

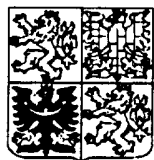
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 030

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLUVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1876-94**

(22) Přihlášeno: 04. 08. 94

(40) Zveřejněno: 14. 02. 96

(47) Uděleno: 05. 04. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 15. 05. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 03 C 3/087

C 03 C 3/091

C 03 C 3/095

C 03 C 3/097

(73) Majitel patentu:

Preciosa a.s., Jablonec nad Nisou, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Rytychová Květa ing., Jablonec nad Nisou,
CZ;

(54) Název vynálezu:

Bezolovnaté křišťálové sklo

(57) Anotace:

Bezolovnaté křišťálové sklo s indexem lomu vyšším než 1,52 a vysokou světelnou propustností pro drobné bižuterní výrobky a lustrové ověsy obsahuje v hmotnostních %

65 až 70 % oxidu křemičitého SiO₂,

7,5 až 9,5 % oxidu sodného Na₂O,

9,6 až 10,5 % oxidu draselného K₂O,

5,4 až 6,8 % oxidu vápenatého CaO,

5,8 až 6,2 % oxidu barnatého BaO,

0,1 až 1,0 % oxidu hlinitého Al₂O₃,

0,3 až 1,6 % oxidu boritého B₂O₃,

0,1 až 0,5 % oxidu fosforečného P₂O₅,

0,2 až 0,7 % oxidu antimonitého Sb₂O₃,

0,1 až 1,7 % oxidu titaničitého TiO₂ a

0,007 až 0,025 % oxidů železa.

CZ 281 030 B6

Bezolovnaté křišťálové sklo

Oblast techniky

Vynález se týká bezolovnatého křišťálového skla s indexem lomu vyšším než 1,52 a vysokou světelnou propustností.

Dosavadní stav techniky

U speciálních křišťálových skel a olovnatého křišťálu se zejména pro zajištění indexu lomu vyššího nebo rovného hodnotě 1,52 používá mimo jiné i oxid olovnatý. Z důvodu zdravotní nezávadnosti prostředí při přípravě kmene a hygienické nezávadnosti těchto skel se požaduje vyloučení použití oxidu olovnatého.

Jsou známa bezolovnatá křišťálová skla, kde mimo oxidu draselného K_2O , barnatého BaO a zinečnatého ZnO se používá oxid titaničitý TiO_2 , zirkoničitý ZrO_2 a další oxidy.

Podle patentové přihlášky CS číslo 1598-90 obsahuje bezolovnaté křišťálové sklo v hmotnostních % 66 až 71 % oxidu křemičitého SiO_2 , 5 až 10 % oxidu sodného Na_2O , 5 až 10 % oxidu draselného K_2O , 4 až 8 % oxidu vápenatého CaO , 8 až 12 % oxidu barnatého BaO , 0,2 až 1,5 % oxidu lithného Li_2O , 0,1 až 0,7 % oxidu antimonitého Sb_2O_3 a/nebo arsenitého As_2O_3 , 0,2 až 0,7 % fluoridů F^- nebo 0,1 až 0,4 % síranů SO_4^{2-} . Toto barnaté sklo je určeno zejména pro lisované nebo lisofoukané bižuterní výrobky.

V patentové přihlášce CS č. 1424-92 je uvedena vsázka, která obsahuje v hmotnostních % 64 až 73 % oxidu křemičitého SiO_2 , 6 až 12 % oxidu sodného Na_2O , 4 až 10 % oxidu draselného K_2O , 4,5 až 9,5 % oxidu hořečnatého MgO a/nebo vápenatého CaO , 2 až 6 % oxidu barnatého BaO , 1 až 3 % oxidu zinečnatého ZnO , 0,2 až 1,5 % oxidu boritého B_2O_3 , 0,2 až 1,5 % oxidu antimonitého Sb_2O_3 a/nebo arsenitého As_2O_3 . Vsázka dále může obsahovat oxid hlinitý Al_2O_3 a sírany SO_4^{2-} . Vsázka má poměrně nízký obsah oxidu barnatého a sklo je možno tavit v plynových i elektrických agregátech. Sklo je určeno pro bižuterní výrobu včetně užitkového a osvětlovacího skla.

V českém patentu č. 278 892 je uvedeno bezolovnaté křišťálové sklo s přísadou oxidu zirkoničitého ZrO_2 . Toto sklo obsahuje v hmotnostních % 55 až 65 % oxidu křemičitého SiO_2 , 0,1 až 10 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 0,5 až 17 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , 10 až 22 % oxidu draselného K_2O a/nebo sodného Na_2O , 2 až 10 % oxidu vápenatého CaO a/nebo hořečnatého MgO , 0,0025 až 0,01 % oxidu železitého Fe_2O_3 . Sklo může dále obsahovat oxid ciničitý SnO_2 , titaničitý TiO_2 , barnatý BaO , zinečnatý ZnO , boritý B_2O_3 , lithný

Li_2O a antimonitý Sb_2O_3 . Toto sklo je určeno především pro výroby užitkového skla, zejména broušeného a leštěného.

V evropském patentu č. 547 263 je uvedeno bezolovnaté zinečnatokřemičité sklo s oxidy zirkonu nebo titanu. Sklo obsahuje v hmotnostních % 65 až 70 % oxidu křemičitého SiO_2 , 6 až 9 % oxidu vápenatého CaO , 4 až 12 % oxidu draselného K_2O , 4 až 12 % oxidu sodného Na_2O , 0,5 až 5 % oxidu boritého B_2O_3 , 4 až 7 % oxidu zinečnatého ZnO , 0,1 až 1 % oxidu antimonitého Sb_2O_3 a 1 až 6 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 a/nebo titaničitého TiO_2 .

Ve zveřejněné patentové přihlášce CS č. 620-93 je uvedeno bezolovnaté sklo se světelnou propustností nejméně 85 %, vhodné pro výrobu sklenic a předmětů do domácnosti. Obsahuje v hmotnostních % 50 až 75 % oxidu křemičitého SiO_2 , 2 až 15 % oxidu sodného Na_2O , 5 až 15 % oxidu draselného K_2O , 3 až 12 % oxidu vápenatého CaO , 0 až 10 % oxidu boritého B_2O_3 , 0 až 5 % oxidu hlinitého Al_2O_3 , 0 až 5 % oxidu lithného Li_2O , 0 až 5 % oxidu hořečnatého MgO , 0 až 7 % oxidu strontnatého SrO , 0 až 7 % oxidu zinečnatého ZnO , 0 až 8 % oxidu titaničitého TiO_2 , 0 až 5 % oxidu zirkoničitého ZrO_2 , 0,1 až 5 % oxidu niobičného Nb_2O_5 , 0 až 5 % oxidu tantalichného Ta_2O_5 a 0 až 2 % fluoru. Sklo má index lomu vyšší než 1,52 a dobrou odolnost proti solarizaci.

Výše uvedená skla s indexem lomu $\geq 1,52$ imitují nízkoolovnatá nebo speciální křišťálová skla. Různé složení uvedených skel je z důvodu použití pro určitý druh skleněných výrobků, dále pro určitou technologii a typ zpracování. Známá bezolovnatá křišťálová skla nejsou plně vhodná pro lisostříkovací technologii a pro některé technologie broušení a leštění.

Podstata vynálezu

Uvedené nedostatky podstatně zmenšuje bezolovnaté křišťálové sklo podle tohoto vynálezu, které obsahuje v hmotnostních %

- 65 až 70 % oxidu křemičitého SiO_2 ,
- 7,5 až 9,5 % oxidu sodného Na_2O ,
- 9,6 až 10,5 % oxidu draselného K_2O ,
- 5,4 až 6,8 % oxidu vápenatého CaO ,
- 5,8 až 6,2 % oxidu barnatého BaO ,
- 0,1 až 1,0 % oxidu hlinitého Al_2O_3 ,
- 0,3 až 1,6 % oxidu boritého B_2O_3 ,
- 0,1 až 0,5 % oxidu fosforečného P_2O_5 ,
- 0,2 až 0,7 % oxidu antimonitého Sb_2O_3 ,
- 0,1 až 1,7 % oxidu titaničitého TiO_2 a
- 0,007 až 0,025 % oxidů železa.

Je dále výhodné, když hmotnostní poměr oxidu vápenatého CaO k oxidu barnatému BaO je 1 : 0,8 až 1 : 1,2.

Také je výhodné, když poměr oxidu titaničitého TiO_2 k oxidu barnatému BaO je 1 : 3 až 1 : 12.

Rovněž je výhodné, když sklo obsahuje 0,05 až 0,9 hmot. % fluoridů F^- , přičemž hmotnostní poměr oxidu antimonitého Sb_2O_3 k fluoridům F^- je 1 : 1,4 až 1 : 1,6.

Také je výhodné, když ke 100 % základních složek skla je přídavek směsi oxidu neodymitého Nd_2O_3 a oxidu nikelnatého NiO v celkovém množství do 0,0001 hmot. %, přičemž hmotnostní poměr oxidu neodymitého Nd_2O_3 k oxidu nikelnatému NiO je 1 : 1 až 1 : 1,5.

Hlavní výhodou vynálezu je získání bezolovnatého křišťálového skla pro lisostřikovou výrobu drobných bižuterních výlisků luxusního charakteru a lustrových ověsů s dosažením potřebného lesku, jiskry, brilance a disperze, přičemž index lomu je vyšší než 1,52. Obrusnost a leštitelnost skla je srovnatelná s obrusností a leštitelností nízkoolovnatých skel s obsahem cca 7 hmot. % oxidu olovnatého PbO .

Toto složení skla umožňuje tavení při běžných tavicích teplotách v rozmezí 1400 až 1450 °C, přičemž se dosahuje vysoké homogenity utavené skloviny, kvalitního odbarvení i vyčeření pro další zpracování skla a pro povrchové dekory. Sklo vyhovuje pro celoelektrické tavení s přídavkem až 80 % vlastních střeptů.

Příklady provedení vynálezu

Příklady provedení vynálezu a vlastnosti skel jsou uvedeny v následujících tabulkách.

	1	2	3
Složky skla a čeriva	obsah v hmot. %		
Oxid křemičitý SiO_2	66,45	65,83	66,64
Oxid sodný Na_2O	7,80	8,00	8,00
Oxid draselný K_2O	10,10	10,00	10,00
Oxid vápenatý CaO	6,00	6,00	5,80
Oxid barnatý BaO	6,00	6,00	6,00
Oxid hlinitý Al_2O_3	0,10	0,10	1,00
Oxid boritý B_2O_3	1,50	1,50	0,50
Oxid fosforečný P_2O_5	0,30	0,30	0,30
Oxid antimonitý Sb_2O_3	0,50	0,50	0,50
Oxid titaničitý TiO_2	0,50	1,01	0,50
Oxid železitý Fe_2O_3	0,02	0,02	0,02
Fluoridy F^-	0,73	0,74	0,74

$\Sigma \text{NiO a Nd}_2\text{O}_3$	0,00004	0,00007	0,00008
Nd_2O_3 ku NiO	1 : 1	1 : 1,3	1 : 1,1

Vlastnosti skel

podle příkladných provedení

	1	2	3
T_L (°C)	700	704	701
T_G (°C)	503	508	508
T_m (°C)	553	560	551
T_{tav} (°C)	1440	1440	1400
$\alpha \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$	9,91	9,83	9,97
Index lomu	1,5243	1,5272	1,5239
Světelná propustnost (%)	98,69	98,97	98,07
Třída odolnosti proti H_2O	IV.	IV.	IV.
Abbeho číslo	58,11	57,22	57,50
h ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2,5727	2,5834	2,5800
Obrusnost ($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	0,17	0,17	0,18
Leštitelnost ($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	2,84	2,47	3,02

 T_L = teplota Littletonova bodu měknutí skla, T_G = transformační teplota z dilatační křivky skla, T_m = bod měknutí skla z dilatační křivky skla, T_{tav} = tavicí teplota v rozmezí ± 20 °C, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ = střední součinitel teplotní roztažnosti skla
v rozmezí 20 až 300 °C, h = měrná hmotnost skla.

V příkladech číslo 1 a 2 byla utavena sklovina na elektrickém sklářském tavicím agregátu s podílem vlastních střepů 40 % hmotn. Sklo podle příkladu 1 je použitelné pro výrobu drobných bižuterních výlisků jednostupňovou technologií, sklo podle příkladu 2 je vhodné pro dvoustupňovou technologii výroby bižuterních polotovarů, například tyčí. Sklo podle příkladu 3 bylo taveno s podílem 75 hmot. % vlastních střepů, přičemž je vhodné pro lustrové ověsy.

Průmyslová využitelnost

Bezolovnaté křišťálové sklo podle vynálezu je možno s přísadky běžných barviv využít i jako základního skla pro výrobu transparentního barevného skla, například typu safír, rosalin, ametyst, topas, alexandrit a citrin.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Bezolovnaté křišťálové sklo s indexem lomu vyšším než 1,52 a vysokou světelnou propustností, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje v hmotnostních %
 - 65 až 70 % oxidu křemičitého SiO_2 ,
 - 7,5 až 9,5 % oxidu sodného Na_2O ,
 - 9,6 až 10,5 % oxidu draselného K_2O ,
 - 5,4 až 6,8 % oxidu vápenatého CaO ,
 - 5,8 až 6,2 % oxidu barnatého BaO ,
 - 0,1 až 1,0 % oxidu hlinitého Al_2O_3 ,
 - 0,3 až 1,6 % oxidu boritého B_2O_3 ,
 - 0,1 až 0,5 % oxidu fosforečného P_2O_5 ,
 - 0,2 až 0,7 % oxidu antimonitého Sb_2O_3 ,
 - 0,1 až 1,7 % oxidu titaničitého TiO_2 a
 - 0,007 až 0,025 % oxidů železa.
2. Bezolovnaté křišťálové sklo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr oxidu vápenatého CaO k oxidu barnatému BaO je 1 ku 0,8 až 1 ku 1,2.
3. Bezolovnaté křišťálové sklo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že hmotnostní poměr oxidu titaničitého TiO_2 k oxidu barnatému BaO je 1 ku 3 až 1 ku 12.
4. Bezolovnaté křišťálové sklo podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje 0,05 až 0,9 hmot. % fluoridů F^- , přičemž hmotnostní poměr oxidu antimonitého Sb_2O_3 k fluoridům F^- je 1 ku 1,4 až 1 ku 1,6.
5. Bezolovnaté křišťálové sklo podle nároků 1 a 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahuje ke 100 hmot. % základních složek skla přídavek směsi oxidu neodymitého Nd_2O_3 a oxidu nikelnatého NiO v množství do 0,0001 hmot. %, přičemž hmotnostní poměr oxidu neodymitého Nd_2O_3 k oxidu nikelnatému NiO je 1 ku 1 až 1 ku 1,5.

 Konec dokumentu
