

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2687

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.02.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **15.02.1999 23.09.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19906241 1999/19945517**

(33) Země priority: **DE DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.03.2002**

(Věstník č. 3/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/EP00/01048**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/48954**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 03 C 3/087

C 03 C 3/095

C 03 C 13/00

(71) Přihlašovatel:

SCHOTT GLAS, Mainz, DE;

(72) Původce:

Naumann Karin, Ober-Olm, DE;

Greulich-Hickmann Norbert, Mainz, DE;

Kolberg Uwe, Mainz-kastel, DE;

Kiefer Werner, Mainz, DE;

Ritter Simone, Mainz, DE;

(74) Zástupce:

Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Sklo s vysokým obsahem kysličníku zirkoničitého
a jeho použití**

(57) Anotace:

Sklo s vysokou hydrolytickou odolností obsahuje v % hmotn.
SiO₂ 54 - 72 %, Al₂O₃ 0,5 až 7 %, ZrO₂ 8 - 20 %, Ba₂O₃ 0 - 5
%, Na₂O 3 - 8 %, K₂O 0 - 5 %, CaO 3 - 11 %, MgO 0 - 10 %,
SrO 0 - 8 %, BaO 0 - 10 %, La₂O₃ 0 - 5 %, TiO₂ 0 - 4 %,
přičemž celkový obsah Na₂O + MgO + SrO + BaO je 5 - 24
%. Sklo je vhodné pro výrobu sklených vláken pro vyztužení
betonu a pro elektrotechnické a optické aplikace.

CZ 2001 - 2687 A3

Sklo s vysokým obsahem kysličníku zirkoničitého a jeho použití

Oblast techniky

Vynález se týká skla s vysokým obsahem kysličníku zirkoničitého a jeho použití.

Dosavadní stav techniky

Skla s vysokým obsahem kysličníku zirkoničitého jsou popsána především v souvislosti se skleněnými vlákny odolnými proti alkáliím k vyztužení betonu.

Ve srovnání se sklem E, aluminium-borosilikátovým sklem, které téměř neobsahuje alkálie, vykazují vlákna se známými skly obsahujícími ZrO_2 sice vyšší odolnost proti alkáliím, ale jejich dlouhodobá odolnost v cementu je ještě nedostatečná. Odolnost proti alkáliím vláken vyztužujících beton má význam a proto je při vývoji skla často v popředí, protože k tuhnutí cementu dochází v silně alkalických podmínkách (hodnoty pH přibližně až 12,5).

Zřejmě má význam pro dlouhodobé použití jako výztužného prostředku v betonu kromě odolnosti proti alkáliím také jiná chemická odolnost, zvláště odolnost proti hydrolýze, protože zvyšuje dlouhodobou odolnost.

Skla, která vykazují vysokou odolnost proti vodě, kyselinám i zásadám, jsou pro různá dlouhodobá použití zajímavá, například pro obaly léčiv nebo pro kontrolní okénka v procesních nádobách, zvláště, vykazují-li rovněž i vysokou zatížitelnost při vysoké teplotě.

Příznakem vysoké teplotní zatížitelnosti je vysoká transformační teplota T_g . Skla s vysokým T_g podle zkušeností mají malou smrštivost („Schrinking”). Přitom smrštění skleněných dílů při procesních teplotách pod T_g je vlastnost, která se dá sama o sobě dostatečně přesně zjistit jen při vynaložení velkých experimentálních nákladů a má význam například pro použití, která vyžadují



velmi přísná měřítka na tvarovou přesnost skleněných dílů, jak je tomu například pro aplikace v zobrazovací technice.

Vysoké T_g a tím také vysoká teplotní zatížitelnost skel má rovněž význam v tenkovrstvé fotovoltaické technologii, zvláště u solárních článků na bázi chalkopyritů jako selenid měďnato-indičitý (CIS), ale také u alternativních spojovacích polovodičů jako CdTe. V tenkovrstvé fotovoltaické technologii jsou tak možné vyšší teploty nanášení, které zaručují optimalizované nanášení tenkých vrstev při lepší jakosti materiálu, která se například u solárního článku projeví ve zvýšení účinnosti.

Pro optické aplikace jsou skla s vysokou negativní anomální dílčí disperzí v modré spektrální oblasti ($\Delta P_{g,F}$) ke korekci zobrazovacích vad mimořádně zajímavá. Nedostatkem dosud známých skel této série je, že buď obsahují velké množství PbO , což je z hlediska životního prostředí nežádoucí a/nebo mají nízkou chemickou odolnost, nebo se pro substituční výrobky bez olova musí používat velká množství velmi drahých surovin, jako Nb_2O_5 a zvláště Ta_2O_5 , což silně omezuje ekonomickou výrobu. Taková bezolovnatá skla jsou známa z DE-OS 27 29 706.

V patentové literatuře jsou známy i nejrůznější spisy, které popisují skla odolná proti alkáliím s vysokým obsahem ZrO_2 , která však vykazují ještě nedostatky.

DE-OS 29 27 445 popisuje skleněnou hmotu odolnou proti alkáliím, která obsahuje nejméně 8 váh.% R_2O , jmenovitě 8-17 váh.% Na_2O a 0-5 váh.% K_2O . Rovněž CZ 236 744 popisuje skleněná vlákna z minerálních surovin, která obsahují nejméně 8 váh.% Na_2O a/nebo K_2O .

Britský patentový spis GB 1 290 528 popisuje složení skla k výrobě skleněných vláken, která obsahují 13 až 23 mol.% R_2O .

Skla s tak vysokým obsahem alkálií, která se vyskytují i v materiálech skleněných vláken pro komponenty výfukových systémů spalovacích motorů, jak je popsáno v evropském patentovém spise EP 0 446 064 B1 (13-18 váh.%

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) a která jsou také obchodně dostupná jako vlákna k plnění cementu o složení V1 (viz níže), vykazují špatnou odolnost proti hydrolyze.

Totéž platí pro skleněná vlákna podle DE 17 96 339 C3 na bázi skla obsahujícího 11váh.% Na_2O a 1 váh.% Li_2O a také pro skla ke zpracování na vlákna podle DE 40 32 460 A1 s 10-15váh.% Na_2O a 0,1-2váh.% K_2O .

Patentový spis DD 293 105 A5 popisuje způsob výroby vysoce alkalických skleněných vláken a z nich zhotovené výrobky, přičemž skleněná tavenina určená ke skání obsahuje kromě SiO_2 , R_2O_3 , ZrO_2 , RO a R_2O (K_2O , Na_2O a/nebo Li_2O) také fluorid. Jen pokud je přítomen Li_2O , je možné toto tavivo nepoužít. Rovněž tato skla obsahují se svými 8-14% váh.% R_2O značné množství alkálií.

Rovněž skla s vysokým obsahem alkálií (10-25 váh.% R_2O) z německého předloženého spisu DE-OS 2 406 888 obsahují až 20 váh.% kyslíčnicků vzácných zemin, například kyslíčnick céru nebo také přirozeně se vyskytující směsi těchto kyslíčnicků.

Kyslíčnický vzácných zemin, a to společně s TiO_2 0,5-16 váh.%, přičemž podíl TiO_2 je max.10 váh.% skla, obsahují i skla z německého předloženého spisu DE 31 07 600 A1. Obsahují dále 0,1-1 váh.% Cr_2O_3 . Podstatné přitom je, že se zde chrom vyskytuje převážně jako trojmocný.

Německý předložený spis DE-OS 26 14 395 popisuje skla bez Al_2O_3 , která k dosažení odolnosti proti alkáliím musí obsahovat 0,5-10 váh.% $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$, tedy složky, které mají následující nedostatky: Cr_2O_3 se jen obtížně rozpouští ve skleněné tavenině a také při použití solí ohromu mohou nastat potíže s „chromovými uzlíky“. SnO_2 dobře váže zárodky a proto podporuje krystalizaci. Dále používají tato skla jako tavidlo 0,05 -1 váh.% SO_3 , což může vést k tvorbě pěny a kypění.

DE-OS 30 09 953 popisuje skleněná vlákna, která kromě ZrO_2 musí obsahovat ThO_2 . Tato složka je potřebná k dosažení odolnosti proti alkáliím. Vzhledem k její radioaktivitě je však žádoucí se této složky vzdát.

Z EP 0 500 325 A1 jsou známa skleněná vlákna obsahující 5-18 mol.% TiO_2 . Jejich výsledná chemická odolnost je vykoupena velmi vysokým sklonem ke krystalizaci, což je nedostatkem zvláště s ohledem na spřádavost skleněné taveniny na vlákna.

JP 62-13293 B2 popisuje složení skloviny pro jádrové sklo a plášť skleněných vláken, které obsahuje nejméně 5 váh.% B_2O_3 . ZrO_2 tvoří pouze alternativní složku. Tato skla mají mít sice vysokou odolnost proti vodě, což však následkem vysokého obsahu B_2O_3 při relativně nízkém obsahu alkálií není zaručeno v celém rozsahu složení, protože se snadno mohou tvořit ve vodě rozpustné alkalické boritanové fáze.

DE-OS 2 323 932 popisuje skleněná vlákna, která obsahují jak P_2O_5 , tak také B_2O_3 kromě vysokého obsahu ZrO_2 (8 – 16 mol %). Obsah alkálií může kolísat v širokém rozsahu (1,5 – 25 mol %). Takový vysoký obsah ZrO_2 sice silně zvyšuje odolnost proti alkáliím, P_2O_5 ji ale opět snižuje. Kromě toho hydrolytická odolnost nemůže být zaručena v celém rozsahu složení.

GB 2 232 988 A popisuje skleněná vlákna obsahující ZrO_2 , která jsou pro zlepšení odolnosti proti alkáliím potažena termoplastickou pryskyřicí. Vzhledem k tomuto dodatečnému technologickému kroku jsou taková vlákna jen dražší a hůře vyrobitelná. Jako vláknový materiál je možné použít skla ze systému SiO_2 – ZrO_2 – R_2O se značně velkou variační šířkou složek s použitím dalších fakultativních komponent, protože vlivem pláště ztrácejí vlastnosti skla na významu.

Podstata vynálezu

Je tedy úlohou vynálezu připravit sklo, které vykazuje nejen vysokou odolnost proti louhům, ale i vysokou hydrolytickou odolnost a odolnost proti kyselinám, které by bylo tepelně zatížitelné a dobře zpracovatelné.

Tuto úlohu řeší sklo s vysokým obsahem kysličníku zirkoničitého, které je popsáno v hlavním nároku.

Sklo podle vynálezu obsahuje 54 až 72 váh.% SiO_2 . Při vyšším obsahu se zhoršuje tavitelnost, při nižším obsahu je ztíženo zesklennění. Výhodný je obsah nejméně 55 váh.%, zvláště výhodný je obsah nejméně 59 váh.%.

Al_2O_3 v množství 0,5 až 7 váh.%, nejlépe 6 váh.% slouží rovněž jako SiO_2 ke zlepšení zesklennění a je podstatným přínosem k chemické odolnosti. Příliš vysoké obsahy by jednak vedly, zvláště u směsí bohatých na ZrO_2 a chudých na R_2O ke zvýšenému sklonu ke krystalizaci.

Pro vysokou odolnost proti alkáliím je podstatný obsah ZrO_2 ve skle. Proto je nejméně 8 váh.%. Maximální obsah je omezen 20 váh.%, protože by silně vzrostl sklon k odsklennění. Vyskytující se krystaly ZrO_2 by vedly k vadám ve skle. Přednost má jeho obsah mezi 8 a 18 váh.%. Zvláště výhodný je obsah nejméně 10 váh.%. Zvláštní přednost má obsah maximálně 15 váh.%.

Je výhodné, je-li hmotnostní poměr $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ větší než 2.

Alkalický kysličník nebo kysličníky, především Na_2O (2–8 váh.% Na_2O , přednostně 3–< váh.%, zvláště výhodný je obsah do 4 váh.% a 0–5 váh.% K_2O , přednostně 1–2 váh.%, s 2–< 8 váh.% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, přednostně 3–< 8 váh.%, zvláště výhodných je 3–< 6 váh.%) slouží ke zlepšení tavitelnosti, tj. ke snížení viskozity a umožňují vysoký obsah ZrO_2 , protože zvyšují rozpustnost ZrO_2 ve skle. Při příliš vysokém obsahu alkálií by se zhoršila především hydrolytická stabilita a v malé míře odolnost proti louhům. Je výhodné, aby byl přítomen jak Na_2O , tak i K_2O .

S rostoucím podílem Al_2O_3 sklesá nepřímou rozpustnost ZrO_2 ; tomu je však možno odpomoci v rámci daném mezí přítomností kysličníků alkalických zemin. Proto je výhodné, aby váhový poměr $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} < 1,64$, což odpovídá molárnímu poměru $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} < 1$. Zvláště je výhodné, když nejen poměr $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$, ale i molární poměr $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{R}_2\text{O} < 1$.

B_2O_3 je fakultativní komponentou a zlepšuje snížením viskozity tavitelnost. Jeho obsah je však vhodné omezit na méně než 5 váh.%, přednost se dává 4 váh.%, protože B_2O_3 zhoršuje odolnost proti alkáliím a zvláště proti kyselinám.

Z kysličníků alkalických zemin, které jsou ve skle přítomny ve více jak 5 váh.% a maximálně 24 váh.% je to CaO s 3 – 11 váh.%, přednostně 3 – 10 váh.%, zatím co MgO s 0 – 10 váh.%, SrO s 0 – 8 váh.% a BaO s 0 – 10 váh.% tvoří fakultativní komponenty.

Kysličníky alkalických zemin snižují viskozitu taveniny, potlačují krystalizaci a jsou přínosem ke zlepšení odolnosti proti alkáliím. Zvláště BaO snižuje sklon ke krystalizaci. Proto se dává přednost obsahu BaO nejméně v množství 0,1 váh.%. Při příliš nízkém obsahu kysličníků alkalických zemin by se u skel příliš zhoršila tavitelnost a zpracovatelnost, nebyla by už zpracovatelná na vlákna a také rozpustnost ZrO_2 by byla příliš malá. Při vyšším než uvedeném maximálním podílu by došlo k rozkladu skel a rovněž ke krystalizaci. Přednost má celkový obsah kysličníků alkalických zemin max. 23 váh.%.

Sklo může dále obsahovat 0 – 5 váh.% La_2O_3 , zvláště 0 – 4 váh.%, jakož i 0 – 4 váh.% TiO_2 . Příměs La_2O_3 zlepšuje tavitelnost skla, rozšiřuje rozsah zesklenní a zvyšuje index lomu. La_2O_3 a TiO_2 přispívají hlavně ke zlepšení hydrolytické odolnosti a odolnosti proti louhům, přičemž La_2O_3 je efektivnější než TiO_2 . Příliš vysoké obsahy La_2O_3 a TiO_2 snižují kyselinovzdornost a vedou ke krystalizaci.

Proto je výhodné, aby součet složek La_2O_3 , TiO_2 a ZrO_2 byl $> 8,4$. Zvláště výhodné je, je-li uvedený součet > 10 .

Sklo může dále obsahovat vždy až 2 váh.% (s výhodou až 1 váh.%) Fe_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 , přičemž také součet těchto tří přísad nemá přesahovat 2 váh.%, s výhodou 1 váh.%. U těchto sloučenin se jedná o běžná znečištění přirozeně se vyskytujících surovin používaných pro sklovinu. Cenově výhodné suroviny jsou zvláště významné při použití skel podle vynálezu k výrobě vláken

k vyztužení betonu a cenově výhodné suroviny mají význam jako substrát ve fotovoltaické technice.. Při použití skel pro optické účely jsou požadavky na čistotu skel a tím i na čistotu surovin podstatně vyšší. V tomto případě se vyžaduje uvedený součet a zvláště obsah Fe_2O_3 nižší než 0,005 váh.%.

Skla mohou obsahovat k čiření běžné čiřicí prostředky v běžném množství, tedy například kysličník arsenu, antimonu, chloridy nebo také fluoridy, například halogenidy Ca nebo i Ba, nebo mohou s výhodou obsahovat SnO_2 . V rámci rozsahu složení hlavního nároku se vyskytují dva preferované rozsahy složení (ve váh.% na bázi kysličníku).

Jsou to:

SiO_2 54-72, Al_2O_3 0,5-6, ZrO_2 8-18, B_2O_3 0-4, Na_2O 3 - <8, K_2O 0-5, s $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3-<8, CaO 3-10, MgO 0-10, SrO 0-8, BaO 0,1-10, s $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO} >5 - <23$, La_2O_3 0-5, TiO_2 0-4.

Skla tohoto rozsahu složení jsou velmi teplotně odolná. Mají transformační teploty nejméně 670°C .

Další výhodný rozsah složení je následující:

SiO_2 59-72, Al_2O_3 0,5-6, ZrO_2 8-15, B_2O_3 0-4, Na_2O 2 - 4, K_2O 1-2, s $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3-<6, CaO 3-10, MgO 0-10, SrO 0-8, BaO 0,1-10, s $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO} >5 - <23$, La_2O_3 0-5, TiO_2 0-4.

V tomto rozsahu složení se nachází skla s teplotním koeficientem roztažnosti $\alpha_{29/300}$ mezi $4,5$ a $6,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

Příklady provedení vynálezu

Z obvyklých surovin bylo vytaveno v kelímcích z Pt/Rh a zalito do bloků 16 vzorků skel podle vynálezu. Kromě toho byla vytažena vlákna metodou opětového tažení.

V tabulce 1 je uvedeno složení skel (ve váh.% na bázi kysličníku) příkladů provedení (A1 - A16) a srovnávacího příkladu V1 s velkým obsahem alkálií. U A+-A15 do celkového obsahu 100,0% chybějící podíl tvoří v tabulce 1

neuvedený čerící prostředek SnO_2 . A16 byl čerčen s dodatkem NaCl, který je obsažen v hotovém skle v množství $\leq 0,1$ váh. %. V tabulce 2 jsou uvedeny podstatné vlastnosti skel. Jsou to teplotní koeficient roztažnosti $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/\text{K}$], teplota transformace T_g [$^{\circ}\text{C}$], teplota zpracování V_A [$^{\circ}\text{C}$], hustota ρ [g/cm^3], modul pružnosti E [GPa], teplota, při které má sklo specifický elektrický objemový odpor $10^8 \Omega$, T_{K100} [$^{\circ}\text{C}$], jakož i hydrolytická odolnost H podle DIN/ISO 719 [$\mu\text{g Na}_2\text{O}/\text{g}$], kyselinovzdornost S podle DIN 12116 [mg/dm^2] a zásadovzdornost L podle ISO 675 (= DIN 52322) [mg/dm^2]. Pro některé příklady jsou kromě toho uvedeny optické údaje: index lomu n_d , Abbého číslo v_d a anomálie dílčí disperze v modré oblasti spektra $\Delta P_{g, F}$.

Tabulka 1

Příklady provedení (A) a srovnávací příklad (V1)

Složení (ve váh.% na bázi kysličníku)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
SiO ₂	69,5	70,0	54,8	56,8	54,9	64,8	60,0	57,5
Al ₂ O ₃	1,0	1,0	1,0	6,0	1,0	2,0	1,0	1,0
ZrO ₂	17,0	17,0	17,9	18,0	17,9	17,0	17,9	17,3
B ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	3,8
BaO	--	3,0	10,0	8,2	0,3	8,0	4,0	3,8
CaO	5,0	5,0	4,3	3,0	4,0	3,0	8,1	7,7
MgO	--	--	--	--	10,0	--	1,0	1,0
SrO	--	--	--	--	--	--	--	--
Na ₂ O	7,2	3,7	7,8	2,8	7,7	2,0	7,8	7,7
K ₂ O	--	--	--	5,0	--	3,0	--	--
La ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--
TiO ₂	--	--	4,0	--	4,0	--	--	--

	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	V1
SiO ₂	64,7	55,6	69,9	54,8	69,9	67,6	65,5	67,0	62,0
Al ₂ O ₃	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	5,0	2,0	0,8
ZrO ₂	17,0	15,1	10,0	10,0	11,9	17,0	17,0	8,5	16,7
B ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	3,5	--
BaO	--	9,3	1,2	4,0	--	--	--	5,0	--
CaO	3,0	7,7	8,0	8,0	4,0	5,0	5,0	8,4	5,6
MgO	--	--	--	10,0	10,0	2,5	--	1,6	--
SrO	8,0	--	5,1	--	--	--	--	--	--
Na ₂ O	2,0	6,8	3,5	3,0	3,0	7,2	7,2	2,0	14,8
K ₂ O	3,0	1,0	0,5	--	--	--	--	2,0	--
La ₂ O ₃	--	3,2	0,6	5,0	--	--	--	--	--
TiO ₂	--	0,1	--	4,0	--	--	--	--	0,1

Tabulka 2

Vlastnosti skel A (příklady provedení) a V1 (srovnávací příklad)

(Složení viz tabulka 1)

	A1	A2	A3	A4
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	5,10	4,13	6,30	5,90
T_g [$^{\circ}C$]	747	802	730	810
V_A [$^{\circ}C$]	1326	1405	1203	1341
ρ [g/cm^3]	2,664	2,687	2,937	2,849
E [GPa]	84	86	88	84
T_{K100} [$^{\circ}C$]	n.b.	n.b.	205	279
H [$\mu g Na_2O/g$]	14	7	17	8
S [mg/dm^2]	0,4	0,5	1,3	1,4
L [mg/dm^2]	10	13	9	12
n_d	1,55395	1,55792	1,6012	1,57249
v_d	54,27	54,25	n.b.	53,48
$\Delta P_{g, F}$	-0,0117	-0,0075	n.b.	-0,0059

n.b. = nicht bestimmt

	A5	A6	A7	A8
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	6,51	4,60	6,43	6,29
T_g [$^{\circ}C$]	695	821	725	672
V_A [$^{\circ}C$]	1026	1390	1194	1151
ρ [g/cm^3]	2,873	2,787	2,863	2,836
E [GPa]	95	85	90	89
T_{K100} [$^{\circ}C$]	238	300	213	371
H [$\mu g Na_2O/g$]	10	8	19	16
S [mg/dm^2]	1,3	0,4	0,9	1,8
L [mg/dm^2]	19	11	8	9
n_d	n.b.	1,56136	1,5860	1,58415
v_d	n.b.	55,28	n.b.	53,19
$\Delta P_{g, F}$	n.b.	n.b.	n.b.	-0,0070

n.b. = nestanoveno

Dokončení tabulky 2

	A9	A10	A11	A12	A13
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	4,82	7,11	5,17	6,18	4,49
T _g [°C]	822	700	731	715	741
V _A [°C]	1371	1163	1285	1092	1325
ρ [g/cm ³]	2,788	2,984	2,702	2,968	2,633
E [GPa]	85	88	82	96	88
T _{K100} [°C]	303	235	260	436	336
H [μg Na ₂ O/g]	6	9	12	26	17
S [mg/dm ²]	0,9	1,2	<0,3	2,7	1,3
L [mg/dm ²]	8	7	18	13	18
n _d	1,5644	n.b.	1,54758	1,617	1,54953
v _d	n.b.	n.b.	57,00	49,07	65,51
$\Delta P_{g, F}$	n.b.	n.b.	-0,0050	-0,003	n.b.

	A14	A15	A16	V1
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	5,30	5,36	5,27	7,50
T _g [°C]	738	784	650	546
V _A [°C]	n.b.	n.b.	1239	1183
ρ [g/cm ³]	n.b.	n.b.	2,633	2,700
E [GPa]	n.b.	83	n.b.	83
T _{K100} [°C]	n.b.	n.b.	294	n.b.
H [μg Na ₂ O/g]	16	16	16	77
S [mg/dm ²]	0,6	0,9	1,1	0,9
L [mg/dm ²]	9	13	24	10
n _d	1,56065	n.b.	n.b.	n.b.
v _d	54,25	n.b.	n.b.	n.b.
$\Delta P_{g, F}$	-0,0071	n.b.	n.b.	n.b.

n.b = nestanoveno

Pro sklo A2 byla kromě toho stanovena tvrdost podle Knoop podle DIN 52333. Činí 630 HK.

Skla podle vynálezu vykazují vysokou chemickou odolnost:

Při zjišťování hydrolytické odolnosti H podle DIN/ISO 719, u které se udává základní ekvivalent spotřeby kyseliny jako $\mu\text{g Na}_2\text{O} / \text{g}$, znamená hodnota 31, že sklo patří do hydrolytické třídy 1 („chemicky vysoce odolné sklo“). To je pro sklo podle vynálezu splněno.

Při určování kyselinovzdornosti S podle DIN 12116 znamená ztráta hmotnosti do $0,7 \text{ mg/dm}^2$ příslušnost ke kyselinové třídě 1 („odolné proti kyselinám“), přes $0,7$ do $1,5 \text{ mg/dm}^2$ příslušnost ke kyselinové třídě 2 („slabě rozpustné v kyselině“) a přes $1,5$ do 15 mg/dm^2 příslušnost ke kyselinové třídě 3 („mírně rozpustné“). Skla podle vynálezu patří do kyselinové třídy 3 nebo lepší.

Při určování zásadovzdornosti podle ISO 695 (= DIN 52322) znamená ztráta hmotnosti do 75 mg/dm^2 příslušnost ke zásadové třídě 1 („slabě rozpustné v louhu“), což je u skla podle vynálezu splněno.

Skla se dobře hodí na nádoby, speciálně pro chemicky agresivní látky, zvláště kapaliny.

Srovnávací příklad V1 nesplňuje ani požadavky na vysokou hydrolytickou odolnost, ani na vysokou teplotu transformace. Skla podle vynálezu mají oproti tomu vysoké transformační teploty T_g nejméně 650°C , většinou dokonce nejméně 670°C . Proto se hodí pro použití, u nichž se používají tepelně vysoce zatížitelná skla, například také jako komponenty pro vysoce teplotně zatížené díly ve výfukových systémech s katalyzátory. Pro svou malou smrštivost spojenou s vysokou transformační teplotou jsou skla rovněž vhodná jako substráty v technice zobrazovačů.

Skla podle vynálezu mají termické koeficienty roztažnosti $\alpha_{20/300}$ mezi $4,1 \times 10^{-6}/\text{K}$ a $7,4 \times 10^{-6}/\text{K}$ a jsou proto svařitelná s wolframem a molybdenem a hodí se proto jako zátavné sklo pro tyto kovy nebo slitiny.

Skla s teplotními koeficienty roztažnosti $\alpha_{20/300}$ mezi $4,5^* \times 10^{-6}/K$ a $5,2^* \times 10^{-6}/K$ jsou přizpůsobena svou roztažností Mo-vrstvě nanášené jako elektroda technologií CIS, zatím co skla s teplotními koeficienty roztažnosti $\alpha_{20/300}$ mezi $5,0 \times 10^{-6}/K$ a $6,0^* \times 10^{-6}/K$ jsou přizpůsobena roztažnosti CdTe. Proto se tato ještě tepelně zatížitelná skla výborně hodí jako substráty ve fotovoltaické technice, speciálně v těchto tenkovrstvých technologiích.

Skla podle vynálezu umožňují chemické předpětí iontovou výměnou, takže se dobře hodí i pro aplikace, u kterých se vyžaduje zvýšená pevnost v lomu, například na substráty pro paměťová media EDV.

Skla podle vynálezu se dají dobře zpracovat na skleněná vlákna. Vlivem jejich velmi dobré chemické odolnosti, která ovlivňuje dlouhodobou trvanlivost, hodí se tato skla výborně k vyztužování betonových stavebních dílů. Je možné jejich použití ve tvaru krátkých vláken, tak i jako nekonečných (výroba beton-sklóvláknových kompozitů).

Skla vykazují dobré zpracovatelské vlastnosti, takže se dají zpracovat do bloků, desek, tyčí, trubek a vláken a podle účelu v těchto tvarech použít.

Optická data skel, a to index lomu n_d mezi 1,53 a 1,63, Abbého číslo v_d mezi 47 a 66 a zvláště negativní odchylka dílčí disperze od kolmice (= negativní anomální dílčí disperze) v modré oblasti spektra $\Delta P_{g,F}$ až $-0,0130$ jsou rovněž zajímavá pro optické aplikace, například pro skla ke korekci chromatických vad.

Tato skla patří mezi tak zvaná krátká flintová zvláštní skla. Je překvapující, že skla kromě popsanych dobrých vlastností v oblasti tepelných, mechanických a chemických charakteristických dat mají i velmi zajímavé optické vlastnosti, zvláště negativní anomální dílčí disperzi v modré spektrální oblasti ($\Delta P_{g,F}$). Zde bylo dosud známo jen to, že tato vlastnost v kombinaci s relativně nízkými Abbého čísly (flintová skla s $v_d < \text{než asi } 55$) je způsobena příměsí PbO , Nb_2O_5 a Ta_2O_5 . U skel s vysokým Abbého číslem (sklo korunové s $v_d > \text{než asi } 55$) může být tato vlastnost způsobena kyslíčníky alkalických zemin

MgO – BaO a prvky vzácných zemin La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 atd., často v kombinaci s B_2O_3 , který se na tvorbě skla podílí.

Jsou tedy nyní k dispozici poprvé skla s negativním $\Delta P_{g,F}$ s nízkými až středními Abbého čísly, která mají relativně nízké koncentrace kysličníků alkalických zemin, B_2O_3 a popřípadě La_2O_3 jako kysličníku vzácných zemin a neobsahují drahé přísady Nb_2O_5 a Ta_2O_5 .

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Sklo s vysokým obsahem kysličníku zirkonu, **v y z n a č e -**
n é t í m, že má složení v hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO_2 54 - 72

Al_2O_3 0,5 - 7

ZrO_2 >8 - 20

Ba_2O_3 0 - < 5

Na_2O 2 - < 8

K_2O 0 - 5

spolu $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2 - < 8

CaO 3 - 11

MgO 0 - 10

SrO 0 - 8

BaO 0,3 - 10

spolu $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ > 5 - 24

La_2O_3 0 - 5

TiO_2 0 - 4

+ popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství.

2. Sklo podle nároku 1, **v y z n a č e n é t í m**, že má složení
v hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO_2 54 - 72

Al_2O_3 0,5 - 6

ZrO_2 <8 - 18

Ba_2O_3 0 - 4

Na_2O 3 - < 8

K_2O 0 - 5

spolu $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3 - < 8

CaO 3 - 10

MgO 0 - 10

SrO 0 - 8

BaO 0,3 - 10

spolu $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ > 5 - < 23

La_2O_3 0 - 5

TiO_2 0 - 4

+ popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství.

3. Sklo podle nároku 1, **v y z n a č e n é t í m**, že má složení v
hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO_2 59 - 72

Al_2O_3 0,5 - 6

ZrO_2 >8 - 15
 Ba_2O_3 0 - 4
 Na_2O 2 - 4
 K_2O 1 - 2
 spolu $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 3 - < 6
 CaO 3 - 10
 MgO 0 - 10
 SrO 0 - 8
 BaO 0,3 - 10
 spolu $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ > 5 - < 23
 La_2O_3 0 - 5
 TiO_2 0 - 4
 + popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství.

4. Sklo s vysokým obsahem kysličníku zirkonu, **v y z n a č e n é t í m**, že má složení v hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO_2 54 - 72
 Al_2O_3 0,5 - 7
 ZrO_2 >8 - 20
 Ba_2O_3 0 - < 5
 Na_2O 2 - < 8
 K_2O 0 - 5
 spolu $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2 - < 8
 CaO 3 - 11
 MgO 0 - 10
 SrO 0 - 8
 BaO 0 - 10
 spolu $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ > 5 - 24
 La_2O_3 0,6 - 5
 TiO_2 0 - 4
 + popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství.

5. Sklo podle nejméně jednoho nároku 1 až 4, **v y z n a č e n é t í m**, že váhový poměr $\text{ZrO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ > 2.

6. Sklo podle nejméně jednoho nároku 1 až 5, **v y z n a č e n é t í m**, že součet ZrO_2 , La_2O_3 a TiO_2 > 8,4, zejména > 10.

7. Sklo podle nejméně jednoho nároku 1 až 6, s hydrolytickou odolností H hydrolytické třídy 1, kyselinovzdorností S kyselinové třídy 3 nebo lepší, zásadovzdorností L zásadové třídy 1, transformační teplotou T_g nejméně 650°C, teplotním koeficientem roztažnosti $\alpha_{20/300}$ mezi $4,1 \times 10^{-6}/\text{K}$ a $7,4 \times 10^{-6}/\text{K}$, indexem lomu n_d mezi 1,53 a 1,63, Abbého číslem

v_d mezi 48 a 58 a negativní odchylkou dílčí disperze od kolmice v modré spektrální oblasti $\Delta P_{g,F}$ do $-0,0130$.

8. Skleněná vlákna skládající se ze skla podle nejméně jednoho nároku 1 až 7.

9. Použití skleněného vlákna podle nároku 8 k zesílení betonu.

10. Použití skla podle nejméně jednoho nároku 1 až 7 jako skleněného substrátu v zobrazovací technice.

11. Použití skla o složení v hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO_2 54 - 72

Al_2O_3 0,5 - 7

ZrO_2 8 - 20

Ba_2O_3 0 - <5

Na_2O 2 - < 8

K_2O 0 - 5

spolu $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2 - < 8

CaO 3 - 11

MgO 0 - 10

SrO 0 - 8

BaO 0 - 10

spolu $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ > 5 - 24

La_2O_3 0 - 5

TiO_2 0 - 4

+ popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství.
pro wolframové nebo molybdenové zátavy.

12. Použití skla o složení v hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO_2 54 - 72

Al_2O_3 0,5 - 7

ZrO_2 8 - 20

Ba_2O_3 0 - <5

Na_2O 2 - < 8

K_2O 0 - 5

spolu $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2 - < 8

CaO 3 - 11

MgO 0 - 10

SrO 0 - 8

BaO 0 - 10

spolu $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ > 5 - 24

La_2O_3 0 - 5

TiO₂ 0 – 4

+ popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství
jako sklo pro optické aplikace.

13. Použití skla o složení v hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO₂ 54 - 72

Al₂O₃ 0,5 – 7

ZrO₂ 8 – 20

Ba₂O₃ 0 - <5

Na₂O 2 - < 8

K₂O 0 – 5

spolu Na₂O + K₂O 2 - < 8

CaO 3 – 11

MgO 0 – 10

SrO 0 – 8

BaO 0 – 10

spolu s CaO + MgO + SrO + BaO >5 - 24

La₂O₃ 0 – 5

TiO₂ 0 – 4

+ popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství
jako sklo na nádoby pro chemicky agresivní kapaliny.

14. Použití skla o složení v hmotn.% na bázi kysličníku:

SiO₂ 54 - 72

Al₂O₃ 0,5 – 7

ZrO₂ 8 – 20

Ba₂O₃ 0 - <5

Na₂O 2 - < 8

K₂O 0 – 5

spolu Na₂O + K₂O 2 - < 8

CaO 3 – 11

MgO 0 – 10

SrO 0 – 8

BaO 0 – 10

spolu CaO + MgO + SrO + BaO > 5 – 24

La₂O₃ 0 – 5

TiO₂ 0 – 4

+ popřípadě běžná čeridla v obvyklém množství

s teplotním koeficientem roztažnosti $\alpha_{20/300}$ mezi 4,5 a 6,0* 10⁻⁶

/K jako skleněné podložky ve fotovoltaické technice.