



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(21) Broj prijave:

HR P20010552A A2

HR P20010552A A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl.⁷: **C 03 C 3/087**
C 03 C 3/095
C 03 C 13/00

(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 20.07.2001.

(43) Datum objave prijave patenta u HR: 31.08.2002.

(86) Broj međunarodne prijave: PCT/EP00/01048

Datum podnošenja međunarodne prijave 09.02.2000.

(87) Broj međunarodne objave: WO 00/48954

Datum međunarodne objave 24.08.2000.

(31) Broj prve prijave: 199 06 241.2 (32) Datum podnošenja prve prijave: 15.02.1999.
199 45 517.1 23.09.1999.

(33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: DE
DE

(71) Podnositelj prijave:

(72) Izumitelji:

Schott Glas, Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz, DE
Karin Naumann, Gutenbergstrasse 19, 55270 Ober-Olm, DE
Norbert Greulich-Hickmann, Rilkeallee 145, 55127 Mainz, DE
Uwe Kolberg, Floesserweg 1, 65252 Mainz-Kastel, DE
Werner Kiefer, Jupiterweg 19, 55126 Mainz, DE
Simone Ritter, Gallusgasse 13, 55116 Mainz, DE
(74) Punomoćnik: **Silvije HRASTE, Zagreb, HR**

(54) Naziv izuma:

STAKLO S VISOKIM SADRŽAJEM CIRKONIJEVOG OKSIDA I NJEGOVE PRIMJENE

(57) Sažetak: Izum se odnosi na staklo s visokim sadržajem cirkonijevog oksida sa sljedećim sastavom (u masenim % na bazi oksida): SiO₂ 54-72; Al₂O₃ 0,5-7; ZrO₂ 8-20; B₂O₃ 0-5; Na₂O 3-8; K₂O 0-5; s Na₂O+K₂O 2-8; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-10; s CaO+MgO+SrO+BaO>5-24; La₂O₃ 0-5; TiO₂ 0-4. Staklo pokazuje visok stupanj kemijske stabilnosti.

HR P20010552A A2

OPIS IZUMA

Izum se odnosi na staklo s visokim sadržajem cirkonijskog oksida kao i na njegove primjene.

- 5 Prije svega su opisana stakla s visokim sadržajem cirkonijskog oksida, koja su u vezi sa staklenim vlaknima otpornim na alkalije za pojačavanje betona.

10 U usporedbi s E-staklom, naširoko poznatim bezalkalijskim aluminijskim borosilikatnim staklom, vlakna iz poznatih stakala koja sadržavaju ZrO_2 pokazuju doduše visoku postojanost na alkalije, ipak prije svega, njihova postojanost u cementu na dulja vremenska razdoblja još nije dovoljna. Postojanost na alkalije vlakana za pojačavanje betona je značajna i stoga stoji u razvoju stakala najmanje u prvom planu, jer jaki alkalijski uvjeti (pH-vrijednost do oko 12,5) imaju za posljedicu odvajanje cementa. Očito je ipak od značaja, da je za dugotrajno umetanje u beton sredstva za pojačanje, pored postojanosti na alkalije, značajna i druga kemijska postojanost, naročito hidrolitička postojanost, budući da ona poboljšava postojanost za duga vremena.

15 Stakla, koja pokazuju isto tako visoku otpornost na vodu, kiseline i lužine, zanimljiva su za najrazličitije primjene, npr. za farmaceutske ambalaže ili za prozore na posudama za nadziranje procesa, naročito kada dodatno pokazuju visoku postojanost na temperaturu.

20 Značajna za visokotemperaturnu postojanost je visoka temperatura transformacije T_g . Kod stakala s visokim T_g je prema iskustvu malen takozvani "Compaction" (stezanje ili "Shrinkage"). Pri tome se radi o stezanju dijelova stakla kod temperaturne obrade ispod T_g , svojstvu koje može biti dovoljno točno određeno samo uz veliki eksperimentalni trošak i to, na primjer, za primjene kod kojih je značajno da se poduzimaju vrlo stroge mjere na održavanje vjernosti oblika staklenih dijelova, kao npr. za primjene u tehnici displeja.

25 Visok T_g i time visoka temperaturna postojanost stakla je isto tako značajna u tehnologiji fotovoltaičnih tankih slojeva, naročito kod solarnih ćelija na bazi kredinih pirita, kao što je bakreno indijev selenid (CIS), ali također i kod alternativnih veziva poluvodiča kao CdTe. U tehnologiji fotovoltaičnih tankih slojeva su na taj način moguće više temperature nanošenja slojeva, koje osiguravaju optimizirano nanošenje tankih slojeva s poboljšanom kvalitetom materijala, što, npr. kod solarne ćelije, djeluje na povišenje stupnja djelovanja.

30 Za optičke primjene, za korekturu grešaka slike, najzanimljivija su stakla s visokom negativnom anomalnom djelomičnom disperzijom u plavom području spektra ($\Delta P_{g,F}$). Loše je kod dosad poznatih stakala ove serije, da ona pokazuju ili visoke količine PbO , što je nepoželjno sa stanovišta okoliša, i/ili imaju lošu kemijsku postojanost ili moraju koristiti umjesto bezolovnih supstitucijskih proizvoda velike količine vrlo skupih sirovina Nb_2O_5 i naročito Ta_2O_5 , što jako otežava ekonomičnu proizvodnju. Takova bezolovna stakla su poznata iz DE-OS 27 29 706.

U patentnoj literaturi već je poznata najrazličitija dokumentacija, koja opisuje stakla postojana na alkalije s visokim sadržajem ZrO_2 , koja ipak još pokazuju nedostatke.

40 DE - OS 29 27 445 opisuje staklenu masu postojanu na alkalije, koja sadržava najmanje 8 mas. % R_2O , odnosno 8-17 mas. % Na_2O i 0-5 mas. % K_2O . Također CZ 236 744 opisuje staklena vlakna iz mineralnih sirovina, koja sadržavaju najmanje 8 mas. % Na_2O i/ili K_2O .

45 Britanska patentna isprava GB 1 290 528 opisuje sastave stakla za izradu staklenih vlakana, koji sadržavaju 13 do 23 mol. % R_2O .

50 Stakla s tako visokim sadržajem alkalijskih, koja se također pojavljuju u materijalima za staklena vlakna u komponentama ispušnog sustava motora s unutarnjim izgaranjem, opisana u europskoj patentnoj ispravi EP 0 446 064 B1 (13-18 mas. % $Na_2O + K_2O$) i koja su također komercijalno dostupna kao Cemfil-vlakna sa sastavom V1 (vidi dolje), pokazuju slabu hidrolitičku postojanost.

Isto vrijedi za staklena vlakna prema DE 17 96 339 C3 na osnovi stakala s 11 mas. % Na_2O i 1 mas. % Li_2O kao i za stakla prerađena u vlakna iz DE 40 32 460 A1 s 10-15 mas. % Na_2O i 0,1-2 mas. % K_2O .

55 Patentna isprava DD 293 105 A5 opisuje postupak za izradu staklenih vlakana visokootpornih na alkalije i iz njih izradene proizvode, pri čemu staklena talina iz koje se ispredaju vlakna, sadržava pored SiO_2 , R_2O_3 , ZrO_2 , RO i R_2O (K_2O , Na_2O i/ili Li_2O) također i fluorid. Uz ove se može izostaviti katalizator samo ako je prisutan Li_2O . Također i ova stakla s 8-14 mas. % R_2O imaju relativno visok sadržaj alkalijskih.

60

Na isti način sastavi stakla s visokim sadržajem alkalijskih oksida (10-25 mas. % R_2O) iz njemačke objave patenta DE - OS 2 406 888 sadržavaju do 20 mas. % oksida rijetkih zemelja, na primjer cerijev oksid ili također mješavine ovog oksida koje se javljaju u prirodi.

- 5 Oksidi rijetkih zemelja, i to zajedno s TiO_2 0,5-16 mas. %, pri čemu udio TiO_2 iznosi najviše 10 mas. % stakla, su također sadržani u staklima iz njemačke objave patenta DE 31 07 600 A1. Oni nadalje sadržavaju 0,1-1 mas. % Cr_2O_3 . Pri tome je važno, da se krom nalazi pretežno u trovalentnom stanju.

- 10 Njemačka objava patenta DE - OS 26 14 395 opisuje stakla bez Al_2O_3 , koja radi postojanosti na alkalijske moraju sadržavati 0,5-10 mas. % Cr_2O_3 + SnO_2 , komponente, koja pokazuju sljedeće nedostatke: Cr_2O_3 se teško otapa u tekućem staklu, a kod primjene kromnih kiselina mogu nastupiti teškoće zbog "čvorova kroma". SnO_2 je dobar tvorac zametaka kristala i stoga pospješuje kristalizaciju. Nadalje stakla trebaju kao pomoćno sredstvo za taljenje 0,05-1 mas. % SO_3 , što može dovesti do stvaranja pjene i želatine.

- 15 DE - OS 30 09 953 opisuje staklena vlakna koja pored ZrO_2 moraju sadržavati ThO_2 . Ova komponenta je potrebna radi postizanja postojanosti na alkalijske. Zbog njene radioaktivnosti ipak je poželjno da se može odustati od ove komponente.

- Iz EP 0 500 325 A1 su poznata staklena vlakna s 5-18-mol. % TiO_2 . Njihova rezultirajuća kemijska postojanost plaća se vrlo visokom sklonošću kristaliziranju, što ima naročiti nedostatak obzirom na mogućnost njihovog upređanja.

- 20 JP 62-13293 B2 opisuje sastav stakla za staklo jezgre i prevlake staklenih vlakana, koje sadržava najmanje 5 mas. % B_2O_3 . ZrO_2 je samo fakultativna komponenta. Ova stakla trebaju doduše imati visoku postojanost na vodu, što ipak zbog visokog sadržaja B_2O_3 kod relativno visokog sadržaja alkalijskih oksida nije osigurano na ukupnom području sastava, budući da se lako mogu stvoriti alkalijsko-boratne faze koje su topive u vodi.

- 25 DE - OS 2 323 932 opisuje staklena vlakna, koja sadržavaju ne samo P_2O_5 nego i B_2O_3 pored vrlo visokog sadržaja ZrO_2 (8-16 mol. %). Sadržaj alkalijskih oksida može varirati unutar širokog područja (1,5-25 mol. %). Toliko visok sadržaj ZrO_2 jako podiže otpornost na alkalijske, a P_2O_5 je opet smanjuje. Osim toga, hidrolitička postojanost ne može biti zadovoljavajuća za ukupno područje sastava.

- 30 GB 2 232 988 A opisuje staklena vlakna koja sadržavaju ZrO_2 , koja su radi poboljšanja svoje postojanosti na alkalijske presvučena termoplastičnom smolom. Zbog ovih dodatnih faza postupka izrade takvih vlakana, ona se mogu proizvesti samo kao vrlo skupa. Kao materijal za izradu vlakana mogu se upotrijebiti stakla iz sustava SiO_2 - ZrO_2 - R_2O s većom širinom varijacija komponentata i s drugim samo fakultativnim komponentama, budući da odgovarajuća kvaliteta stakla zbog presvlake gubi na značenju.

- 35 Stoga je sada zadatak izuma pripremiti staklo, koje nema samo visoku postojanost na lužine, već i visoku hidrolitičku postojanost i relativno dobru postojanost na kiseline i koje staklo se može termički opteretiti i osim toga dobro obrađivati.

- 40 Taj zadatak rješava staklo s visokim sadržajem cirkonijskog oksida, koje je opisano u glavnom patentnom zahtjevu.

- Staklo prema izumu sadržava 54 do 72 mas. % SiO_2 . Kod viših sadržaja pogoršava se taljivost, kod nižih sadržaja otežava se tvorba stakla. Najmanje 55 mas. % je vrlo povoljno, najmanje 59 tež. % je naročito vrlo povoljno.

- 45 Prisutnost Al_2O_3 u udjelima od 0,5 do 7 mas. %, poželjno do 6 mas. %, služi isto kao i SiO_2 za tvorbu stakla i time poboljšava tvorbu stakla i bitno doprinosi poboljšanju kemijske postojanosti. Suviše visok sadržaj doveo bi pak do povišene sklonoosti za stvaranje kristala, naročito kod sastava bogatih sa ZrO_2 i siromašnih s R_2O .

- 50 Sadržaj ZrO_2 je važan za visoku postojanost stakla na alkalijske. On stoga iznosi najmanje 8 mas. %. Maksimalni sadržaj iznosi 20 mas. %, jer inače jako raste tendencija taloženju. Kristali koji bi se pojavili dovode do stvaranja grešaka u staklu. Poželjan je sadržaj između 8 i 18 mas. %. Naročito poželjan je sadržaj od najmanje 10 mas. %. Naročito poželjan je sadržaj od najviše 15 mas. %.

- 55 Poželjno je da je odnos masa ZrO_2 / Al_2O_3 veći od 2.

- To ili alkalijski oksidi, prije svega Na_2O , (2-8 mas. % Na_2O , poželjno 3-8 mas. %, naročito poželjno do 4 mas. %, i 0-5 mas. % K_2O , poželjno 1-2 mas. %, s 2-8 mas. % Na_2O + K_2O , poželjno 3-8 mas. %, naročito poželjno 3-6 mas. %) služe za poboljšanje topivosti, tj. za sniženje viskoziteta, i omogućavanje visokog sadržaja ZrO_2 , budući da oni povećavaju topivost ZrO_2 u staklu. Kod suviše visokih sadržaja alkalijskih oksida ipak bi se prije svega pogoršala hidrolitička

postojanost, ali također, iako također u maloj mjeri, pogoršala postojanost na lužine. Poželjno je da su prisutni ne samo Na_2O , nego također i K_2O .

Porastom udjela Al_2O_3 indirektno pada topivost ZrO_2 ; to može biti spriječeno u danim okvirima i u navedenim granicama uz prisutnost oksida alkalija. Stoga je poželjno da su iznosi odnosa masa $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} < 1,64$, što odgovara molarnom odnosu $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} < 1$. Naročito je poželjno, da ne samo odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$, nego da bude također i molarni odnos $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{R}_2\text{O} < 1$.

B_2O_3 je fakultativna komponenta i smanjenjem viskoznosti poboljšava taljivost. Njezin sadržaj treba ipak biti ograničen na manje od 5 mas. %, poželjno na 4 mas. %, budući da B_2O_3 pogoršava postojanost na alkalije i naročito postojanost na kiselinu.

Od oksida zemnoalkalijskih metala, koji su prisutni u staklu s više od 5 mas. % i najviše 24 mas. %, nalazi se CaO s 3-11-mas. %, poželjno 3-10 mas. %, dok su MgO s 0-10 mas. %, SrO s 0-8 mas. % i BaO s 0-10 mas. % fakultativne komponente.

Oksidi zemnoalkalijskih metala smanjuju viskoznost taline, potiskuju kristalizaciju i također doprinose poboljšanju otpornosti na alkalije. Naročito BaO smanjuje sklonost kristalizaciji. Stoga je poželjno, da je BaO prisutan s najmanje 0,1 mas. %. Kod malog sadržaja oksida zemnoalkalijskih metala vrlo bi se pogoršala topivost i obradivost u ovim staklima koja su siromašnim alkalijem i koja se više ne bi mogla preradivati u vlakna, a topivost ZrO_2 bi bila suviše malena. Kod sadržaja višeg nego što je naveden kao maksimalan, stakla bi se razložila i također bi došlo do kristalizacije. Poželjno je držati ukupni sadržaj oksida zemnoalkalijskih metala na manje od 23 mas. %.

Staklo može nadalje sadržavati 0-5 mas. % La_2O_3 , naročito povoljno 0-4 mas. %, kao i 0-4 mas. % TiO_2 . Dodatak La_2O_3 poboljšava topivost stakala, povećava područje tvorbe stakla i povišuje vrijednost indeksa loma. La_2O_3 i TiO_2 uglavnom doprinose poboljšanju hidrolitičke postojanosti i postojanosti na lužine, pri čemu je Li_2O_3 djelotvorniji od TiO_2 . Suviše visok sadržaj La_2O_3 i TiO_2 smanjuju postojanost na kiseline i dovode do kristalizacije.

Stoga je poželjno, da je suma La_2O_3 , TiO_2 i $\text{ZrO}_2 > 8,4$. Naročito je poželjno, da je navedena suma > 10 .

Staklo može ponekad sadržavati do 2 mas. %, poželjno do 1 mas. %, Fe_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 , pri čemu suma ove tri komponente ne treba iznositi više od 2 mas. %, poželjno ne više od 1 mas. %. Kod ovih spojeva se radi o uobičajenim nečistoćama u prirodno raspoloživim sirovinama sastavnih dijelova stakla. Naročito su od značaja po cijeni povoljne sirovine kod primjene stakla prema izumu za izradu vlakana za pojačanje betona i kao substrat u fotovoltaičnoj tehnici. Kod primjene stakala za optičke svrhe, jasno je, da su znatno viši zahtjevi za čistoću stakla, a time i za čistoću sirovina. Ovome podliježe i navedena suma, a naročito za sadržaj Fe_2O_3 koji je ponekad poželjno ispod 0,005 mas. %.

Staklo može sadržavati radi bistrjenja uobičajeno sredstvo za bistrjenje u uobičajenim količinama, dakle kao na primjer arsenov oksid, antimonov oksid, klorid ili također fluorid, npr. ponekad Ca-halogenid ili Ba-halogenid, ili kao poželjno SnO_2 .

Unutar područja sastava u glavnom patentnom zahtjevu su dva poželjna područja sastava (u mas. % na bazi oksida).

To je za jednoga:

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.

Stakla ovih područja sastava su postojana na visoku temperaturu. Ona pokazuju temperature transformacije od najmanje 670°C .

Daljnje poželjno područje sastava je sljedeće:

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.

U ovom području sastava nalaze se stakla s termičkim koeficijentom rastezanja $\alpha_{20/300}$ između $4,5$ i $6,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$.

Primjeri:

Iz uobičajenih sirovina bilo je rastaljeno šesnaest primjera stakala prema izumu u Pt/Rh-posudama i izliveno u blokove. Osim toga bila su izvučena vlakna postupkom ponavljano izvlačenja.

- 5 U tablici 1 su navedeni sastavi (u mas. % na bazi oksida) izrađenih primjera (A1 - A16) i jedan primjer za usporedbu V1, bogat alkalijem. U ukupnom sastavu od 100,0 % kod A1 - A15 u tablici 1, udio koji još nedostaje je sredstvo za bistenje SnO_2 , koje nije navedeno. A16 je bio bistren s dodanim NaCl, koji se nalazi u gotovom staklu s $\leq 0,1$ mas. %.
- 10 U tablici 2 su navedena bitna svojstva stakala. To su termički koeficijent rastezanja $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/\text{K}$], temperatura transformacije T_g [$^{\circ}\text{C}$], temperatura obrade V_A [$^{\circ}\text{C}$], gustoća ρ [g/cm^3], modul elastičnosti E [GPa], temperatura, kod koje staklo ima specifični električni volumni otpor od 10^8 cm , T_{K100} [$^{\circ}\text{C}$], kao i hidrolitska postojanost H prema DIN/ISO 719 [$\mu\text{g Na}_2\text{O}/\text{g}$], postojanost na kiseline S prema DIN 12116 [mg/dm^2] i postojanost na lužine L prema ISO 675 (= DIN 52322) [mg/dm^2]. Za pojedine primjere su osim toga navedeni optički podaci vrijednosti indeksa loma n_d , Abbeov broj v_d i anomalija djelomične disperzije u plavom području spektra $\Delta P_{g,F}$.

Tablica 1

- 15 Primjeri izrade (A) i primjer za usporedbu (V1)
Sastavi (u mas. % na bazi oksida)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
SiO₂	69,5	70,0	54,8	56,8	54,9	64,8	60,0	57,5
Al₂O₃	1,0	1,0	1,0	6,0	1,0	2,0	1,0	1,0
ZrO₂	17,0	17,0	17,9	18,0	17,9	17,0	17,9	17,3
B₂O₃	--	--	--	--	--	--	--	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	--	--	--	--	--	--	--	--
Na₂O₃	7,2	3,7	7,8	2,8	7,7	2,0	7,8	7,7
K₂O	--	--	--	5,0	--	3,0	--	--
La₂O₃	--	--	--	--	--	--	--	--
TiO₂	--	--	4,0	--	4,0	--	--	--

	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	V1
SiO₂	64,7	55,6	69,9	54,8	69,9	67,6	65,5	67,0	62,0
Al₂O₃	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	2,0	0,8
ZrO₂	17,0	15,1	10,0	10,0	11,9	17,0	17,0	8,5	16,7
B₂O₃	--	--	--	--	--	--	--	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	--	--	--	--	--	--
Na₂O	2,0	6,8	3,5	3,0	3,0	7,2	7,2	2,0	14,8
K₂O	3,0	1,0	0,5	--	--	--	--	--	--
La₂O₃	--	3,2	0,6	5,0	--	--	--	--	--
TiO₂	--	0,1	--	4,0	--	--	--	--	0,1

Tablica 2

Svojstva stakala A (primjeri izrade) i V1 (primjer za usporedbu) (sastave vidi u tablici 1)

	A1	A2	A3	A4
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	5,10	4,13	6,30	5,90
T _g [°C]	747	802	730	810
V _A [°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} [°C]	nije utvrđen	nije utvrđen	205	279
H [$\mu\text{gNa}_2\text{O/g}$]	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	nije utvrđen	nije utvrđen
$\Delta P_{g,F}$	-0,0117	-0,0075	nije utvrđen	-0,0059

5

	A5	A6	A7	A8
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	6,51	4,60	6,43	6,29
T _g [°C]	695	821	725	672
V _A [°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} [°C]	238	300	213	371
H [$\mu\text{gNa}_2\text{O/g}$]	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	nije utvrđen	1,56136	1,5860	1,58415
v _d	nije utvrđen	55,28	nije utvrđen	53,19
$\Delta P_{g,F}$	nije utvrđen	nije utvrđen	nije utvrđen	-0,0070

	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 [$\mu\text{gNa}_2\text{O/g}$]	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	nije utvrđen	1,54758	1,617	1,54953
v _d	nije utvrđen	nije utvrđen	57,00	49,07	65,51
$\Delta P_{g,F}$	nije utvrđen	nije utvrđen	-0,0050	-0,003	nije utvrđen

Nastavak tablice 2

	A14	A15	A16	V1
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	5,30	5,36	5,27	7,50
T_g [$^{\circ}C$]	738	784	650	546
V_A [$^{\circ}C$]	nije utvrđen	nije utvrđen	1239	1183
ρ [g/cm^3]	nije utvrđen	nije utvrđen	2,633	2,700
E [GPa]	nije utvrđen	83	nije utvrđen	83
T_{K100} [$^{\circ}C$]	nije utvrđen	nije utvrđen	294	nije utvrđen
H [$\mu g Na_2O/g$]	16	16	69	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	nije utvrđen	nije utvrđen	nije utvrđen
v_d	54,25	nije utvrđen	nije utvrđen	nije utvrđen
$\Delta P_{g,F}$	-0,0071	nije utvrđen	nije utvrđen	nije utvrđen

Za staklo A2 bila je osim toga određena tvrdoća po Knoopu prema DIN 52333. Ona iznosi 630 HK.

5

Stakla prema izumu pokazuju vrlo dobru kemijsku postojanost:

Kod određivanja hidrolitske postojanosti H prema DIN/ISO 719, kod kojeg je bazni ekvivalent potrošnje kiseline naveden kao $\mu g Na_2O/g$ staklenog pijeska, vrijednost 31 označava pripadnost stakla hidrolitskoj klasi 1 ("kemijski visokootporno staklo"). Ovo je ispunjeno za stakla prema izumu.

10

Kod određivanja postojanosti na kiselinu S prema DIN 12116, gubitak mase do $0,7 mg/dm^2$ označava pripadnost kiselinjskoj klasi 1 ("postojano na kiselinu"), iznad $0,7$ do $1,5 mg/dm^2$ kiselinjskoj klasi 2 ("slabo topivo u kiselini") i iznad $1,5$ do $15 mg/dm^2$ kiselinjskoj klasi 3 ("umjereno topivo u kiselini"). Stakla prema izumu pripadaju kiselinjskoj klasi 3 i bolje.

15

Kod određivanja postojanosti na lužine prema ISO 675 (=DIN 52322) gubitak mase do $75 mg/dm^2$ označava pripadnost klasi 1 za lužine ("slabo topivo u lužini"), što je ispunjeno za stakla prema izumu.

20

Stakla su vrlo prikladna za staklene posude, naročito za kemijski agresivne supstance, posebno za tekućine.

Primjer za usporedbu V1 ne ispunjava zahtjeve za visoku hidrolitsku postojanost ni za visoku temperaturu transformacije. Nasuprot tome stakla prema izumu posjeduju visoku temperaturu transformacije T_g od najmanje $650^{\circ}C$. Na taj način su ona prikladna za primjenu kod koje je potrebna termički visoka opteretivost stakala, na primjer također i kao kod komponenata za dijelove opterećene visokom temperaturom u sustavima za ispušne plinove s katalizatorima. Zbog njihove male kompaktnosti povezane s visokom temperaturom transformacije, stakla su također dobro prikladna za primjenu kao substratna stakla u tehnici displeja.

25

Stakla prema izumu posjeduju koeficijent termičkog rastezanja $\alpha_{20/300}$ između $4,1 \times 10^{-6}$ i $7,4 \times 10^{-6}/K$ i na taj način se mogu taliti zajedno s volframom i molibdenom i prikladna su kao staklo za taljenje s tim metalima, odnosno s njihovim odgovarajućim legurama.

30

Stakla s termičkim koeficijentom rastezanja $\alpha_{20/300}$ između $4,5 \times 10^{-6}/K$ i $5,2 \times 10^{-6}/K$ su prilagođena za uvjete koji vladaju u CIS-tehnologiji, kao nanošenje Mo-sloja, dok su stakla s termičkim koeficijentom rastezanja $\alpha_{20/300}$ između $5,0$ i $6,0 \times 10^{-6}/K$ prilagođena uvjetima za CdTe. Time su ova termički visoko opteretiva stakla naročito prikladna kao supstrati u fotovoltaičnoj tehnologiji, naročito u njenim tehnologijama tankih slojeva.

35

Stakla prema izumu su postupkom izmjene iona kemijski prednapregnuta, zbog čega su ona vrlo prikladna za primjene kod kojih je važna povišena čvrstoća loma, npr. kao supstrati za medije za pohranjivanje u elektroničkoj obradi podataka.

40

Stakla prema izumu dopuštaju da se dobro prerade u staklena vlakna. Zbog vrlo dobre kemijske postojanosti stakala, koja pokazuju povišenu dugotrajnu postojanost, ova staklena vlakna su odlično prikladna za pojačanje betonskih građevnih dijelova. Moguća je primjena ovih vlakana ne samo kao kratkih vlakana, nego i kao beskonačnih vlakana (izrada smjesa betona sa staklenim vlaknima).

45

Stakla pokazuju svojstva za moguću dalju preradu, npr. za preradu u blokove, ploče, šipke, cijevi i vlakana; ovisno o vrsti primjene ona se mogu ugrađivati u ovim oblicima.

Optički podaci za stakla, naime vrijednost indeksa loma n_d između 1,53 i 1,63, Abbeov broj između 47 i 66 i naročito negativno odstupanje djelomične disperzije od pravca normale (= negativna anomalna djelomična disperzija) u plavom području spektra $\Delta P_{g,F}$ do -0,0130, čine stakla zanimljivim za optičke primjene, npr. kao stakla za korekciju kromatskih grešaka slike.

Stakla predstavljaju takozvana kratka flintna stakla. Iznenadujuće je, da pored opisanih dobrih svojstava u pogledu termičkih, mehaničkih i kemijskih karakteristika, pokazuju i vrlo zanimljiva optička svojstva, naročito negativnu anomalnu djelomičnu disperziju u plavom području spektra ($\Delta P_{g,F}$). Ovdje je do sada bilo poznato samo da ovo svojstvo uzrokuju PbO , Nb_2O_5 i Ta_2O_5 u kombinaciji s relativno niskim Abbeovim brojem (stakla flintnog tipa $v_d < 55$). Kod stakala s visokim Abbeovim brojem (krunski tip $v_d > 55$) može ovo svojstvo biti uzrokovano također i oksidima zemnoalkalijskih metala MgO - BaO i elemenata rijetkih zemalja La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 itd., često u kombinaciji sa sredstvom za tvorbu stakla B_2O_3 .

Ovdje se nalaze prvi puta stakla s negativnim $\Delta P_{g,F}$ s niskim do srednjim Abbeovim brojevima, koja pokazuju relativno niske koncentracije oksida zemnoalkalijskih metala, B_2O_3 i eventualno La_2O_3 , kao oksida rijetkih zemalja, i koja su bez skupih komponenata Nb_2O_5 i Ta_2O_5 .

PATENTNI ZAHTJEVI

1. Staklo s visokim sadržajem cirkonijevog oksida, **naznačeno time**, što ima sljedeći sastav (u mas. % na bazi oksida):

SiO_2	54 - 72
Al_2O_3	0,5 - 7
ZrO_2	>8 - 20
B_2O_3	0 - <5
Na_2O	2 - <8
K_2O	0 - 5
s $Na_2O + K_2O$	2 - <8
CaO	3 - 11
MgO	0 - 10
SrO	0 - 8
BaO	0,3 - 10
s $CaO + MgO + SrO + BaO$	>5 - 24
La_2O_3	0 - 5
TiO_2	0 - 4

+ eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama.

2. Staklo prema patentnom zahtjevu 1, **naznačeno time**, što ima sljedeći sastav (u mas. % na bazi oksida):

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 $Na_2O + K_2O$	3 - <8
CaO	3 - 10
MgO	0 - 10
SrO	0 - 8
BaO	0,3 - 10
s $CaO + MgO + SrO + BaO$	>5 - <23
La_2O_3	0 - 5
TiO_2	0 - 4

+ eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama.

3. Staklo prema patentnom zahtjevu 1, **naznačeno time**, što ima sljedeći sastav (u mas. % na bazi oksida):

SiO_2	59 - 72
Al_2O_3	0,5 - 6
ZrO_2	>8 - 15

- | | | |
|----|--|--|
| | B ₂ O ₃ | 0 - 4 |
| | Na ₂ O | 2 - 4 |
| | K ₂ O | 1 - 2 |
| | s Na ₂ O + K ₂ O | 3 - <6 |
| 5 | CaO | 3 - 10 |
| | MgO | 0 - 10 |
| | SrO | 0 - 8 |
| | BaO | 0,3 - 10 |
| | s CaO + MgO + SrO + BaO | >5 - <23 |
| 10 | La ₂ O ₃ | 0 - 5 |
| | TiO ₂ | 0 - 4 |
| | + eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama. | |
| 4. | Staklo s visokim sadržajem cirkonijevog oksida, naznačeno time , što ima sljedeći sastav (u mas. % na bazi oksida): | |
| 15 | SiO ₂ | 54 - 72 |
| | Al ₂ O ₃ | 0,5 - 7 |
| | ZrO ₂ | >8 - 20 |
| | B ₂ O ₃ | 0 - <5 |
| | Na ₂ O | 2 - <8 |
| 20 | K ₂ O | 0 - 5 |
| | s Na ₂ O + K ₂ O | 2 - <8 |
| | CaO | 3 - 11 |
| | MgO | 0 - 10 |
| | SrO | 0 - 8 |
| 25 | BaO | 0 - 10 |
| | s CaO + MgO + SrO + BaO | >5 - 24 |
| | La ₂ O ₃ | 0,6 - 5 |
| | TiO ₂ | 0 - 4 |
| | + eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama. | |
| 30 | 5. | Staklo prema najmanje jednom od patentnih zahtjeva 1 do 4, naznačeno time , što je odnos masa ZrO ₂ / Al ₂ O ₃ >2. |
| | 6. | Staklo prema najmanje jednom od patentnih zahtjeva 1 do 5, naznačeno time , što je suma ZrO ₂ , La ₂ O ₃ i TiO ₂ > 8,4, naročito > 10. |
| | 7. | Staklo prema najmanje jednom od patentnih zahtjeva 1 do 6, naznačeno time , što ima hidrolitsku postojanost H hidrolitske klase 1, postojanost na kiseline S klase za kiseline 3 ili bolje, postojanost na lužine L klase za lužine 1, |
| 35 | | temperaturu transformacije T _g od najmanje 650°C, termički koeficijent rastezanja $\alpha_{20/300}$ između 4,1 x 10 ⁻⁶ /K i 7,4 x 10 ⁻⁶ /K, vrijednost indeksa loma između 1,53 i 1,63, Abbeov broj v _d između 48 i 58 i negativno odstupanje djelomične disperzije od normalnog pravca u plavom području spektra Δ _{g,F} do -0,0130. |
| | 8. | Stakleno vlakno, naznačeno time , što se sastoji od stakla prema najmanje jednom od patentnih zahtjeva 1 do 7. |
| | 9. | Primjena staklenog vlakna prema patentnom zahtjevu 8, naznačena time , što se ono primjenjuje za pojačavanje betona. |
| 40 | 10. | Primjena stakla prema najmanje jednom od patentnih zahtjeva 1 do 7, naznačena time , što se staklo primjenjuje kao substratno staklo u tehnici displeja. |
| | 11. | Primjena stakla sljedećeg sastava (u mas. % na bazi oksida): |
| 45 | SiO ₂ | 54 - 72 |
| | Al ₂ O ₃ | 0,5 - 7 |
| | ZrO ₂ | 8 - 20 |
| | B ₂ O ₃ | 0 - <5 |
| | Na ₂ O | 2 - <8 |
| | K ₂ O | 0 - 5 |
| 50 | s Na ₂ O + K ₂ O | 2 - <8 |
| | CaO | 3 - 11 |
| | MgO | 0 - 10 |
| | SrO | 0 - 8 |
| | BaO | 0 - 10 |
| 55 | s CaO + MgO + SrO + BaO | >5 - 24 |
| | La ₂ O ₃ | 0 - 5 |
| | TiO ₂ | 0 - 4 |
| | + eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama, naznačena time , što se primjenjuje za volframske ili molibdenske taline. | |
| 60 | 12. | Primjena stakla sljedećeg sastava (u mas. % na bazi oksida): |

	SiO ₂	54 - 72
	Al ₂ O ₃	0,5 - 7
	ZrO ₂	8 - 20
	B ₂ O ₃	0 - <5
5	Na ₂ O	2 - <8
	K ₂ O	0 - 5
	s Na ₂ O + K ₂ O	2 - <8
	CaO	3 - 11
	MgO	0 - 10
10	SrO	0 - 8
	BaO	0 - 10
	s CaO + MgO + SrO + BaO	>5 - 24
	La ₂ O ₃	0 - 5
	TiO ₂	0 - 4
15	+ eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama, naznačena time , što se primjenjuje za optičke namjene.	
13.	Primjena stakla sljedećeg sastava (u mas. % na bazi oksida):	
	SiO ₂	54 - 72
	Al ₂ O ₃	0,5 - 7
20	ZrO ₂	8 - 20
	B ₂ O ₃	0 - <5
	Na ₂ O	2 - <8
	K ₂ O	0 - 5
	s Na ₂ O + K ₂ O	2 - <8
25	CaO	3 - 11
	MgO	0 - 10
	SrO	0 - 8
	BaO	0 - 10
	s CaO + MgO + SrO + BaO	>5 - 24
30	La ₂ O ₃	0 - 5
	TiO ₂	0 - 4
	+ eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama, naznačena time , što se primjenjuje kao staklo posuda za kemijski agresivne tekućine.	
14.	Primjena stakla sljedećeg sastava (u mas. % na bazi oksida):	
35	SiO ₂	54 - 72
	Al ₂ O ₃	0,5 - 7
	ZrO ₂	8 - 20
	B ₂ O ₃	0 - <5
	Na ₂ O	2 - <8
40	K ₂ O	0 - 5
	s Na ₂ O + K ₂ O	2 - <8
	CaO	3 - 11
	MgO	0 - 10
	SrO	0 - 8
45	BaO	0 - 10
	s CaO + MgO + SrO + BaO	>5 - 24
	La ₂ O ₃	0 - 5
	TiO ₂	0 - 4
50	+ eventualno uobičajeno sredstvo za bistrenje u uobičajenim količinama, naznačena time , s termičkim koeficijentom rastezanja $\alpha_{20/300}$ između 4,5 i 6,0 x 10 ⁻⁶ /K kao supstratno staklo u fotovoltaičnoj tehnici.	

SAŽETAK

- 55 Izum se odnosi na staklo s visokim sadržajem cirkonijevog oksida sa sljedećim sastavom (u masenim % na bazi oksida): SiO₂ 54-72; Al₂O₃ 0,5-7; ZrO₂ 8-20; B₂O₃ 0-<5; Na₂O 3-<8; K₂O 0-5; s Na₂O+K₂O 2-<8; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-10; s CaO+MgO+SrO+BaO >5-24; La₂O₃ 0-5; TiO₂ 0-4. Staklo pokazuje visok stupanj kemijske stabilnosti.