do celów, wymagających znacznych zmian temperatury.

Rysunki przedstawiają różne kształty form piekarskich, wykonanych ze szkła. Fig. 1 wyobraża naczynie do ciast, fig. 2—do pasztetów, fig. 3 i 4—do chleba, fig. 5—do smażenia ziemniaków.

Jako przykład wymiarów przytaczamy, iż wysokość brytwanny, pokazanej na fig. 5, wynosi 56 mm naczynia zaś na fig. 1—56 mm. Jak widać z fig. 1—5 grubość denek jest ta sama, co ścianek bocznych. Dla lepszej równowagi, przy ustawianiu, denka są lekko wklęsłe, ale tylko od spodu, górna ich powierzchnia jest płaska w

celu uniknięcia wgłębień, w których mogłaby się zbierać w czasie wypieku woda. Powodowałoby to miejscowy spadek temperatury, mogący wywołać szkodliwe napięcia wewnętrzne materjału naczynia. Ostrych kątów i zagięć należy też unikać.

Przy obliczaniu grubości ścianek liczyć się należy z możliwemi stuknięciami na jakie narażone bywają naczynia w czasie użycia.

Grubość ścianek naczyń na fig. 1, 2 i 4 wynosi 4,5 mm, naczyń na fig. 2 i 5— 4 mm. Naczynia zaopatrzone są dookoła krawędzi obwodu w obwódkę wzmacniającą, która według fig. 1, 3, 4, 5 przedstawia się w postaci zgrubienia *A*, zaś według fig. 2—jako płaski występ, służący, podobnie jak brzeg metalowych brytwanien, do podtrzymywania zewnętrznej warstwy pasztetu. Grubość występu jest nieznacznie większa od grubości ścianek bocznych, wynosząc mniej więcej 4,5 mm. Powierzchnia naczyń jest gładka w celu uniknięcia przywierania zawartości, osiadania brudu i bakterji oraz do łatwiejszego zmywania.

Współczynnik rozszerzalności szkła jest zbyt mały, aby można mu było przypisywać pewien wpływ pod względem wytrzymałości na zmiany temperatury, zważywszy szczególnie grubość ścianek, konieczną z racji możliwości potrąceń mechanicznych na jakie narażone są naczynia kuchenne. Poza tem szkło musi topić się przy stosunkowo nlskiej temperaturze, aby mogło być poddawane prasowaniu co jest najlepszym sposobem wyrobu naczyń szklanych o grubych ściankach. Szkło takie musi również być odporne pod względem chemicznym, aby nie ulegać działaniu soków potraw i pieczywa i musi być możliwie sztywne i niekruche (łomkie, tłukące).

Do wyrobu szkła używa się mieszaniny sodo-borowo-krzemianowej w takim stosunku, że współczynnik rozszerzalności bywa bardzo nieznaczny, to znaczy, że współczynnik linjowy nie przewyższa 0,000004. Osiąga się w ten sposób odporność i miękkość szkła i zapobiega się rozkładowi. Zalety te zawdzięczamy mieszaninie o znacznym procencie (70% i więcej) krzemianów. Przy takim stosunku współczynnik rozszerzalności bywa mniejszy niż właściwy współczynnik rozszerzalności krzemianów. Jako przykłady przytaczamy następujące zestawienia:

	A	*B*	*C*
kwasu krzemowego	70%	80,6%	90%
gliny	6	2	1
kwasu bornego	20	13	6
tlenku sodowego	4	4,4	3

Szkło, wyprodukowane według przepisu *B*, posiada, zgodnie z wynikiem prób, ogromne zalety. Jego linjowy współczynnik rozszerzalności wynosi 0,0000035, a zdolność przewodnictwa 0,0028 (w miarach angielskich). Współczynnik rozszerzalności szkła podług recepty *A* wynosi 0,0000037 ,a podług recepty *C* — 0,0000023. Procentowa domieszka gliny jest, jak widać z powyższego we wszystkich tych zestawieniach nieznaczna, ponieważ zaleca się o ile możliwe zmniejszyć twardość szkła. W kombinacjach sodo-borowo-krzemowych udział gliny bywał dotychczas procentowo większy w celu zapewnienia im odporności na oddziaływania chemiczne i zapobieżenia krystalizacji. Okazało się jednak, że te pożądane wyniki można również osiągać pomimo zmniejszenia zawartości glinu przez podwyższenie ilości krzemu ponad 70%, przyczem rozszerzalność bywa w tym wypadku mniejsza, niżby to można było wnioskować ze znanych dotychczas własności związków krzemowych. Przekonano się dalej, iż przy tak znacznych domieszkach krzemu, wypadający na jednostkę współczynnik rozszerzalności tych związków jest mniejszy, niż przy dawkach umiarkowanych. Innemi słowy, przy znacznym procentowo udziale krze-

mów, w mieszaninie szklanej zmniejsza się współczynnik, przez który należałoby przemnożyć liczbę, wyrażającą procentową dawkę związków krzemowych w celu otrzymania właściwego im termicznego rozszerzenia. W razie zwiększenia dawki kwasu krzemowego ponad 84%, co jest możliwem przy zachowaniu nieznacznej rozszerzalności, można zmniejszyć zawartość glinu, np. do 1%, a to z tej racji, iż wobec dużej domieszki krzemu wystarcza mała ilość glinu, aby zapewnić masie szklanej potrzebną odporność na reakcje chemiczne i zapobiec krystalizacji. Oprócz tego kombinacja kwasu bornego i tlenku sodowego zapewnia znaczne zalety szkła, o ile tylko stosunek pierwszego do drugiego nie jest mniejszy niż 2:1, to znaczy o ile weźmiemy na każdą część tlenku sodowego nie mniej, niż dwie części kwasu bornego. Pociąga to za sobą znaczne zmniejszenie współczynnika rozszerzalności przy nieuchwytnej stracie na odporności.

Należy przytem zauważyć, iż w trzech przytoczonych zestawieniach kwas borny stanowi 0,6—0,7 wszystkich cynników za wyjątkiem krzemu.

Inną mieszaniną, w myśl wynalazku, będzie następująca:

	D	*E*
kwasu krzemowego	85%	90%
„ bornego	12,5%	5%
tlenku sodu sodow.	1,5%	—
tlenku antymonu	1%	—
glinu	—	2
litium (tłuszczkowca)	—	3

Współczynnik rozszerzalności szkła podług przepisu *D* wynosi 0,0000022, domieszka antymonu zmiękcza szkło. Litium w kombinacji *E* wzmaga topliwość nie zmniejszając odporności na działania chemiczne.

Zwrócić należy uwagę, że stosunek cząsteczkowy kwasowych i zasadowych tlenków jest we wszystkich przytoczonych kombinacjach bardzo znaczny, wynosi on poza glinem dla recepty *A*—23:1, *B*—22:1, *C*—33:1, *D*—66:1, *E*—15,7:1. Również znacznym jest stosunek cząsteczkowy kwasu krzemowego do zasady; poza tlenkiem glinu wynosi on mniej więcej dla: *A*—18:1, *B*—18,9:1, *C*—31:1, *D*—51:1, *E*—15:1. Zestawienia cząsteczkowe mieszanin przedstawiają się jak następuje:

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
kwas krzemowy	1,167	1,343	1,5	1,417	1,5
tlenek glinu	0,06	0,02	0,01	—	0,02
kwas borny	0,286	0,186	0,0857	0,179	0,0714
tlenek sodu	0,0645	0,071	0,0484	0,0242	—
tlenek antymonu	—	—	—	0,0035	0,1
tlenek litium	—	—	—	—	—

Termiczny współczynnik wytrzymałości, t. j. wytrzymałość na raptowne zmiany temperatury wynosi podług Winkelmana i Schotta (Roczniki fizyki i chemji 51,730 1894 r.) oraz Dr. H. Hovestedta (Huta szklana w Jenie 1900 r. str. 248—249): $F = \frac{P}{\alpha E} \cdot \sqrt{\frac{K}{SC}}$ przyczem oznaczają: *F* oznacza termiczny współczynnik wytrzymałości, *P*—wytrzymałość na wyciąganie, α—linjowy współczynnik rozszerzalności, *E*—współczynnik elastyczności podług Younga, *K*—absolutną zdolność rozszerzalności, *S*—ciężar gatunkowy, *C*—ciepło właściwe. W razie uwzględnienia przestrzennego współczynnika rozszerzalności (zamiast linjowego) wartość jego wynosi ⅓ *F* i tej właśnie używa się do

porównań różnych gatunków szkła. Znalezione przez Winkelmana i Schotta wartości wahają się dla gatunków szkła różnego składu od 1,17—4,84. W obrachunku przyjmuje Winkelman dla wytrzymałości na wyciąganie wartość bezwątpienia zbyt małą. Stosuje on przytem metodę, co do której sam jest zdania, że prowadzi do zbyt małych wartości. W celu porównania termicznego oporu różnych gatunków szkła, wytworzonych w myśl wynalazku, z danemi Winkelmana posiłkujemy się takiemi wartościami wytrzymałości na wyciąganie, jakieby dała ta ostatnia metoda. Prawdziwa wytrzymałość bezwzględna jest wobec tego większa i dlatego też wartość $\frac{1}{3} F$ w rzeczywistości jest większa od podanej (> 6) zarówno dla nowych gatunków szkła, jak i dla zbadanych przez Schotta. Odnośnie do mieszaniny B zauważyć należy, że szkło, wyrobione podług tej recepty, odznacza się taką miękkością i ciągliwością, że zawieszona nić takiego szkła, będąc podegrzaną do 800° C, a nawet mniej, wydłuża się w górnej swej połowie o 1 mm na minutę. Szkło o takich własnościach oznacza się jako szkło twardości 800° C (lub mniej).

Szkło posiadające skład powyższy bywa przezroczyste, praktycznie biorąc pozbawione wszelkiego zabarwienia. W przytoczonych kombinacjach rolę alkalicznego metalu odgrywa sód; można jednak otrzymać szkło, zasadniczo tej samej twardości, biorąc zamiast dwóch części tlenku sodu, trzy części tlenku potasu. Szkło o takiej samej rozszerzalności otrzymamy, zastępując 5 części tlenku sodu 6-oma częściami tlenku potasu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Naczynie ze szkła do pieczenia, znamienne tem, że wykonane jest z materjału o przewodnictwie cieplnem stosunkowo dużem (ponad 0,028), współczynniku jego rozszerzalności — stosunkowo nieznacznym (niżej 0,000004), twardości (topliwości) mniejszej, niż 800° C, a współczynniku wytrzymałości termicznej $\frac{1}{3} > F$.

2. Naczynie według zastrz. 1, znamienne tem, że ścianki jego nie są cieńsze, niż $\frac{1}{8}$ cala (=3,1 mm).

3. Naczynie według zastrz. 1 i 2, znamienne tem, że posiada denko o płaskiej wewnętrznej powierzchni i wklęsłe od spodu.

4. Naczynie według zastrz. 1—3, znamienne tem, że wykonane jest ze szkła, w skład którego wchodzą: kwas krzemowy, kwas borny oraz tlenek sodu, przyczem procentowa zawartość pierwszego wynosi ponad 70%, a stosunek drugiego do trzeciego nie mniej, niż 2:1.

5. Naczynie według zastrz. 1—4, znamienne tem, że wykonane jest ze szkła z dodatkiem antymonu w stosunku nie większym niż 3%.

6. Naczynie według zastrz. 1, znamienne tem, że wykonane jest ze szkła, w którem zawartość kwasu bornego waha się między 60—70% całej zawartości glinu kwasu bornego i tlenku sodu.

7. Naczynie według zastrz. 1, znamienne tem, że wykonane jest ze szkła, w którem poza glinem stosunek cząsteczkowy tlenków kwasowych i tlenków do tlenków zasadowych nie wynosi mniej niż 15:1.

Corning Glass Works.
Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

FIG. 1.

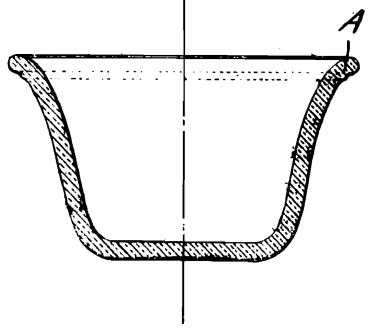


FIG. 2.

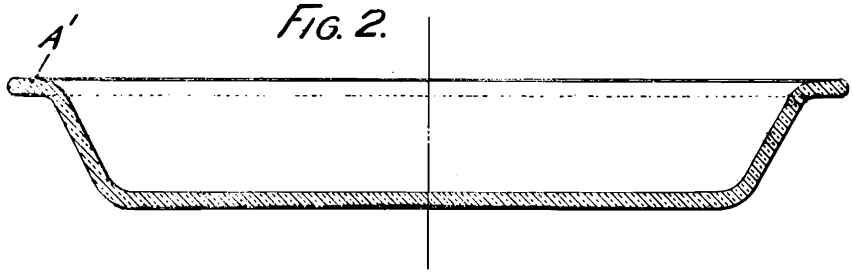


FIG. 5.

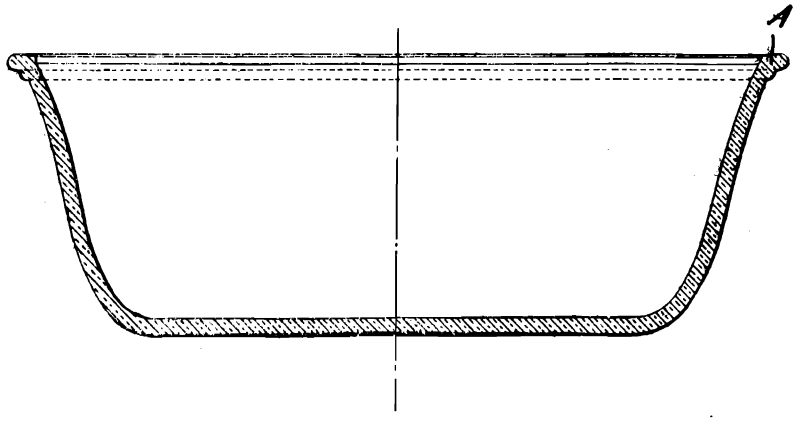


FIG. 3.

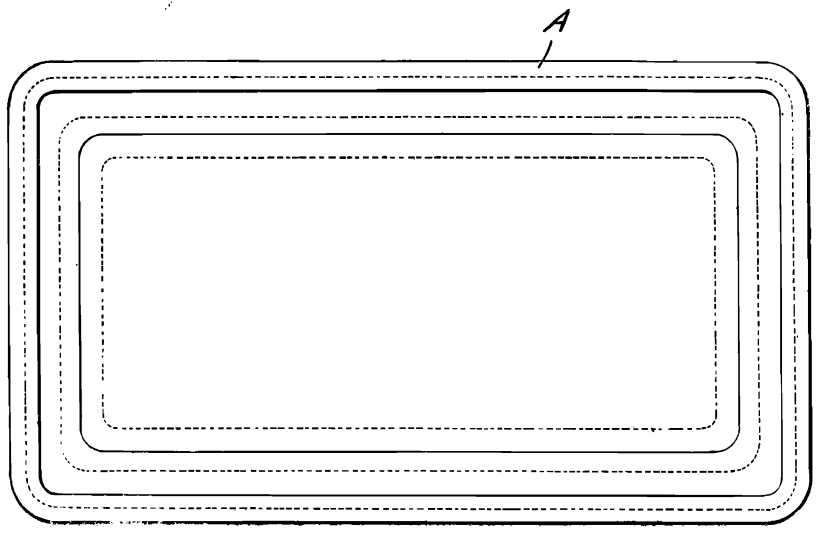
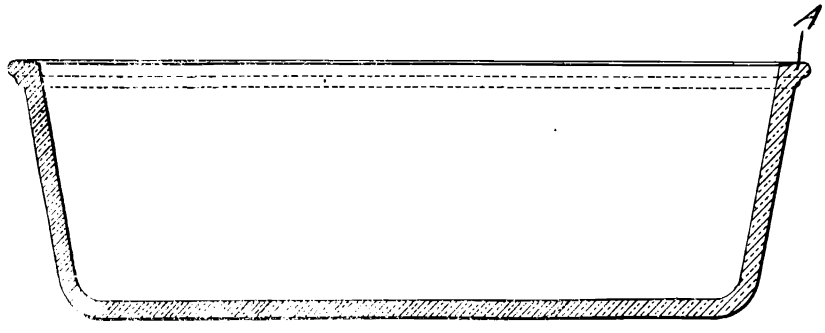


FIG. 4.



Druk. L. Bogusławskiego, Warszawa.