



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8102898**

⑲ NL

⑤4 **Tin-fosforoxyfluorideglas.**

⑤1 Int.Cl.³: C03C 3/12, G02B 1/00.

⑦1 Aanvrager: Corning Glass Works te Corning, New York, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octroobureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8102898.

②2 Ingediend 16 juni 1981.

③2 Voorrang vanaf 17 juni 1980.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 160387 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 18 januari 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Tin-fosforoxyfluorideglas.

De uitvinding heeft betrekking op een glassamenstelling, in het bijzonder op een nieuwe groep glassoorten, waarvan tin, fosfor, zuurstof en fluor essentiële bestanddelen zijn.

Bekende niet-oxyde glassoorten zijn de zogenaamde halogenide-glassoorten, die bestaan uit amorge produkten verkregen door smelten van kristallijne halogeniden, zoals BeF_2 , ZrF_4 en ZnCl_2 . Een beschrijving van de glasvormende eigenschappen die in halogenide-systemen zijn waargenomen wordt gegeven door H. Rawson in "Inorganic Glass-Forming Systems", blzn. 235 - 248, Academic Press, Londen, New York (1967).

Hoewel, zoals door Rawson opgemerkt BeF_2 en ZnCl_2 op zichzelf glassoorten kunnen vormen zijn meer complexe op deze en andere glas-vormende fluoride verbindingen gebaseerde glassamenstellingen voor speciale doeleinden ontwikkeld. Aldus worden in de Amerikaanse octrooi-schriften 2.466.507, 2.466.509, alsmede 2.466.506 een aantal uit meerder componenten bestaande glassamenstellingen beschreven gebaseerd op BeF_2 en/of AlF_3 ten gebruike als optische glassoorten en dergelijke.

De uitvinding omvat een nieuw gebied van glassamenstellingen die gebaseerd zijn op het glasvormende gedrag van stannofluoride. Essentiële bestanddelen van het samengestelde systeem zijn tin, fosfor, zuurstof en fluor, hoewel ook andere elementen kunnen worden geïntroduceerd om de eigenschappen van de verkregen glassoorten te wijzigen. Het glas van de uitvinding wordt als oxyfluorideglas aangeduid en niet als oxyde- of fluorideglas, aangezien zowel zuurstof als fluor daarin in overwegende hoeveelheden aanwezig zijn.

Algemeen gedefinieerd omvat het glas volgens de uitvinding in gewichtsprocent op elementaire basis, berekend uit de lading, ongeveer 20 - 85% Sn, 2 - 20% P, 3 - 20% Al en 10 - 36% F. Deze bestanddelen vormen normaal ten minste ongeveer 75 gew.% van het glas, waarbij de rest van het glas is gevormd uit een of meer andere elementen die met de glasvormende samenstelling verenigbaar zijn. Voorbeelden van andere elementen die in het glas in verschillende hoeveelheden afhankelijk van de verenigbaarheid daarvan kunnen worden opgenomen zijn alkalimetalen, zoals Na, K en Li, aardalkalimetalen zoals Ca, Ba en Mg, andere groep II-

metalen zoals Zn en Cd, groep III elementen zoals La, Ce, B en Al, groep IV elementen zoals Pb, Zr, Ti, Si en Ge, groep V elementen zoals Sb en Nb, groep VI elementen zoals Mo en W, groep VII elementen zoals Cl, Br en I, alsmede groep VIII metalen, zoals Fe en Gd.

5 Glasmengsels samengesteld voor glas met een samenstelling in het bovenbeschreven gebied leveren normaal smelten die variëren van waterkleurig tot sterk gekleurd, met smeltemperatures in het gebied van 400 - 450°C. Deze smelten kunnen worden gegoten in of op andere wijze gevormd tot glasprodukten die van uiterlijk variëren van helder tot
10 sterk gekleurd en/of melkachtig.

Een bijzonder wenselijke eigenschap van vele glassoorten van het Sn-P-O-F-systeem is een zeer lage glasovergangstemperatuur, meestal in het gebied van 100°C of lager. Niettemin hebben sommige van deze zeer zachte glassoorten een aanmerkelijke weerstand tegen aantasting door vocht bij verhoogde temperaturen, ongeacht de zeer lage verwekingstemperaturen ervan. Andere eigenschappen die voor glassoorten van dit systeem zijn waargenomen zijn een soortelijke elektrische weerstandswaarde bij kamertemperatuur in het gebied van ongeveer $10^7 - 10^{11}$ ohm-cm, brekingsindexwaarden groter dan 1,7 en warmte-uitzettingscoëfficiënten in de buurt van $200 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}$.
20

Deze produkten zijn bruikbaar op het gebied van de optica en elektronica. Zij kunnen worden toegepast voor het maken van gevormde optische elementen of om een lage temperatuurglas-op-metaalafdichting te leveren voor elektronische schakelingcomponenten, zoals condensatoren.
25

Glas binnen het kader van de uitvinding kan worden geleverd onder gebruikmaking van elk van de in de glasbereidingsindustrie bekende uitgangsmaterialen voor het in het glas invoeren van de gewenste kationische en anionische bestanddelen. Voorbeelden van geschikte materialen voor het samenstellen van het basisglas omvatten SnF_2 , P_2O_5 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$, SnO , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4PF_6 en $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Kationische bestanddelen kunnen naar keuze in het glas worden ingevoerd onder toepassing van oxiden of bij voorkeur fluoriden van de gekozen kationen, en anionische bestanddelen door b.v. halogenidezouten toe te passen. De keuze van de
35 ladingsmaterialen is niet bijzonder kritisch.

Glasmengsels die uit de bovenbeschreven materialen zijn

samengesteld kunnen op bevredigende wijze worden gesmolten in smeltkroezen die zijn vervaardigd van gesmolten silica of 96%'s silicaglas, of zij kunnen tot glasvoorwerpen worden verwerkt door technieken zoals gieten, trekken, persen en dergelijke. Platina of roestvrij stalen smelteenheden hebben geen voorkeur omdat zij in verschillende graden door het gesmolten glas worden aangetast, hoewel nikkel en op nikkel gebaseerde legeringen met deze samenstellingen verenigbaar zijn.

Hoewel vele toevoegsels in verschillende hoeveelheden in het basisglas kunnen worden opgenomen, afhankelijk van de in het eindprodukt gewenste eigenschappen, varieert de verenigbaarheid daarvan met de P-Sn-O-F-glasprodukten aanzienlijk voor de diverse toevoegsels. Dit glas is reducerend van karakter, en heeft de neiging gemakkelijk reduceerbare metallische verbindingen tot metaal te reduceren. Aldus kunnen Bi- en Cu-zouten in deze glasprodukten aanleiding geven tot vorming van metallische insluitingen, hetgeen voor bepaalde doeleinden ongewenst zou zijn. Tevens vertonen sommige ladingsmaterialen zoals LaF_3 en SbF_3 een beperkte oplosbaarheid en/of een lage oplossingsnelheid in de smelt, waardoor de hoeveelheid van deze toevoegsels die men praktisch in het glas kan opnemen wordt beperkt.

De stabiliteit van deze glasprodukten is iets lager dan die bij de meer gebruikelijke oxydesystemen wordt waargenomen, en wel zodanig dat in sommige gevallen de hoeveelheid modificeermiddelen die men in het glas kan invoeren beperkt wordt door de neiging van het glas tot fasescheiding of ontglazing. Ca, Zn, Cd, Mg, Ce, Gd en Al zijn voorbeelden van toevoegsels die het sterkst de stabiliteit verlagen. Deze toevoegsels worden normaal slechts in geringe hoeveelheden toegepast. Zoals bij de meeste glasprodukten kan men met behulp van vormgevings technieken waarbij snel wordt gekoeld gemakkelijker troebelingsvrije glassoorten van sterk gemodificeerde samenstellingen verkrijgen.

De gebruikelijke glasvormende bestanddelen SiO_2 en B_2O_3 zijn voor het glas geschikte bronnen voor Si en B, welke bestanddelen geschikt zijn voor het modificeren van de temperatuur-viscositeitseigenschappen. Een zeer significante bijzonderheid van het samenstellingssysteem van de uitvinding is dat zeer zachte (lage overgangstemperatuur) glasprodukten kunnen worden verkregen zonder dat in de samenstelling alkalimetalen aanwezig zijn. De afwezigheid van alkalische

materialen is een belangrijke factor die leidt tot een betrekkelijk hoge chemische duurzaamheid van deze glasprodukten, en voor doeleinden, waarbij deze duurzaamheid belangrijk is, hebben de voornoemde samenstellingen die in wezen vrij zijn van alkalimetalen sterke voorkeur. Niet-temin zijn alkalische materialen bij de glasvorming in het systeem verenigbaar en kunnen Na, K en Li in beperkte hoeveelheden worden toegevoegd wanneer duurzaamheid niet de voornaamste kwaliteitseis is.

Toevoegsels die met het tinfoxyfluoridesamenstelsysteem beter verenigbaar zijn zijn Pb, Zr, Ti en Fe, waarbij het beste toevoegsel Pb is. De beste combinatie van hanteerbaarheid bij lage temperatuur en gewenste weersvastheidseigenschappen is verkregen met glasprodukten in het Pb-P-Sn-O-F samenstellingsgebied.

Een significante factor die het glasvormende gedrag van de glasprodukten van de uitvinding beïnvloedt is de verhouding van het fluorgehalte tot het totale aniongehalte van het glas. Voor de doeleinden van de uitvinding wordt het totale aniongehalte van een glas-samenstelling uitgedrukt in het maximaal mogelijk fluorgehalte daarvan (hierna soms aangeduid als F-maxwaarde), welke het fluorgehalte voorstelt dat theoretisch bereikbaar is door zuurstof en eventuele andere keuze-anionen in het glas te vervangen door een stoichiometrisch equivalent hoeveelheid fluor. De verhouding van de feitelijke fluorconcentratie (F) tot de maximaal mogelijke fluorconcentratie (F-max) in een bepaald glasprodukt is een benaderde maat voor de relatieve verzadiging van dat glas met fluor. Om goede glasvormende eigenschappen in het P-Sn-O-F-samenstelsysteem te verkrijgen blijkt het noodzakelijk te zijn dat de verhouding $F : F\text{-max}$ een waarde heeft in het gebied van ongeveer 0,2 - 0,8.

Sommige voorbeelden van glassamenstellingen volgens de uitvinding worden in tabel A samengevat. De samenstellingen worden aangegeven in gewichtsdelen op een elementaire basis, zoals berekend uit de lading. Aangezien de totalen bij benadering 100 zijn, komen de opgegeven waarden ruwweg overeen met de concentraties in gew.%.

De samenstellingen van tabel A werden bereid door de overeenkomstig genummerde glasladingssamenstellingen vermeld in tabel A1 te smelten. De ladingen aangegeven in tabel A 1 werden samengesteld uit ladingscomponenten met ten minste commerciële zuiverheid, welke ladingen

gen vóór het smelten in een tuimelmenger werden gemengd. De smelting van de lading werd uitgevoerd in beklede 96%'s silicaglassmeltkroezen bij temperaturen in het gebied van 400 - 450°C, waarna de gesmolten glasprodukten in een vorm werden gebracht door het gesmolten glas als
5 dunne lagen op staalplaten te gieten.

T A B E L A

Glassamenstellungen

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>
Sn	56	58,8	57,6	55,0	73,3	54,3	59,1	56,0	61,4	57,8	63,8	67,6	59,6
P	3,7	3,8	8,6	8,5	4,0	6,8	6,1	5,6	5,8	5,5	4,2	4,5	2,9
Pb	16,6	13,9		2,7	1,8			12,2					
Zr						8,2	6,1						
Ti										2,6			
Li											0,3		
Fe													9,1
F	17,4	16,8	26,1	25,8	19,6	20,8	19,6	18,9	14,7	16,2	24,2	22,2	24,9
I									7,5	14,1			
O	5,9	6,4	7,7	7,8	6,3	9,5	9,0	7,0	6,9	6,5	4,9	5,2	3,4
F/max	0,515	0,50	0,515	0,582	0,561	0,45	0,45	0,57	0,41	0,37	0,71	0,68	0,79

T A B E L A

Glassamenstellungen (Vervolg)

	<u>XIV</u>	<u>XV</u>	<u>XVI</u>	<u>XVII</u>	<u>XVIII</u>	<u>XIX</u>	<u>XX</u>	<u>XXI</u>	<u>XXII</u>	<u>XXIII</u>	<u>XXIV</u>	<u>XXV</u>	<u>XXVI</u>
Sn	58,4	57,5	58,3	58,4	55,8	58,5	21,7	26,4	28,3	26,1	22,9	60,6	53,7
P	5,8	5,8	5,8	5,8	5,6	10,6	16,5	18,6	19,5	18,0	16,2	5,9	5,3
Pb	9,3	8,7	8,9	8,9	12,0	10,7	-	-	-	6,5	11,2	12,4	21,8
Zr				0,8									
Ca	0,7												
Ba		2,4				2,4							
Zn			1,1										
Al						2,2	2,9	1,6	1,4	1,4	2,4		
Si								0,4	0,3	-	-		
F	17,7	17,4	17,6	17,6	14,6	18,5	31,3	35,8	32,0	31,0	33,0	15,4	13,9
Cl					4,2								
O	8,2	8,1	8,2	8,2	7,8	12,4	15,1	16,3	18,6	16,7	14,2	5,8	5,2
F/F max	0,52	0,52	0,52	0,52	0,42	0,43	0,78	0,79	0,75	0,76	0,80	0,53	0,53

T A B E L A1
Ladingssamenstellingen

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>
NH_4PF_6			1,7	1,7									
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1,9	1,9	3,5	3,5	1,9	3,7	3,2	95	2,3	2,3	1,6	1,6	0,9
SnF_2	8,4	8,2	11,3	11,0	10,7	8,4	8,6	400	8,3	7,8	8,9	8,9	6,7
SnO	1,8	2,2			1,2	1,9	2,2						4,8
PbF_2	2,8	2,3		0,5	0,3			84					
ZrF_4						2,3	1,6						
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$								37					
SnI_2									1,2	2,4	0,7	0,1	
TiF_4													
LiF													1,3
FeF_2													

8102898

T A B E L A1 (Vervolg)

	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII	XXIV	XXV	XXVI
P ₂ O ₅	70,9	70,9	70,9	70,9	70,9		23,1	27,9	21,3	19,7	24,3		
NH ₄ PF ₆							24,5	29,6	32,0	29,6	25,8		
NH ₄ H ₂ PO ₄						3,1							
SnF ₂	355	355	355	355	355	6,3	27,5	33,3	36,0	33,2	28,9	7,1	9,5
SnO	63	63	63	63	63								0,4
PbF ₂	59	59	59	59			12,3			7,5	12,9	1,2	3,5
ZrF ₄				8,4									
CaF ₂	7,8												
BaF ₂		17,5											
ZrF ₂			10,3										
PbCl					94								
Ba(PO ₃) ₂							5,0						
Al(PO ₃) ₂								9,8	9,1				
SiO ₂								0,8	0,7				
AlF ₃ ·H ₂ O							7,5	9,5		7,9			

De in de tabellen A en A1 aangegeven glasprodukten werden onderzocht en beproefd op hun verwekingseigenschappen, waarbij tevens bepaalde glasvoorwerpen werden onderzocht op hun soortelijke elektrische weerstand, brekingsindex en in een paar gevallen op de weervastheid. De
5 resultaten van dit onderzoek en de proeven worden in tabel B samengevat. Tabel B omvat een beschrijving van het uiterlijk van elk glasvoorwerp, hetzij helder, troebel of rookachtig, met een aanduiding van de kleur indien aanwezig. De soortelijke elektrische weerstandswaarden in tabel A zijn gelijkstroomwaarden verkregen door onderzoek bij 23°C. De
10 zeer lage verwekingstemperaturen van deze glassoorten worden weerspiegeld in de vermelde lage glasovergangstemperaturen in tabel B, die de temperaturen zijn waarbij de glasprodukten geacht worden van de vaste toestand in de vloeibare toestand over te gaan, zoals bepaald door standaardtaftastcalorimetrietechnieken.

T A B E L B

Glaseigenschappen

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>V</u>	<u>VI</u>	<u>VII</u>	<u>VIII</u>	<u>IX</u>	<u>X</u>	<u>XI</u>	<u>XII</u>	<u>XIII</u>
Uiterlijk	rookachtig	troebel	helder	helder	helder	helder	helder	rookachtig	helder	helder	geel	helder	helder grijs
Glasovergangstemp. (°C)	70	70	25	20	60	70	70						
Log soortelijke elektrische weerstand (ohm-cm)	7,4	7,5	8,4	8,5		10,6	9,4						
Uiterlijk	helder	lichte troebel	lichte troebel	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder	helder
Glasovergangstemp. (°C)		92	90	88	88		290	230	270	270	250	90	
Log soortelijke elektrische weerstand (ohm-cm)													
Brekingsindex							1,76	1,8			1,775	1,75	

Weersproeven werden met sommige van de in de voornoemde tabellen opgegeven glasprodukten uitgevoerd, waarbij de resultaten sterk van de samenstelling afhingen. In overeenstemming met de tendens van gebruikelijke glassystemen vertoonden samenstellingen 23 en 24, die een betrekkelijk hoge glasovergangstemperatuur (T_g) hadden, een uitstekende duurzaamheid. Wat betreft glasprodukt 23 was er na een 144 uren blootstelling aan een atmosfeer van 98% relatieve vochtigheid bij 50°C geen enkel blijk van aantasting van het oppervlak, evenmin als in glassamenstelling 24 na een 188 uren durende blootstelling onder dezelfde omstandigheden.

Van de glassoorten met zeer lage verwekingstemperaturen ($T_g \leq 100^\circ\text{C}$) vertoonden samenstellingen 25 en 26 de beste duurzaamheid, nadat zij gedurende respectievelijk 85 en 110 uur bij 40°C aan een relatieve vochtigheid van 92% waren blootgesteld, waarbij er geen blijk was van aantasting van het oppervlak. Glasprodukten 1 en 2 vertoonden na 24 uur een geringe aantasting van het oppervlak onder deze omstandigheden, terwijl resp. glassoorten 3 en 4 die minder Pb bevatten en met een betrekkelijk hoge F/F-maxwaarde, gemakkelijk in een korte blootstellingstijd werden aangetast. Glasprodukt nr. 13 dat Li bevat kon in water worden opgelost.

Gebaseerd op de boven vermelde gegevens is een bepaald gebied van glassamenstellingen binnen het P-Sn-O-F-basisglassysteem, waarbij naar keuze modificeermiddelen met het doel de glaseigenschappen aan te passen aanwezig waren, geïdentificeerd. Dit gebied omvat glassoorten die in wezen bestaan, in gewichtsprocent op elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 20 - 85% Sn, 2 - 20% P, 3 - 20% O, 10 - 36% F, 0 - 25% in totaal kationische modificatiemiddelen in de voornoemde hoeveelheden gekozen uit de groep bestaande uit: ten hoogste 25% Pb, ten hoogste 12% Zr, ten hoogste 10% Fe, ten hoogste 3% Ti, ten hoogste 1% Ca, ten hoogste 3% Ba, ten hoogste 2% Zn, ten hoogste 12% totaal Fe + Ti + Cr + Ba + Zn, ten hoogste 3% totaal Na + Li + K, ten hoogste 4% Al en ten hoogste 1% Si, en 0 - 20% in totaal van anionische modificatiemiddelen gekozen uit Cl, Br en I.

Binnen het voornoemde geïdentificeerde samenstellingsgebied zijn nauwere samenstellingsgebieden gekozen voor het vastleggen van glassoorten met voor bepaalde doeleinden bijzonder gewenste voor-

keurseigenschappen. Vandaar dat glasprodukten die een combinatie van een zeer lage glasovergangstemperatuur, een goede glaskwaliteit en in sommige gevallen een zeer aanvaardbare veervastheid vertonen in wezen bestaan, in gewichtsprocent op een elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 50 - 75% Sn, 2 - 11% P, 4 - 13% O, 14 - 25% F en 0 - 22% Pb, waarbij de F/F-max verhouding in het gebied van 0,4 - 0,6 ligt.

Een tweede groep van samenstellingen die een goede combinatie van zachtheid, goede glaskwaliteit en weervastheid bieden zijn die, welke in wezen bestaan, in gewichtsprocent op elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 50 - 75% Sn, 2 - 11% P, 4 - 13% O, 14 - 25% F en 0 - 12% Zr, waarbij de F/F-maxverhouding in het gebied van 0,4 - 0,6 ligt.

Voor doeleinden zoals optische doeleinden waarbij de duurzaamheid van grotere betekenis is en een enigszins verhoogde glasovergangstemperatuur wenselijk is, bestaan de voorkeursglassamenstellingen in wezen, in gewichtsprocent op een elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 20 - 30% Sn, 15 - 20% P, 13 - 20% O, 30 - 36% F, 0 - 12% Pb, 0 - 3% Ba, 0 - 4% Al en 0 - 1% Si, waarbij de F/F-maxverhouding in het gebied van ongeveer 0,7 - 0,8 ligt.

Hoewel de smelttemperaturen die bij de bereiding van de bovenbeschreven glasprodukten zijn toegepast zeer gematigd zijn in verhouding met die welke gewoonlijk voor het smelten van de oxydeglassprodukten worden toegepast zal gewoonlijk enige vervluchtiging van de fluor bij het smelten plaatsvinden. Het fluorverlies is variabel maar is in het algemeen in het gebied van 20 tot 50% indien geen stappen worden ondernomen de verliezen te verminderen. De toepassing van minimale smelttemperaturen en beklede smeltpotten is gunstig voor het verhogen van de fluorretentie in de smelt.

In het Pb-P-Sn-O-F glasvormingssysteem, dat enige van de meest duurzame glasprodukten omvat onder die welke een overgangstemperatuur beneden 100°C vertonen, blijken zowel het uiterlijk als de duurzaamheid sterk af te hangen van de F/F-maxverhouding. Wanneer de verhouding lager is dan ongeveer 0,5 nemen de glasprodukten een rookachtig uiterlijk aan, waarbij de intensiteit van de kleur toeneemt naarmate het fluorgehalte afneemt. Bij deze glasprodukten met lage verhou-

dingen wordt gewoonlijk een betere duurzaamheid aangetroffen terwijl glasprodukten die een betrekkelijk hoge concentratie van Pb bevatten eveneens een verhoogde duurzaamheid vertonen.

- Naarmate de F/F-maxverhouding in het Pb-P-Sn-O-F-
5 systeem wordt opgevoerd worden de glasprodukten helderder tot bij verhoudingswaarden van ongeveer 0,5 - 0,7, een waterhelder gebied wordt bereikt. Wanneer de verhouding boven dit gebied uitkomt worden de glassoorten minder stabiel en beginnen ontglazingstendenzen zichtbaar te worden.

C O N C L U S I E S

=====

1. Glas omvattend, in gewichtsprocent op elementaire basis berekend uit de lading, ongeveer 20 - 85% Sn, 2 - 20% P, 3 - 20% O, 10 - 36% F en ten minste 75% in totaal Sn + P + O + F.
2. Glas in wezen bestaande, in gewichtsprocent op elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 20 - 85% Sn, 2 - 20% P, 3 - 20% O, 10 - 36% F, 0 - 25% in totaal kationische modificatiemiddelen in de aangegeven hoeveelheden gekozen uit de groep bestaande uit: ten hoogste 25% Pb, ten hoogste 12% Zr, ten hoogste 10% Fe, ten hoogste 3% Ti, ten hoogste 1% Ca, ten hoogste 3% Ba, ten hoogste 2% Zn, ten
10 hoogste 12% in totaal Fe + Ti + Ca + Ba + Zn, ten hoogste 3% in totaal Na + Li + K, ten hoogste 4% Al en ten hoogste 1% Si, alsmede 0 - 20% in totaal anionische modificatiemiddelen gekozen uit de groep bestaande uit Cl, Br en I.
3. Glas in wezen bestaande, in gewichtsprocent op elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 50 - 75% Sn, 2 - 11%
15 P, 4 - 13% O, 14 - 25% F en 0 - 22% Pb, waarbij het glas een F/F-max-verhouding van ongeveer 0,4 - 0,6 heeft.
4. Glas in wezen bestaande, in gewichtsprocent op elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 50 - 75% Sn, 2 - 11%
20 P, 4 - 30% O, 14 - 25% F en 0 - 12% Zr, waarbij het glas een F/F-max-verhouding van ongeveer 0,4 - 0,6 heeft.
5. Glas in wezen bestaande, in gewichtsprocent op elementaire basis berekend uit de lading, uit ongeveer 20 - 30% Sn, 15 - 20%
P, 13 - 20% O, 30 - 36% F, 0 - 12% Pb, 0 - 4% Al, 0 - 3% Ba, en 0 - 1%
25 Si, waarbij het glas een F/F-maxverhouding van ongeveer 0,7 - 0,8 heeft.

8102898