

ÜVEGESÍTHETŐ KEVERÉK MINŐSÉGI ÜVEGEKHEZ

77862

C.A.L.P. CRISTALLERIA ARTISTICA LA PIANA S.P.A.,

Colle Val d'Elsa, IT

A bejelentés napja: 1995. 12. 11.

Az elsőbbség napja: 1994. 12. 13.

FI94A000223 IT

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/IT95/00215

A nemzetközi közzététel száma: WO 96/18586

KIVONAT

A találmány szerinti üveg a következő kémiai összetétellel rendelkezik: 50-58 tömeg% szilícium-dioxid; 0-13 tömeg% kálium-oxid; 0-9 tömeg% nátrium-oxid; 0-4 tömeg% lítium-oxid; 0-3 tömeg% kalcium-oxid; 0-4 tömeg% magnézium-oxid; 0-2 tömeg% bórsavanhidrid; 16-30 tömeg% cink-oxid; 0-12 tömeg% bárium-oxid; 0-6 tömeg% titán-oxid; 0-5 tömeg% cirkónium-oxid; 0-5 tömeg% ittrium-oxid; 0-3 tömeg% alumínium-oxid; 0-5 tömeg% ón-oxid; 0-9 tömeg% lantán-oxid; 0-9 tömeg% nióbium-oxid; 0-12 tömeg% bizmut-oxid; 0-5 tömeg% germánium-oxid.

64.003/DE

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrásy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

676/98



KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A

ÜVEGESÍTHETŐ KEVERÉK MINŐSÉGI ÜVEGEKHEZ

C.A.L.P. CRISTALLERIA ARTISTICA LA PIANA S.P.A.,

Colle Val d'Elsa, IT

Feltalálók:

BOSCHI, Giancarlo,

Colle Val d'Elsa, IT

PALOSCHI, Fabio,

Cremona, IT

A bejelentés napja: 1995. 12. 11.

Az elsőbbség napja: 1994. 12. 13.

FI94A000223 IT

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/IT95/00215

A nemzetközi közzététel száma: WO 96/18586



A találmány egy, az ólomkristály jellemzőivel rendelkező, de ólmot nem tartalmazó üvegkompozícióra vonatkozik.

Amint az jól ismert, az ólomkristály egy olyan üveg, amelyre kivételesen jó ragyogás, törésmutató, sűrűség és csengő hang jellemző.

A 69/493. számú európai uniós szabvány szerinti definíció értelmében egy "ólomkristály"-nak nevezett üvegnek — egyebek mellett — legalább 24 % ólmot kell tartalmaznia, valamint $2,90 \text{ g/cm}^3$ -nél nagyobb sűrűséggel és 1,545-nél nagyobb törésmutatóval kell rendelkeznie. Ezeket a jellemzőket az ólomtartalom biztosítja, ami emellett hozzájárul az üveg jó megmunkálhatóságához, csengő hangjához és fényességéhez.

Tekintettel arra, hogy potenciális toxicitása miatt az ólmot már számos gyártási eljárásból száműzték, továbbá várható, hogy ez a korlátozás a közeli jövőben még kiterjedtebb lesz, jelentős igény van egy olyan új üvegre, amely a kristályéval azonos jellemzőkkel rendelkezik.

Ólom nélküli, de a fentiekben meghatározott "kristály" jellemzőivel rendelkező üvegek előállítására érdekében a korábbiakban már számos alternatívát megvizsgáltak. Az említett cél eléréséhez az ólom olyan elemek, például bárium, cink, kalcium, stroncium, bizmut, titán stb. keverékével helyettesíthető, amelyek nemtoxikusak és növelik a sűrűség, valamint a törésmutató értékét. Ugyanakkor azonban, ezekkel a jellemzőkkel együtt, az említett elemek közül több egyrészt igen drága, másrészt károsíthatja az üveg megmunkálhatóságát vagy színét, így ezek ipari alkalmazásra alkalmatlanok.

A kutatók jelentős erőfeszítéseket tettek eddig is annak érdekében, hogy meghatározzák a legelőnyösebb összetételűt olyan ólommentes "kristályok" előállításához, amelyek a kisüzemi és az ipari folyamatok számára egyaránt megfelelő jellemzőkkel rendelkeznek. A ilyen üveg például a WO 93/16964. számon közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentés (Compagnie des Cristalleries de Baccarat) tárgya; az üveg összetételét a következő táblázatban ismertetjük.

A kompozícióra az jellemző, hogy az ólmot cink, stroncium és kalcium keverékével helyettesítik, és a megfelelő üveg kielégítő sűrűséggel és törésmutatóval rendelkezik, ugyanakkor azonban nehezen megmunkálhatónak bizonyult, mivel olyan magas olvadásponttal és lágyulásponttal, illetve devitrifikációs hőmérséklettel rendelkezik, ami lehetetlenné teszi az olvadékállapot folyamatos fenntartását.

Oxidok	Tömeg%
SiO ₂	53-58
Li ₂ O	0-0,3
Na ₂ O	4,5-7,5
K ₂ O	6-10
SrO	0-12
BaO	
ZnO	16-21
SrO+CaO+ZnO	26,5-31
Al ₂ O ₃	0-1,5
Sb ₂ O ₃	0,5-1,5
TiO ₂	0-2
CaO	0-9
SnO ₂	0-2,5
B ₂ O ₃	0-1,2
La ₂ O ₃	0-3

Egy másik ólommentes kristályt ismertetnek a 0 594 422. számú európai szabadalmi bejelentésben (Toyo Glass Co. Ltd.), amelynek összetételét a következő táblázatban közöljük. Ebben az esetben az ólmot bárium, cink, titán és bór keverékével helyettesítik. Az üveg elfogadható előállítási ár mellett kielégítő fizikai paraméterekkel, különösen sűrűséggel és törésmuta-

tóval rendelkezik.

SiO_2	50,0-60,0
CaO	1,0-5,0
BaO	10,0-15,0
Na_2O	3,0-10,0
K_2O	5,0-13,0
Li_2O	0-1,0
TiO_2	5,0-8,0
ZnO	5,0-10,0
ZrO_2	0-2,0
B_2O_3	1,0-2,0
Sb_2O_3	0,3-0,8

Ugyanakkor azonban a fenti táblázatban megadott kémiai összetételű üvegek a magas titántartalom miatt nehezen szinteleníthetők és kézzel nehezen megmunkálhatók.

Az ismert ólommentes üvegek hátrányainak kiküszöböléséhez a jelen találmány szerinti megoldás értelmében az alábbi 1. táblázatban ismertetett összetételű üvegesíthető keveréket dolgoztuk ki:



1. táblázat

SiO ₂	50-58	TiO ₂	0-6
K ₂ O	0-13	ZrO	0-5
Na ₂ O	0-9	Y ₂ O ₃	0-5
Li ₂ O	0-4	Al ₂ O ₃	0-3
CaO	0-3	SnO ₂	0-5
MgO	0-4	La ₂ O ₃	0-9
B ₂ O ₃	0-2	Nb ₂ O ₅	0-9
ZnO	16-30	Bi ₂ O ₃	0-12
BaO	0-12	GeO ₂	0-5

Ebben a kompozícióban az ólmot egy főként cinkből, valamint báriumtól, lantánból, nióbiumból és bizmutból álló keverékkel helyettesítjük, ahol az említett elemek oxidjainak a teljes mennyisége 26 % és 33 % közötti értékű. A cink-oxid nélkül az oxidok össz mennyisége 7-14 %, ezenkívül lehetőség van arra, hogy az üveg kémiai ellenállóságának és törésmutatójának további javítása érdekében cirkóniumot, ittriumot és titánt adjunk a keverékhez; az utóbbi esetben a cirkónium, ittrium és titán oxidjainak együttes össz mennyisége 6 %-nál kisebb.

Az üvegtészítésre szolgáló, fentiekben meghatározott tárlalmány szerinti oxidkeverék további jellemzői a következők:

- a szilícium-dioxid és az alumínium-oxid 52 tömeg% és 58 tömeg% közötti össz mennyisége a megfelelő kémiai ellenállást

biztosítja;

- a kálium-, nátrium- és lítium-oxidok 12 tömeg% és 18 tömeg% közötti összmenyisége a megmunkálhatóságot és az ömlesztetőséget javítja;
- a kálium-oxid és a nátrium-oxid közötti 0,9-2 értékű mól-arány a nehézfémionok csekély átjutását biztosítja;
- a finomító- és szintelenítőszerként szereplő az arzén-, antimon-, nikkel-, kobalt-, mangán-, erbium-, neodímium-, szelén- és cérium-oxidok 2 tömeg%-nál kisebb összmenyiségben vannak jelen;
- a hidrolízissel szembeni ellenállás fokozására szolgáló alumínium-, valamint kalcium- és magnézium-oxid 4 tömeg%-nál kisebb összmenyiségben van jelen;
- a kívánt sűrűség és törésmutató elérésére szolgáló ón- és germánium legfeljebb 5 tömeg% összmenyiségben van jelen.

A fentiekben megadott határértékek keretei között különösen előnyösek a következő összetételű kompozíciók:

A) a 2. táblázatban megadott határértékek közötti összetétellel rendelkező üvegek:

2. táblázat

SiO ₂	53-57	ZnO	16-22
K ₂ O	7-12	BaO	7-13
Na ₂ O	3-6	B ₂ O ₃	0-1
Li ₂ O	0-2	ZnO+BaO	26-30



$K_2O+Na_2O+Li_2O$	12-17	ZrO_2	0-3
MgO	0-2	TiO_2+ZrO_2	0-6
TiO_2	0-6	Sb_2O_3	0-1

Ezek az értékek a fentiekben hivatkozott európai uniós szabvány által meghatározottakkal azonos vagy annál nagyobb törésmutatóval és sűrűséggel rendelkező, valamint jó kémiai ellenállással rendelkező üvegek reális áron történő előállítását teszik lehetővé. Ilyenek például az alábbi 2/1. táblázatban megadott összetételű üvegek, amelyeket alkalmasak az ólomkristály helyett történő felhasználásra:

2/1. táblázat

	1.	2.	3.	4.
SiO_2	53,5-54,5	55,5-56,5	54,5-55,5	53,5-54,5
K_2O	7,5-8,5	8-9	7,5-8,5	10-11
Na_2O	4,5-5,5	4-5	4,5-5,5	5-6
ZnO	18-19	16,5-17,5	15,5-16,5	18,5-19,5
BaO	9,5-10,5	10,5-11,5	10,5-11,5	9,5-10,5
Sb_2O_3	0,22-0,27	0,73-0,77	0,73-0,77	0,73-0,77
TiO_2	3,5-4,5	1,5-2,5	3,5-4,5	-

Közelebbről a 2/1. táblázatban megadott találmány szerinti kompozíciójú üvegek pontos összetételét és ezek néhány mért pa-

raméterének értékét az alábbi 2/2. táblázatban ismertetjük:

2/2. táblázat

	1.	2.	3.	4.
SiO ₂	54	56,25	55	54,15
K ₂ O	7,84	8,50	7,84	10,8
Na ₂ O	5,16	4,5	5,16	5,5
ZnO	18,5	17	16	18,8
BaO	10	11	11	10
Sb ₂ O ₃	0,25	0,75	0,75	0,75
TiO ₂	4,25	2	4,25	-
K ₂ O + Na ₂ O + Li ₂ O	13	13,0	13	16,3
ZnO + BaO	28,5	28	27	28,8
DIN 12111	0,12	0,14	0,13	0,30
d	2,9575	2,9316	2,9441	2,938
n _d	1,5720	1,5570	1,5695	1,5510
α	91,8	90,5	89	103,0
Abbe n°	50,5	55,3	53,5	53
Tg	563	569	567	523
Mg	635	626	632	600

Az ebben és az alábbi táblázatokban a különféle üvegek

esetén megadott értékek jelölésére alkalmazott rövidítések jelentése a következő: "DIN 12111" az ennek a szabványnak megfelelően mért kémiai ellenállás értéke; "d" a C729-75 ASTM szabványnak megfelelő mért és kg/dm^3 egységben kifejezett sűrűség értéke; " α " a 7460 UNI szabványnak megfelelően, 0-300 °C hőmérséklet-tartományban meghatározott és $^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-6}$ egységben kifejezett hőtágulási együttható értéke; "T_g" a °C egységben kifejezett üvegesedési hőmérséklet értéke; "M_g" a °C egységben kifejezett lágyulási hőmérséklet értéke; "Abbe-szám" az optikai szóródásnak (diszperzitásnak) az $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$ hányados által kifejezett indexe; az index alacsony értékei fokozott szóródásnak felelnek meg.

B) egy, az előbbihez képest kevesebb báriumot tartalmazó és jobb minőségű — azonos vagy jobb fizikai paraméterekkel, például csengő hanggal és fényszórással rendelkező —, de lényegesen drágább üveg a 3. táblázatban megadott összetételű:

3. táblázat

SiO ₂	53-57	TiO ₂	0-6
K ₂ O	7-12	Bi ₂ O ₃	1-13
Na ₂ O	3-6	Bi ₂ O ₃ +ZnO+BaO	26-30
Li ₂ O	0-1	Bi ₂ O ₃ +BaO	7-14
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	12-17	B ₂ O ₃	0-1
Al ₂ O ₃	0-1	ZrO ₂	0-2

$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	53-57	Y_2O_3	0-1
ZnO	16-22	$\text{TiO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$	0-6
BaO	0-13	Sb_2O_3	0-1

A következő 3/1 táblázatban két, a fenti tartományokba eső, szűkebb határértékekkel rendelkező kompozíció összetételét ismertetjük:

3/1. táblázat

	5.	6.
SiO_2	54,5-55,5	54,5-55,5
K_2O	10,5-11,5	10,5-11,5
Na_2O	5-6	5-6
ZnO	18,5-19,5	18,5-19,5
BaO	5,5-6,5	-
Bi_2O_3	2,5-3,5	8,5-9,5
Sb_2O_3	0,73-0,77	0,73-0,77

Közelebbről a 3/1. táblázatban megadott találmány szerinti kompozíciójú két üveg pontos összetételét és ezek néhány mért paraméterének értékét az alábbi 3/2. táblázatban ismertetjük:

3/2. táblázat

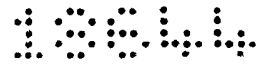
	5.	6.
SiO ₂	55,15	55,15
K ₂ O	10,8	10,8
Na ₂ O	5,5	5,5
ZnO	18,8	18,8
BaO	6	-
Sb ₂ O ₃	0,75	0,75
Bi ₂ O ₃	3	9
K ₂ O + Na ₂ O + Li ₂ O	16,3	16,3
ZnO + BaO + Bi ₂ O ₃ + Nb ₂ O ₅	27,8	27,8
BaO + Bi ₂ O ₃ + Nb ₂ O ₅	9	9
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	55,15	55,15
DIN 12111	0,24	0,26
d	2,911	2,939
n _d	1,5495	1,5570
α	98,0	97,7
Abbe n°	55	52,5
Tg	528	529
Mg	617	609



Az előbbiekben megadott két példából látható, hogy a bizmutnak báriummal történő egyszerű helyettesítése növeli az optikai diszperziót.

Az elvégzett tesztek azt mutatják, hogy az oxidok alkalmas kombinálásával lehetőség van olyan paraméterek elérésére, mint amilyenekkel az ólomkristály rendelkezik, sőt a körülményektől függően a következő jellemzők közül egy vagy több javítható is: a termék előállítási költsége, megmunkálhatósága, színe és fényszórása (optikai diszperzitása). Ezen túlmenően a fentiekben meghatározott határérték közötti kompozíciók potenciálisan toxikus vagy szennyező elemek hozzáadása nélkül is alkalmasak javított optikai minőségű, nagy sűrűségű és jelentős kémiai ellenállással rendelkező üvegek előállítására. Az ipari méretekben történő gyártás és/vagy a piac szempontjából különösen jelentősek a fentiekben megadott szűkebb tartományok által meghatározott kompozíciók.

Hangsúlyozni kívánjuk, hogy a bemutatott példák csak a találmány gyakorlati megvalósításának bemutatására szolgálnak. A leírásban és a példákban bemutatott megoldásokban számos módosítás és változtatás végezhető a találmánynak mellékelte igénypontok által meghatározott oltalmi körén belül.



SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Ólommentes üveg, amely $2,9 \text{ g/cm}^3$ -nél nagyobb sűrűséggel és $1,545$ -nél nagyobb törésmutatóval rendelkezik, **azzal jellemezve**, hogy az üveg a következő táblázatban meghatározott oxidokat a táblázatban megadott tömegszázalékos határértékek közötti mennyiségekben tartalmazza:

SiO_2	50-58	TiO_2	0-6
K_2O	0-13	La_2O_3	0-9
Na_2O	0-9	Nb_2O_5	0-9
Li_2O	0-4	Bi_2O_3	0-12
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$	0-3	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	26-33
CaO	0-3	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	7-14
MgO	0-4	GeO_2	0-5
Al_2O_3	0-3	B_2O_3	0-2
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO}$	0-4	ZrO_2	0-5
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	52-58	Y_2O_3	0-5
ZnO	16-30	SnO_2	0-5
BaO	0-12	$\text{TiO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	0-6

és az egyéb mikroelemek, például nikkell, mangán, neodímium, er-

bium, kobalt, antimon, arzén, szelén és cérium oxidjainak össz-
mennyisége 2 tömeg%-nál kisebb.

2. Egy 1. igénypont szerinti üveg, **azzal jellemez-
ve**, hogy a következő, tömegszázalékokban kifejezett kémiai
összetétellel rendelkezik:

SiO ₂	53-57	ZnO	16-22
K ₂ O	7-12	BaO	7-13
Na ₂ O	3-6	B ₂ O ₃	0-1
Li ₂ O	0-2	ZnO+BaO	26-30
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	12-17	ZrO ₂	0-3
MgO	0-2	TiO ₂ +ZrO ₂	0-6
TiO ₂	0-6	Sb ₂ O ₃	0-1

és szennyezéseként vagy fehérítőszerekként egyéb mikroelem-
-oxidokat tartalmaz, amely így reális költségek mellett a kris-
tály tartományába eső fizikai paramétereket biztosít.

3. Egy 1. igénypont szerinti üveg, **azzal jellemez-
ve**, hogy a következő, tömegszázalékokban kifejezett kémiai
összetétellel rendelkezik:

	1.	2.	3.	4.
SiO ₂	53,5-54,5	55,5-56,5	54,5-55,5	53,5-54,5
K ₂ O	7,5-8,5	8-9	7,5-8,5	10-11
Na ₂ O	4,5-5,5	4-5	4,5-5,5	5-6



ZnO	18-19	16,5-17,5	15,5-16,5	18,5-19,5
BaO	9,5-10,5	10,5-11,5	10,5-11,5	9,5-10,5
Sb ₂ O ₃	0,22-0,27	0,73-0,77	0,73-0,77	0,73-0,77
TiO ₂	3,5-4,5	1,5-2,5	3,5-4,5	-

és szennyezéseként vagy fehérítőszerként egyéb mikroelem-oxidokat tartalmaz.

4. Egy 1. igénypont szerinti üveg, **azzal jellemezve**, hogy a következő, tömegszázalékokban kifejezett szűkített kémiai összetétellel rendelkezik:

SiO ₂	53-57	TiO ₂	0-6
K ₂ O	7-12	Bi ₂ O ₃	1-13
Na ₂ O	3-6	Bi ₂ O ₃ +ZnO+BaO	26-30
Li ₂ O	0-1	Bi ₂ O ₃ +BaO	7-14
K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O	12-17	B ₂ O ₃	0-1
Al ₂ O ₃	0-1	ZrO ₂	0-2
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	53-57	Y ₂ O ₃	0-1
ZnO	16-22	TiO ₂ +Y ₂ O ₃ +ZrO ₂	0-6
BaO	0-13	Sb ₂ O ₃	0-1

és szennyezéseként vagy fehérítőszerként egyéb mikroelem-oxidokat tartalmaz, amely így a 2. igénypont szerinti üvegnél jobb minőségű üveget biztosít, lényegesen magasabb költségek



mellett.

5. Egy 4. igénypont szerinti üveg, **azzal jellemezve**, hogy a következő, tömegszázalékokban kifejezett kémiai összetétellel rendelkezik:

SiO ₂	54,5-55,5	54,5-55,5
K ₂ O	10,5-11,5	10,5-11,5
Na ₂ O	5-6	5-6
ZnO	18,5-19,5	18,5-19,5
BaO	5,5-6,5	-
Bi ₂ O ₃	2,5-3,5	8,5-9,5
Sb ₂ O ₃	0,73-0,77	0,73-0,77

és szennyezésekként vagy fehérítőszerekként egyéb mikroelem-oxidokat tartalmaz.

6. Ólommentes üveg, amely az ólomkristály fizikai jellemzőinek legnagyobb részével azonos fizikai tulajdonságokkal rendelkezik, és amelynek egésze a fentiekben meghatározott.

A meghatalmazott:

Föld.

Dányosi Katalin
szabadalmi képviselő
az S.I.G. & K. Kiemelt
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-321