

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999-996**
(22) Přihlášeno **19.03.1999**
(30) Právo přednosti: **20.03.1998 US 1998/44877**
(40) Zveřejněno: **15.12.1999**
(Věstník č. 12/1999)
(47) Uděleno **20.11.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **07.01.2009**
(Věstník č. 1/2009)

(11) Číslo dokumentu:

299 959

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.
C03C 3/087 (2006.01)
C03C 4/08 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ PV1994-1222; US 5656560

(73) Majitel patentu:
OWENS-BROCKWAY GLASS CONTAINER INC.,
Toledo, OH, US

(72) Puvodce:
Weiser Steven M., Perrysburg, OH, US
Fenstermacher James E., Maumee, OH, US
Hammel Joseph J., Pittsburgh, PA, US
Clark Robert N., Sylvania, OH, US

(74) Zástupce:
JUDr. Jarmila Traplová, Přístavní 24, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:
**Sodnovápenatokřemičitý sklářský kmen a
obalové sklo a láhev vyrobené z tohoto kmene**

(57) Anotace:
Sodnovápenatokřemičitý sklářský kmen pro obalové sklo
obsahuje následující složky v následujících hmotnostních
procentních množstvích:

SiO ₂	69 až 74,
Na ₂ O	11 až 15,
CaO	9 až 13,
MgO	0,005 až 3,0,
K ₂ O	0,005 až 1,0,
SO ₃	0,1 až 0,5,
Fe ₂ O ₃ + FeO	0,3 až 1,0,
MnO + MnO ₂	2,0 až 3,1,

CZ 299959 B6

Sodnovápenatokřemičitý sklářský kmen a obalové sklo a láhev vyrobené z tohoto kmene

Oblast techniky

5

Vynález se týká sklářského kmene pro obalové sklo absorbující ultrafialové záření a obsahující oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid sodný, oxid vápenatý, oxid hořečnatý, oxid draselný, oxid sírový a 0,3 až 1,0 hmotn. % $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ a 2 až 3,1 hmotn. % $\text{MnO} + \text{MnO}_2$, vztaženo na hmotnost sklářského kmene, jakož i obalového skla a láhvi vyrobených z tohoto kmene.

10

Dosavadní stav techniky

Je žádoucí poskytnout v podstatě čirý nebo mírně tónovaný sklářský kmen pro bezbarvé obalové sklo pro výrobu relativně čirého transparentního bílého obalového skla, které absorbuje ultrafialové záření do té míry, že chrání kapalinu nacházející se uvnitř skleněného obalu, kterou je například šampaňské nebo víno.

15

Pokud jde o sklářské kmeny dosavadního stavu techniky obsahující oxid železitý nebo určité množství oxidu manganatého, existují následující dokumenty popisující takové sklářské kmeny:

20

1. patent US 5 362 689 Central Glass Co.;

2. patent US 5 422 755, Corning (Morgan);

3. patent US 5 214 008, Guardian Industries;

4. patent US 4 859 637, Ferro (Roberts); a

25

5. Chemical Composition of Container Grassers—Sharp (tabulka 1), 1930.

Central Glass Co. patent US 5 362 689 popisuje kompozici sodnovápenatokřemičitého tabulového skla, která obsahuje oxid železitý (0,1–0,60) a 5 až 350 ppm oxidu manganatého. Oxid manganatý se používá ve stopových množstvích. Přísadami absorbujícímu ultrafialové záření jsou oxid ceričitý, oxid titaničitý a oxid sírový. Ve sloupci 5, v řádcích 55 až 66 je diskutován přídavek velmi malých množství oxidu manganatého a je zde uvedena výhrada proti použití větších množství oxidu manganatého.

30

Corning (Morgan) patent US 5 422 755 popisuje sodnodraselnokřemičitou kompozici skla pro výrobu očních čoček. Je zde uvedeno použití oxidu vanadičného (1,5 až 3,5 %) a oxidu manganatého (1 až 4 %). Vůbec zde není zmíněno použití oxidu železitého nebo oxidu vápenatého v popsané kompozici skla.

35

Guardian Industries patent US 5 214 008 popisuje sodnovápenatokřemičitou kompozici skla pro výrobu plochého skla. Například v řádcích 28 až 50 sloupce 2 je uvedeno použití oxidu ceričitého a dalších přísad absorbujících ultrafialové záření, jakými jsou oxid titaničitý, oxid molybdeničitý, oxid vanadičný a oxid železitý.

40

Ferro (Roberts) patent US 4 859 637 popisuje bezolovnatou kompozici skla obsahující látku absorbující ultrafialové záření zvolenou z množiny zahrnující oxid ceru, oxid manganu, oxid železa, oxid kobaltu, oxid mědi, oxid vanadu a oxid molybdenu. Tato kompozice se používá v kombinaci s keramickými pigmenty k vytvoření barevné sklářské kompozice.

45

Dotisk „Chemical Composition of Commercial Glasses“ (Sharp) ukazuje v tabulce 1 některé sodnovápenatokřemičité kompozice obsahující oxid železitý (0,54 až 0,9) a malá množství oxidu manganatého (0,61k až 0,97), která zřejmě pochází z nečistot.

50

Cílem vynálezu je poskytnout relativně transparentní čirý sklářský kmen pro obalové sklo, obsahující oxidy železa a oxidy manganu, které absorbují ultrafialové záření a tím chrání kapaliny nacházející se uvnitř skleněného obalu, kterými jsou například šampaňské a víno, před nežádoucí expozicí ultrafialovým světlem.

5

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je sodnovápenatokřemičitý sklářský kmen pro obalové sklo obsahující následující složky v následujících hmotnostech procentních množstvích:

	SiO ₂	69 až 74
	Na ₂ O	11 až 15
	CaO	9 až 13
15	MgO	0,005 až 3,0
	K ₂ O	0,005 až 1,0
	SO ₃	0,1 až 0,5
	Fe ₂ O ₃ + FeO	0,3 až 1,0
20	MnO + MnO ₂	2,0 až 3,1.

Výhodně je absorpce ultrafialového světla sklářského kmene v oblasti od 290 do 390 nm větší než absorpce ve stejné oblasti flintového sodnovápenatého skla. Výhodně sklářský kmen obsahuje alespoň 80 % železa v trojmocném stavu, vztažené na celkový obsah železa. Výhodně sklářský kmen obsahuje MnO + MnO₂ v množství 2,2 až 2,8 hmotn. %, výhodněji 2,4 až 2,6 hmotn. %. Výhodně je poměr FeO/Fe₂O₃ roven 0,3 až 0,1. Výhodně sklářský kmen obsahuje FeO + Fe₂O₃ v množství 0,6 hmotn. % a MnO + MnO₂ v množství 2 až 3 hmotn. %.

Předmětem vynálezu je rovněž obalové sklo vyrobené z uvedeného sklářského kmene.

30 Předmětem vynálezu je rovněž sodnovápenatokřemičitý sklářský kmen, který absorbuje UV-záření, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje následující složky v uvedených hmotnostních procentech:

	SiO ₂	69 až 74
35	Na ₂ O	11 až 15
	CaO	9 až 13
	MgO	0,5 až 2,0
	K ₂ O	0,1 až 0,5
	SO ₃	0,1 až 0,5
40	Fe ₂ O ₃ + FeO	0,4 až 0,8
	MnO + MnO ₂	2,0 až 3,0.

Předmětem vynálezu je rovněž skleněná láhev vyrobená z tohoto sklářského kmene.

45

Příklady provedení vynálezu

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení, přičemž tyto příklady mají pouze ilustrační charakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen definicí patentových nároků.

50

Příklad 1

- 5 Sklářský kmen pro bílé obalové sklo absorbující ultrafialové záření byl získán promísením surové vsázky přísad zahrnující křemen, bezvodou sodu, dusičnan sodný, uhličitán draselný, aluminu, síran sodný, oxidy železa a oxidy manganu a roztavením promísení vsázky za vzniku sklářského kmene pro obalové sklo (BDB-1) obsahujícího následující složky v přibližných hmotnostních procentních množstvích:

<u>Složka</u>	<u>Obsah (hmotn.%)</u>
Cl ₂	0,0043
Na ₂ O	13,4096
K ₂ O	0,3412
MgO	0,0053
CaO	11,0386
MnO + MnO ₂	2,0070
SrO	0,0020
BaO	0,0005
Al ₂ O ₃	1,6059
Fe ₂ O ₃ + FeO	0,4015
SiO ₂	70,8110
SO ₃	0,3714

10

Sklo bylo taveno při teplotě 1480 °C po dobu 6 a 1/4 hodiny v plynové peci s přebytkem vzduchu pod oxidační atmosférou. Sklo bylo potom zpracováno způsobem odpovídajícím zpracování sodnovápenatokřemičitých skel, přičemž rezultující sklo absorbuje ultrafialové záření.

- 15 Množství surovin použitá v příkladu 1 jsou uvedena dále:

<u>Surovina</u>	<u>Množství (g)</u>
Křemen	354,25
Bezvodá soda	112,81
Dusičnan sodný	3,54
Uhličitán vápenatý	96,14
Uhličitán draselný	2,50
Alumina	7,91
Síran vápenatý	3,04
Oxidy železa	1,97
Oxidy manganu	12,32

Příklad 2

Opakuje se postup podle příkladu 1, přičemž se získají další sklářské kmeny D-1, D-2, D-3, D-4, D-5 a D6 mající složení uvedená v následující tabulce 1.

5

Tabulka 1

Vyhodnocení obsahů oxidu železitého 0,4 %, 0,6 % a 0,8 % při úrovni obsahů oxidu manganátého 2,0 % a 3,0 %

10

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
SiO ₂	71,05	70,85	70,65	70,05	69,85	69,65
Na ₂ O	13,36	13,36	13,36	13,36	13,36	13,36
CaO	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00
K ₂ O	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Al ₂ O ₃	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60
SO ₂	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Fe ₂ O ₃	0,40	0,60	0,80	0,40	0,60	0,80
MnO	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
NaNO ₃	10	10	10	10	10	10
	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	písek	písek	písek	písek	písek	písek

Legenda:

- 1) kmen D-1 obsahuje 0,40 hmotn. % oxidu železitého a 2,0 % oxidu manganátého (molární poměr Mn/Fe = 5,64:1),
- 2) kmen D-2 obsahuje 0,60 hmotn. % oxidu železitého a 2,0 hmotn. % oxidu manganátého (molární poměr Mn/Fe = 3,71:1),
- 3) kmen D-3 obsahuje 0,80 hmotn. % oxidu železitého a 2,0 hmotn. % oxidu manganátého (molární poměr Mn/Fe = 2,82),
- 4) kmen D-4 obsahuje 0,40 hmotn. % oxidu železitého a 3,0 hmotn. % oxidu manganátého (molární poměr Mn/Fe = 8,46),
- 5) kmen D-5 obsahuje 0,60 hmotn. % 0,60 hmotn. % oxidu železitého a 3,0 % oxidu manganátého (molární poměr Mn/Fe = 5,57),
- 6) kmen D-6 obsahuje 0,80 hmotn. % 0,60 hmotn. % oxidu železitého a 3,0 % oxidu manganátého (molární poměr Mn/Fe = 4,32).

Sklářské kmeny z příkladu 1 (DBD-1) a příkladu 2 (D1 až D6) byly podrobeny testům, při kterých bylo zjištěno, že omezují průchod ultrafialového světla a navíc mají tavicí a tvarovací charakteristiky obdobné tavicím a tvarovacím charakteristikám komerčních sodnovápenatých skel.

30

Sklářské kmeny D1 až D6 (příklad 2) byly podrobeny následující absorpční UV-analýze:

Naměřené hodnoty dominantní vlnové délky, jasů a čistoty sklářských kmenů série D byly analyzovány za použití programu ANOVA s cílem stanovit každý platný účinek, procentní příspěvek a validitu testu. Následující tabulka shrnuje výsledky těchto testů:

Kmen	Dominantní vlnová délka	Jas (%)	Čistota (%)
D1	580,1	20,47	75,2
D2	565,9	16,6	70,8
D4	639,0	0,02	100,0
D6	572,7	11,45	85,9
Mimořádné kmeny:			
D2	569,8	24,73	67,5
D5	577,7	15,19	87,2

Následující tři tabulky ukazují výsledky analýzy ANOVA.

1. Dominantní vlnová délka:
uplatňující se složky: Mn 12 % Fe 28 %, chyba 60 % = marginální test (0-60 % = dobrý, 60-80 % marginální, vyšší než 80 % = špatný).
2. Jas:
uplatňující se složky: Mn 51 %, chyba 60 % = marginální test (0-60 % = dobrý, 60-80 % marginální, vyšší než 80 % = špatný).
3. Čistota:
uplatňující se složky: Mn 74 % Fe 12 %, chyba 14 % = dobrý test.

Analýza ANOVA – nezpracovaná data (D1-D6)

MNO	/N/	1	398,003	398,003	16,920	374,480	73,85
FE	/N/	1	85,562	85,563	3,637	62,040	12,23
ERR	/Y/	1	23,523	23,523			
e1	/N/	0	0,000				
e2	/N/	0	0,000				
(e)		1	23,523	23,523		70,568	13,92
Celkem		3	507,087	169,029			

Analýza ANOVA – nezpracovaná data (D1–D6)

Zdroj	Společná oblast paměti	Df	S	V	F	S'	rho%
MN	/N/	1	157,001	157,001	4,184	119,478	51,49F
E	/Y/	1	12,320	12,320			
ERR	/Y/	1	62,726	62,726			
e1	/N/	0	0,000				
e2	/N/	0	0,000				
(e)		2	75,046	37,523		112,570	48,51
Celkem		3	232,047	77,349			

5

Analýza ANOVA – nezpracovaná data (D1–D6)

Zdroj	Společná oblast paměti	Df	S	V	F	S'	rho%
MN	/N/	1	1079,123	1079,123		409,519	1186 1,590
FE	/N/	1	1620,060	1620,060		941,457	27,87 2,387
ERR	/Y/	1	678,603	678,603			
e1	/N/	0	0,000				
e2	/N/	0	0,000				
(e)		1	678,603	678,603		2035,810	60,27
Celkem		3	3377,787	1125,929			

- 10 Použitelným poměrem Mn/Fe je takový poměr, který minimalizuje barvu a maximalizuje absorpci ultrafialového záření. Tak například D-1 (Mn/Fe = 5,64) má světložluté nebo jantarové zbarvení. Malé množství kobaltu by mohlo mít za následek světlezelené zbarvení. D-2 poskytuje poněkud lepší ochranu proti ultrafialovému záření a má slabě žlutozelené zbarvení (Mn/Fe = 3,71). D-3 (Mn/Fe = 2,82) má poněkud lepší ochranu proti ultrafialovému záření než D-2 a (pře-
- 15 bytek Mn³⁺) a poměr Mn/Fe rovný 8,46. D-5 má přibližně stejnou ochranu proti ultrafialovému záření jako D-3 a poměr Mn/Fe = 5,57. D-6 poskytuje chabou ochranu proti ultrafialovému spektru a má slabě zelenožluté zbarvení při poměru Mn/Fe = 4,23.

Poměr Mn/Fe se může obecně pohybovat od asi 2,8 do asi 6,5. Nejlepších výsledků se dosáhne obecně při poměru Mn/Fe zvoleném z rozmezí od asi 5,2 do asi 5,8.

5 Oxid manganu se přidává za účelem oxidu železa do trojmocného stavu, přičemž toto železo je složkou absorbující ultrafialové záření. Mn^{3+} poskytuje ve skle purpurové zbarvení, avšak ve dvojmocném stavu (Mn^{2+}), tj. po oxidaci železa, je bezbarvý.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15 1. Sodnovápenatokřemičitý sklářský kmen pro obalové sklo, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje následující složky v následujících hmotnostních procentních množstvích:

	SiO ₂	69 až 74
	Na ₂ O	11 až 15
	CaO	9 až 13
20	MgO	0,005 až 3,0
	K ₂ O	0,005 až 1,0
	SO ₃	0,1 až 0,5
	Fe ₂ O ₃ + FeO	0,3 až 1,0
25	MnO + MnO ₂	2,0 až 3,1.

2. Sklářský kmen podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že jeho absorpce ultrafialového světla v oblasti od 290 do 390 nm je větší než absorpce ve stejné oblasti flintového sodnovápenatého skla.

30 3. Sklářský kmen podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje alespoň 80 % železa v trojmocném stavu, vztaženo na celkový obsah železa.

4. Sklářský kmen podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje MnO + MnO₂ v množství 2,2 až 2,8 hmotn. %.

35 5. Sklářský kmen podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje MnO + MnO₂ v množství 2,4 až 2,6 hmotn. %.

40 6. Sklářský kmen podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že poměr FeO/Fe₂O₃ je roven 0,3 až 0,1.

7. Sklářský kmen podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje FeO + Fe₂O₃ v množství 0,6 hmotn. % a MnO + MnO₂ v množství 2 až 3 hmotn. %.

45 8. Obalové sklo vyrobené ze sklářského kmene podle nároku 1.

9. Sodnovápenatokřemičitý sklářský kmen, který absorbuje UV-záření, **v y z n a ě n ý t í m**, že obsahuje následující složky v uvedených hmotnostních procentech:

50	SiO ₂	69 až 74
	Na ₂ O	11 až 15
	CaO	9 až 13
	MgO	0,5 až 2,0
	K ₂ O	0,1 až 0,5
55	SO ₃	0,1 až 0,5

Fe ₂ O ₃ + FeO	0,4 až 0,8
MnO + MnO ₂	2,0 až 3,0.

10. Skleněná láhev vyrobená ze sklářského kmene podle nároku 9.

5

10

Konec dokumentu
