



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 79594

(13) C2

(51) МПК (2006)

C03C 1/00

C03C 3/076

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ БОРОСИЛІКАТНИХ СТЕКОЛ

(21) 20031211371
(22) 07.06.2002
(24) 10.07.2007
(86) PCT/EP02/06235, 07.06.2002
(31) 01114173.6
(32) 12.06.2001
(33) EP
(46) 10.07.2007, Бюл. №10, 2007р.
(72) Науманн Карін, DE, Отт Франц, DE, Касс Крістоф, DE
(73) ШОТТ АГ, DE
(56) US 1995952 A, 26.03.1935
JP 10025132 A, 27.01.1998
JP 10324526 A, 08.12.1998
EP 0297255 A, 04.01.1989
(57) 1. Спосіб виготовлення боросилікатних стекол гідролітичного класу 1, згідно з яким готують шихту з додаванням щонайменше одного просвітлювального агента, завантажують шихту у піч, варять скло і здійснюють наступне гаряче формоутворення розплавленої скломаси, який **відрізняється** тим, що до шихти додають від 0,01 до 0,8мас. % сульфату або сульфатів у перерахунку на SO₃.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що до шихти додають від 0,05 до 0,6мас. % сульфату або сульфатів у перерахунку на SO₃.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що до шихти додатково додають від 0,005 до 1,0мас. % F⁻.
4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що до шихти додатково додають від 0,01 до 0,6мас. % F⁻.
5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що до шихти додатково додають від 0,015 до 0,6мас. % Cl⁻.
6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло з такими діапазонами складових в перерахунку на оксиди, мас. %:

SiO ₂	65-82
Al ₂ O ₃	2-8
B ₂ O ₃	5-13
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	0-7
ZrO ₂	0-2
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	3-10.

7. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло з такими діапазонами складових в перерахунку на оксиди, мас. %:

SiO ₂	70-75
Al ₂ O ₃	4,5-7
B ₂ O ₃	9,5-<11,5
MgO	0-2
CaO	0,5-2
SrO	0-3
BaO	0-1
ZnO	0-2
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	1-7
ZrO ₂	0-1
Li ₂ O	0-1
Na ₂ O	5-8
K ₂ O	0-3
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	5-9.

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло з такими діапазонами складових в перерахунку на оксиди, мас. %:

SiO ₂	72-75
Al ₂ O ₃	4,5-6,5
B ₂ O ₃	9,5-<11
CaO	0,5-2
BaO	0-1
Li ₂ O	0-1
Na ₂ O	6-8
K ₂ O	0-<1,5
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	5-8.

9. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло з такими діапазонами складових в перерахунку на оксиди, мас. %:

SiO ₂	75-82
Al ₂ O ₃	2-6
B ₂ O ₃	10-13
Na ₂ O	3-5
K ₂ O	0-1.

10. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло з такими діапазонами складових в перерахунку на оксиди, мас. %:

SiO ₂	70-75
B ₂ O ₃	7-10
Al ₂ O ₃	3-7
Li ₂ O	0-1
Na ₂ O	6-8
K ₂ O	0-3
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	6-10
MgO	0-1
CaO	0-2
BaO	0-4.

(13) C2

(11) 79594

(19) UA

11. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло з такими діапазонами складових в перерахунку на оксиди, мас. %:

SiO ₂	70-76
Al ₂ O ₃	2-7
B ₂ O ₃	5-13
MgO	0-1
CaO	0-3
BaO	0-4
ZnO	0-2
MgO+CaO+BaO+ZnO	0-7
ZrO ₂	0-2
Li ₂ O	0-1
Na ₂ O	1-8
K ₂ O	0-6
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	4-10.

12. Спосіб за п. 6, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло з такими діапазонами складових в перерахунку на оксиди, мас. %:

SiO ₂	72-75
Al ₂ O ₃	5-6
B ₂ O ₃	7-10

MgO	0-1
CaO	0,3-1
BaO	0-2,5
ZnO	0-3
MgO+CaO+BaO+ZnO	0,3-5
Li ₂ O	0-1
Na ₂ O	5,5-7,5
K ₂ O	0-<1,5
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	5,5-7,5.

13. Спосіб за щонайменше одним із пп. 1-12, який **відрізняється** тим, що варять боросилікатне скло, яке містить в перерахунку на оксиди, мас. %:

CeO ₂	0-1
Fe ₂ O ₃	0-5
MnO ₂	0-5
TiO ₂	0-5.

14. Спосіб за щонайменше одним із пп. 1-13, який **відрізняється** тим, що сульфат додають у формі однієї або кількох сполук, вибраних із групи CaSO₄, ZnSO₄, MgSO₄, Na₂SO₄, BaSO₄.

15. Спосіб за п. 14, який **відрізняється** тим, що сульфат додають у формі Na₂SO₄.

Винахід стосується способу виготовлення боросилікатних стекол з додаванням просвітлювальних засобів при приготуванні шихти. Винахід стосується способу виготовлення боросилікатних стекол з високою хімічною стійкістю, зокрема з гідролітичною стійкістю класу 1.

Способи виготовлення стекол включають стадії приготування шихти, закладання шихти до варильного басейну ванної печі, варіння скла з наступним гарячим формоутворенням. Під терміном "варіння" тут маються на увазі також стадії, виконані після власне розплавлення - просвітлення, гомогенізація і підготовка до подальшої обробки.

Під просвітленням скломаси розуміють видалення газових бульбашок. Для якомога більш повного видалення газових бульбашок необхідні ретельне перемішування і дегазація розплавленої шихти. Поведінка газових бульбашок у скломасі, а також їх видалення описані, наприклад, у книзі ["Дефекти виробництва скла", виданій Х. Ебсен-Марведелем і Р. Брюккнером, 3-є видання, 1980, видавництво Springer-Verlag, с. 195 і наступні ("Glastechnische Fabrikationsfehler", H. Jebesen-Marwedel, R. Bruckner, 3. Auflage, 1980, Springer-Verlag, Seite 195 ff.)].

Із методів просвітлення найчастіше використовують хімічні методи. Їх принцип полягає в тому, що до скломаси чи ще до шихти додають

- сполуки, які в розплаві розкладаються і вивільняють при цьому газ, або
- сполуки, леткі при більш високих температурах, або
- сполуки, які віддають газ у рівноважній реакції при більш високих температурах.

Внаслідок цього збільшується об'єм наявних бульбашок і зростає їх підйомна сила. До названих останніми сполук належать так звані оксидувально-відновні просвітлювальні засоби, наприклад,

оксид сурми, оксид миш'яку. При цьому, на практиці найчастіше застосовуваному, способі як оксидувально-відновні просвітлювальні засоби використовують полівалентні іони, які можуть виникати щонайменше у двох оксидувальних стадіях, які перебувають між собою у залежній від температури рівновазі, причому при високих температурах вивільняється газ, в основному кисень.

До другої групи сполук, які при високих температурах внаслідок тиску пари є леткими і завдяки цьому діють як просвітлювальні засоби, належать, наприклад, хлорид натрію і різні фториди. Вони об'єднані під назвою "випаровувані просвітлювальні засоби".

Оксидувально-відновне і випаровувальне просвітлення пов'язані з температурами, при яких внаслідок наявних термодинамічних умов відбуваються відповідні оксидувально-відновні чи випаровувальні (чи навіть сублімаційні) процеси. Для розплавів багатьох видів стекол, наприклад, кальцієво-натрієвих та інших порівняно легкоплавких стекол (наприклад, боратних, свинцевих стекол) цих можливостей достатньо.

Однак в разі стекол з температурами плавлення (температура при в'язкості близько 10²дПас) від 1550°C до 1700°C, що для достатнього просвітлення означає температуру понад 1600°C, внаслідок підвищеної в'язкості бульбашки погано видаляються із скломаси. Схильність бульбашок до збільшення в об'ємі значно менша, і вони піднімаються гірше, ніж при низькій в'язкості. Тому утворюються дрібні бульбашки ("мошка"), які навіть шляхом зниження продуктивності і підвищення температури видаляються важко або і зовсім не видаляються, що робить таке скло непридатним. Тому резорбційна дія хімічних оксидувально-відновних просвітлювальних засобів, наприклад, Sb₂O₃, тобто здатність при охолодженні вбирати

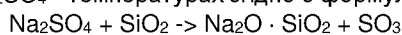
кисень чи інші гази із дрібних бульбашок і таким чином видаляти їх, для багатьох видів тугоплавких стекол недостатня.

Крім того, принципово в певних рамках наявні можливості підвищення температури з метою зменшення в'язкості, а також продовження тривалості варіння і просвітлення, є економічно не вигідними. Внаслідок надмірно високих температур скломаси зазнавав би додаткових навантажень вогнетривкий матеріал басейну ванної печі, що призвело б до виникнення дефектів скла і до скорочення терміну служби басейну. При продовженні тривалості варіння і просвітлення продуктивність варіння скла була б надто низькою.

Іншим недоліком багатьох оксидувально-відновних і випаровувальних просвітлювальних засобів є те, що вони шкідливі для довкілля або принципово екологічно не чисті. Сказане дійсно, наприклад, для оксиду миш'яку, а також для оксиду сурми. Альтернативні оксидувально-відновні просвітлювальні засоби, наприклад, оксид церію, є порівняно дорогими речовинами.

До названих тугоплавких стекол з температур плавлення близько 1600°C належать також боросилікатні стекла. Особливе значення для багатьох застосувань - огляду на їх незначну взаємодію з оточенням - мають так звані нейтральні стекла із групи боросилікатних стекол, тобто стекла з високою гідролітичною стійкістю, а саме зі стійкістю класу 1 (DIN ISO 179).

До першого виду хімічного просвітлення, тобто просвітлення з використанням сполук, що розкладаються і при цьому виділяють гази, належить сульфатне просвітлення. Воно відоме також для легкоплавких стекол, наприклад, для кальцієво-натрієвих стекол для пляшок і вікон, оскільки використовуваний зазвичай Na_2SO_4 (для масових видів стекол - також у формі глауберової солі $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) реагує із завжди наявним SiO_2 уже при низьких - як для досить стабільного самого по собі Na_2SO_4 - температурах згідно з формулою



SO_3 реагує далі до утворення SO_2 і $1/2 \text{O}_2$, які, власне, і є просвітлювальними реагентами.

Задачею просвітлювального засобу при хімічному просвітленні з використанням сульфату є видалення газів, що вивільняються під час процесу варіння. При цьому просвітлювальні засоби повинні однорідно фізично розчинятися у щойно розплавленій шихті, так званій "сирій" скломасі, при порівняно низьких температурах, а потім, при більш високих температурах, вивільняти газ у вигляді бульбашок. Утворення газових бульбашок значною мірою залежить від температури; температура впливає не лише на в'язкість скломаси, але й на фізичну розчинність газів у скломасі. З ростом температури просвітлювальної фази зменшується розчинність газів у скломасі і відбувається утворення бульбашок внаслідок перенасичення при високих температурах. Вивільнені із просвітлювального засобу гази у формі бульбашок збільшують об'єм маленьких бульбашок, утворених при розплавленні, і сприяють їх спливанню і, отже, видаленню із скломаси. Однак для цього необхідно, щоб у склі розчинилася достатня кількість просвіт-

лювального газу, щоб він міг бути видалений потім при температурі просвітлення.

Однак, розчинність, в даному разі розчинність SO_2 , залежить не лише від температури, але й від основності скла.

Кальцієво-натрієві стекла, як відомо, добре просвітлені з використанням сульфату, є стеклами з високим вмістом лужних і лужно-земельних елементів. Внаслідок високого вмісту лужних елементів ці стекла мають основний характер. Також завдяки високому вмісту лужних елементів в них добре розчиняється SO_2 .

З цього можна зробити висновок, що завдяки розчинності SO_2 дія SO_3 як просвітлювального засобу тим сильніша, чим вища основність (вміст лужного елемента) скла.

Основні стекла мають погану хімічну стійкість, зокрема погану гідролітичну і кислотну стійкість, оскільки лужні складові легко вимиваються із скла. Тому кальцієво-натрієві стекла мають гідролітичну стійкість лише класів ≥ 3 (DIN ISO 719) і кислотну стійкість класів ≥ 2 (DIN 12116).

Відоме використання стекол, просвітлених з використанням сульфату, для виготовлення основ плазмових індикаторних панелей. При цьому йдеться про силіконові стекла з високим вмістом лужних і лужно-земельних елементів і високим вмістом Al_2O_3 за відсутності або за низького вмісту борної кислоти, які мають високий коефіцієнт теплового розширення. Також ці стекла є порівняно легкоплавкими (температури плавлення $< 1600^\circ\text{C}$) і мають основний характер.

Із патентної літератури відомі також боровмісні, але, як видно із прикладів, збіднені на SiO_2 стекла для широкого діапазону застосувань, які можуть містити сульфат, але лише поряд з іншими просвітлювальними засобами. Так, в [патенті JP 10-25132 A] описані стекла, в яких поряд із SO_3 доданий хлорид, до 2 мас.% у перерахунку на Cl_2 , а в [патенті JP 10-32526] описані стекла, в яких для зменшення частки As_2O_3 додані компоненти із групи, що включає Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , SO_3 , а також із групи Cl, F.

В основу винаходу покладена задача розробки способу виготовлення боросилікатних стекол з високою гідролітичною стійкістю, за яким скломасу ефективно просвітлюють, тобто за яким отримують скло з високою якістю з точки зору наявності чи відсутності бульбашок, який забезпечує економічно прийнятне нетоксичне просвітлення скломаси, зокрема в разі високих температур плавлення.

Задача вирішена у способі згідно з п.1 формули винаходу.

Згідно зі способом виготовлення боросилікатних стекол гідролітичного класу 1, який включає стадії підготовки шихти, варіння скла і заключне гаряче формоутворення, причому термін "варіння" поряд з розплавленням сировини і битого скла охоплює також заключні стадії просвітлення і гомогенізації, до шихти додають щонайменше один просвітлювальний засіб, а саме від 0,01 мас.% до 0,8 мас.% сульфату(ів) в перерахунку на SO_3 . 0,05 мас.% SO_3 відповідають, наприклад, 0,15 мас.% BaSO_4 . 0,6 мас.% SO_3 відповідають, на-

приклад, 2,0мас.% BaSO₄. Доцільним є додавання сульфату(ів) в кількості від 0,05мас.% до 0,6мас.%.

Шляхом додавання сульфату ініціюють утворення і ріст газових бульбашок у скломасі. Уже при нижньому значенні вказаного діапазону кількості сульфату боросилікатні стекла зі вказаною високою гідролітичною стійкістю (гідролітичний клас 1) ефективно просвітлюються. Висока гідролітична стійкість пов'язана з низькою основністю, тобто ці високостійкі стекла мають кислотний характер.

На основі набутих досі знань про сульфатне просвітлення був непередбачуваним і неочікуваним висновок про те, що просвітлювальна дія в кислих і порівняно тугоплавких боросилікатних стеклах є достатньо доброю. Це є тим більш вражаючим, що розчинність SO₂ у кислих боросилікатних стеклах дуже низька. Так, масова частка SO₃ в боросилікатних стеклах становить максимум близько 0,01% , тоді як в кальцієво-натрієвих стеклах - до 0,5%. Просвітлювальна дія проявляється навіть без додавання відновлювального засобу. Як сировина можуть бути додані навіть нітрати і полівалентні сполуки в окисованій формі, наприклад, Fe₂O₃, без погіршення якості скла.

Сульфат може бути доданий у формі одного чи кількох сульфатів, наприклад, MgSO₄, CaSO₄, BaSO₄, ZnSO₄, Na₂SO₄, або сульфатів інших лужних і/або лужноземельних елементів, причому перевагу має Na₂SO₄, один або з BaSO₄. При цьому використовуваний сульфат має бути вибраний таким чином, щоб вивільнення SO₂ і O₂ було узгоджене з в'язкістю скломаси або з температурою просвітлення скла. Тобто до моменту просвітлення в скломасі ще має міститися нерозкладений сульфат, який потім -без додаткового відновлювального засобу - розкладається до SO₂ і O₂ і сприяє дегазації скла. При завчасному вивільненні достатнє просвітлення не відбувається і у склі залишаються бульбашки. Фахівець знає, яким чином слід вибрати відповідні параметри варильного басейну і режими варіння.

Висока кислотостійкість також пов'язана з низькою основністю. Так, аналогічно до застосування способу до стекел з високою гідролітичною стійкістю, неочікувано і вигідно виявилось, що спосіб може бути застосований також щодо боросилікатних стекел з високою кислотостійкістю, тобто щодо стекел класів 1 чи 2. Також і в разі таких стекел або в разі стекел з приналежністю як до гідролітичного класу 1, так і до кислотних класів 1 чи 2, спосіб забезпечує дуже добре просвітлення.

Згідно з відповідним винаходів способом поряд із суттєвим для винаходу сульфатом можуть бути додані також фторид і хлорид, які служать як випаровувальні просвітлювальні засоби. Так, виготовлені відповідно до винаходу стекла можуть містити до 0,5мас.% фтору, щонайменше 0,0025мас.%, переважно від 0,005 до 0,4мас.% фтору. Зважаючи на високу леткість фторидів, такий вміст фтору означає домішування фторидів до шихти у кількості від 0,005 до 1,0мас.%, переважно від 0,01 до 0,6мас.%, наприклад, у формі CaF₂.

Стекла можуть містити також до 0,3мас.% СГ. Зважаючи на високу леткість хлоридів, це означає

домішування до шихти до 0,6мас.% СГ, наприклад, у формі NaCl. При вищому вмісті при подальшій обробці скла можуть проявлятися випаровування, які у вигляді перешкодного білого нальоту осідають на поверхні (так звані "лампові кільця"). Доцільно додавати до стекел щонайменше 0,015мас.% СГ. Навіть стекла, до яких не додавали хлорид, при використанні звичайних сировинних матеріалів можуть містити до 100 мільйонних часток СГ як забруднення. При використанні особливо чистих сировинних матеріалів цей вміст може бути зменшений до <100 мільйонних часток.

Крім того, стекла, виготовлені відповідним винаходів способом, можуть містити такі полівалентні сполуки: до 5мас.%, переважно до 2мас.% Fe₂O₃, до 1мас.% CeO₂, до 5мас.% MnO₂ і до 5мас.% TiO₂.

Відповідний винаходів спосіб призначений для виготовлення боросилікатних стекел. Під ними слід розуміти стекла із вмістом B₂O₃ щонайменше 5мас.%.

Спосіб призначений зокрема для виготовлення порівняно тугоплавких стекел, в яких масова частка SiO₂ становить щонайменше 65% , переважно 70% , особливо переважно понад 70% .

Спосіб застосовують при виготовленні боросилікатних стекел з високою гідролітичною стійкістю, і переважно також з високою кислотною стійкістю, конкретно -гідролітичного класу 1 (DIN ISO 719) і переважно кислотної стійкості класу 1 або 2 (DIN 12116).

Тому із застосуванням цього способу варять стекла з такими діапазонами складових (вмас.% в перерахунку на оксиди):

SiO₂ 65 - 82, Al₂O₃ 2 - 8, B₂O₃ 5-13, MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO 0 - 7, ZrO₂ 0 - 2, Li₂O+Na₂O+K₂O 3 - 10.

Стекла можуть містити також вказані вище масові частки F і/або Cl.

Спосіб служить переважно для виготовлення стекел з такими діапазонами складових (вмас.% в перерахунку на оксиди):

SiO₂ 70 - 75, Al₂O₃ 4,5 - 7, B₂O₃ 9,5 - <11,5, MgO 0 - 2, CaO 0,5 - 2, SrO 0 - 3, BaO 0 -1, ZnO 0 - 2, MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO 1 - 7, ZrO₂ 0 -1, Li₂O 0 -1, Na₂O 5 - 8, K₂O 0 - 3, з Li₂O+Na₂O+K₂O 5 - 9

Спосіб служить особливо переважно для виготовлення стекел з такими діапазонами складових (в мас.% в перерахунку на оксиди):

SiO₂ 72 - 75, Al₂O₃ 4,5 - 6,5, B₂O₃ 9,5 - <11, CaO 0,5 - 2, BaO 0-1, Li₂O 0 -1, Na₂O 6 - 8, K₂O 0 - <1,5, з Li₂O + Na₂O + K₂O 5 - 8.

Стекла виготовляють переважно з додаванням F.

Спосіб служить зокрема для виготовлення стекел з такими діапазонами складових (вмас.% в перерахунку на оксиди):

SiO 75 - 82, Al₂O₃ 2 - 6, B₂O₃ 10-13, Na₂O 3 - 5, K₂O 0 - 1.

Стекла виготовляють переважно з додаванням Cl⁺.

Спосіб служить зокрема для виготовлення стекел з такими діапазонами складових (вмас.% в перерахунку на оксиди):

SiO₂ 70 - 75, B₂O₃ 7 - 10, Al₂O₃ 3 - 7, Li₂O 0-1, Na₂O 6 - 8, K₂O 0 - 3, Li₂O + Na₂O + K₂O 6 - 10, MgO 0 -1 CaO 0 - 2, BaO 0 - 4.

Спосіб служить зокрема для виготовлення стекол з такими діапазонами складових (вмас.% в перерахунку на оксиди):

SiO₂ 70 - 76, B₂O₃ 5 - 13, Al₂O₃ 2 - 7, MgO 0-1, CaO 0 - 3, BaO 0 - 4, ZnO 0 - 2, MgO + CaO + BaO + ZnO 0 - 7, ZrO₂ 0 - 2 Li₂O 0-1, Na₂O 1 - 8, K₂O 0 - 6, Li₂O + Na₂O + K₂O 4 - 10.

Стекла виготовляють переважно з додаванням Cl⁻ і F⁻.

Спосіб служить зокрема для виготовлення стекол з такими діапазонами складових (вмас.% в перерахунку на оксиди):

SiO₂ 72 - 75, Al₂O₃ 5 - 6, B₂O₃ 7 - 10, Li₂O 0 - 1, MgO 0 - 1, CaO 0,3 - 1, BaO 0 - 2,5, ZnO 0 - 3, MgO + CaO + BaO + ZnO 0,3 - 5, Li₂O 0-1, Na₂O 5,5-7,5, K₂O <1,5.

Відповідний винаходові спосіб виготовлення боросилікатних стекол з високою хімічною стійкістю служить, таким чином, переважно для виготовлення нейтральних стекол, тобто стекол гідролітичного класу 1 для первинної фармацевтичної упаковки, наприклад, для ампул, флаконів, шприців, лабораторного посуду, лабораторного скляного хіміко-технологічного обладнання і трубопроводів, стекол для колб ламп, для біореакторів, для біомедичних застосувань, наприклад, для скляних пластинок для вирощування культур клітин, спеціальних скляних виробів у формі пластинок, трубок, стрижнів, посудин, волокон, гранул, порошоків, для застосування в хімії, лабораторній техніці, електротехніці, електроніці, наприклад, для перехідників, а також у побутовій техніці.

Під згадану вище стадію способу "гаряче формоутворення" підпадають найрізноманітніші звичайні методи гарячого формоутворення, такі як витягування з отриманням трубок чи смуг, або полірування чи вальцювання, лиття, дуття, пресування, використовувани зазвичай в залежності від цілі застосування виготовлених стекол, плоских чи фігурних виробів. І на цій стадії способу фахівець - в залежності від специфікації - легко може вибрати підходящий склад скла і відповідні параметри стадії гарячого формоутворення.

Суттєва з точки зору винаходу стадія відповідного винаходові способу - додавання вказаної кількості сульфату - зумовлює дуже ефективне просвітлення, що проявляється у відмінній якості скла, тобто у відсутності бульбашок великого розміру і малого розміру ("мошки"), а також у тому, що у готовому склі звичайним аналітичним методом підтверджується низький вміст сірки, тобто що вміст SO₃ становить <0,01% , тобто сульфат повністю або майже повністю перетворився у SO₂ + O₂ і у вигляді бульбашок покинув скломасу. При цьому відбувається дуже ефективна дегазація скла.

Таким чином, відповідний винаходові спосіб забезпечує ефективне і прийнятне за витратами просвітлення особливо скломас, які при звичайних температурах просвітлення мають високу в'язкість і тому погано просвітлюються, а тепер при високій

продуктивності виробництва можуть бути просвітлені до стекол з високою якістю.

Стекла, просвітлені з використанням сульфату, завдяки використанню нетоксичного просвітлювального засобу є екологічно чистими і не мають обмежень щодо зберігання на звалищах.

Перевагою відповідного винаходові способу є також те, що як просвітлювальний засіб не використовують великі кількості хлориду. Завдяки цьому при подальшій обробці скла може бути уникнений викликуваний хлоридом наліт, який виникає, наприклад, в разі просвітлених хлоридом стекол для фармацевтичних застосувань у вигляді так званих "лампових кілець".

При здійсненні способу відмовляються від хлориду як просвітлювального засобу, тому скла, виготовлені відповідно до винаходу, містять хлорид в кількості звичайного забруднення.

Відповідний винаходові спосіб виготовлення боросилікатних стекол на відміну від виготовлення кальцієво-натрієвих стекол з сульфатним просвітленням здійснюють без домішування відновлювальних засобів і тому обходяться порівняно невеликими кількостями сульфату.

Нижче винахід докладніше пояснюється з використанням прикладів виконання. Як порівняльний приклад у варильному басейні ванної печі при температурі 1620°C було зварене скло з таким основним складом (в мас.% в перерахунку на оксиди): SiO₂ 74,0; B₂O₃ 10,6; Al₂O₃ 5,7; Na₂O 8,0; CaO 1,3, і просвітлене домішуванням 0,8мас.% хлориду у формі NaCl.

Шихту завантажувальною машиною безперервно подавали до варильного басейну ванної печі, причому її кількість регулювали за рівнем скла у басейні. Розплавляння, просвітлення і студку скломаси здійснювали звичайним чином. У виробітковому басейні або у розподільнику, а також у наступному живильному лотку здійснювали термічну і хімічну (шляхом перемішування) гомогенізацію скла.

Ці стадії способу при описі винаходу об'єднані під терміном "варіння". Скломасу через живильний лоток подавали до складової трубки Даннера (Danner) і витягували у вигляді труби. Хоча у склі і мало бульбашок, при випаровуванні під час подальшої обробки скла з отриманням ампул чи флаконів виникає перешкодний білий наліт, так звані "лампові кільця". Кількість бульбашок не може бути зменшена навіть шляхом зниження продуктивності на 20%.

Як приклад 1 виконання було виготовлене скло такого ж складу, що й у порівняльному прикладі, але замість 0,8мас.% Cl додавали 0,46мас.% Na₂SO₄, що відповідає 0,26мас.% SO₃. В решті були використані такі ж сировинні матеріали і варіння здійснювали при такій же продуктивності. Було отримане скло високої якості з такою ж низькою кількістю бульбашок, як і в порівняльному прикладі, але на відміну від порівняльного прикладу при подальшій обробці скла не з'являлися перешкодні "лампові кільця".

В іншій скломасі з сульфатним просвітленням продуктивність варіння і пропускна здатність могли бути підвищені порівняно з порівняльним прикла-

дом і прикладом 1 на 10% без погіршення якості з точки зору бульбашок.

Скло, виготовлене способом згідно з винаходом, є екологічно чистим, оскільки не містить токсичних просвітлювальних засобів. Відповідним винаходом способом отримують стекла дуже ви-

сокої якості, в яких не з'являється білий наліт при подальшій обробці. В отриманих цим способом стеклах сульфатним просвітленням досягають такої ж якості просвітлення, що й при просвітленні хлористим натрієм. До того ж, можливі вищі значення продуктивності і пропускну здатності.