



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 03 23 (P. 230297)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 09 27

Opis patentowy opublikowano: 1985 10 31

Int. Cl.⁸ C03B 19/10
C03C 3/12

Twórcy wynalazku: Władysław Hejnar, Stanisław Pelczar, Kazimierz Rozenbeiger

Uprawniony z patentu: Krośnieńskie Huty Szkła, Krosno n/Wisłokiem (Polska)

Szkło bezbarwne do produkcji mikrokulek

1

Przedmiotem wynalazku jest szkło niskotopliwe, bezbarwne lub z lekkim odcieniem żółtym, odporne na krystalizację, o współczynniku załamania światła powyżej 2,05 przeznaczone do wytwarzania mikrokulek szklanych o średnicy poniżej 200 μm . Kulki takie mają zastosowanie do nanoszenia powłok odbijających światło zwłaszcza w oznaczeniach dróg, lotnisk oraz w produkcji elementów odblaskowych i ekranów odbijających światło.

Szkło do produkcji mikrokulek szklanych oprócz wysokiego współczynnika załamania światła gwarantującego dobre właściwości odblaskowe powinno posiadać dobrą odporność mechaniczną i chemiczną na działanie czynników atmosferycznych. Masa szklana musi być odporna na krystalizację w czasie jej wytopu oraz zatapiania mikrokulek ponadto winna posiadać niską temperaturę topnienia oraz małą lepkość przy stosunkowo dużym napięciu powierzchniowym w zakresie temperatur zatapiania.

Znane są szkła na kulki odblaskowe z opisów patentowych, USA nr 2472447, 2790723, 2842446, 3041191 ZSRR Nr 709576, NRD Nr 108724 oparte na dwóch układach $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ oraz $\text{PbO-TiO}_2\text{-BaO}$ i ich modyfikacjach polegających na wprowadzeniu do nich innych tlenków zmieniających skład chemiczny i własności szkieł.

Większość znanych szkieł przeznaczonych na kulki odblaskowe zawiera w swym składzie oprócz PbO również TiO_2 wydatnie podwyższający współ-

2

czynnik załamania światła. Do nich należą: szkło znane z opisu patentowego USA Nr 2472447 o składzie wagowym 66–95% PbO , 2–12% TiO_2 , 2–30% B_2O_3 , szkło znane z opisu patentowego USA nr 2842446 o składzie wagowym 81% PbO , 18,2% TiO_2 , 0,8% Al_2O_3 , szkło znane z opisu patentowego Japonii nr 18744 o składzie wagowym 50–80% PbO , 10–50% TiO_2 , 0–20% BaO , 0–20% Al_2O_3 . Szkieł te wymagają temperatur topnienia i zatapiania kulek powyżej 1500°K oraz stwarzają duże niebezpieczeństwo krystalizacji. Znane są również szkła nie zawierające TiO_2 odznaczające się niższymi temperaturami topnienia w granicach 1300°K i poniżej.

Do tych szkieł należy: szkło znane z opisu świadectwa autorskiego ZSRR nr 709576 o składzie wagowym 65–73% PbO , 16–20% SiO_2 , 11–15% ZnO posiadające współczynnik załamania światła 1,95, szkło znane z opisu patentowego NRD nr 108724 o składzie wagowym 80–88% PbO , 10–15% SiO_2 , 1–4% Al_2O_3 , 0,1–1% Fe_2O_3 , 0,1–1% CaO . Znane są również szkła na mikrokulki, do których celem zwiększenia współczynnika załamania światła oraz obniżenia temperatur topnienia i zatapiania wprowadza się Bi_2O_3 .

Do tych szkieł należy szkło znane:

z opisu patentowego Japonii nr 55–11627 o składzie wagowym 43–78% PbO , 20–44% SiO_2 , 0,5–13% Al_2O_3 , 0–5% $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$, 0,5–15% $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 + \text{ZrO}_3 + \text{ZnO}$, oraz ze stosowania przemysłowego o składzie wagowym 70,6% PbO , 15,1% SiO_2 , 2% ZnO ,

12% BiO_3 , 0,3% P_2O_5 o współczynniku załamania światła 2,0—2,05.

Znane szkła zawierające w swym składzie TiO_2 wymagają wysokich temperatur topienia i zatapiania powyżej 1500°K oraz stwarzają duże niebezpieczeństwo krystalizacji zwłaszcza podczas zatapiania kulek. Szkła bez TiO_2 posiadają współczynnik załamania światła poniżej 2,00 oraz nie posiadają wymaganej odporności na czynniki atmosferyczne.

Natomiast szkła z tlenkiem bizmutu i antymonu w większych zawartościach mają tendencję do solaryzacji i ciemnienia pod wpływem światła. Powoduje to znaczną utratę własności odbłaskowych pod działaniem promieni słonecznych. Również odporność chemiczna tych szkół jest niewystarczająca co jest przyczyną, zwłaszcza wskutek hydrolizy i działania CO_2 rozpuszczanego w wodzie, niszczenia powierzchni kulek, a co zatem idzie rozproszenia na niej światła i pogorszenia właściwości odbłaskowych wyrobów.

Duża lotność Bi_2O_3 podczas topienia szkła i jej zmienność wynikająca z trudnych do uniknięcia wahań w prowadzeniu procesu wytopu szkła powoduje, że właściwości optyczne szkła podlegają wahaniom a więc zmienia się współczynnik załamania światła jak i odcień barwy aż do wyraźnie żółtawej. Szkła te posiadają również zbyt niski współczynnik napięcia powierzchniowego co powoduje zlepianie się formowanych kulek zwiększając ilość mikrokulek przekraczających wymaganą średnicę.

Celem wynalazku jest uniknięcie podanych niedogodności, a zadanie techniczne polega na opracowaniu takiej syntezy szkła, które posiadałoby wymaganą odporność chemiczną, było odporne na solaryzację i niepodlegałoby krystalizacji w temperaturach zatapiania oraz posiadałoby wyższe napięcie powierzchniowe. Zadanie techniczne rozwiązuje szkło według wynalazku posiadające w swym składzie w procentach wagowych tlenków 75—85 PbO , 5—15 SiO_2 , 0—5 ZnO , 1—10 BaO , 0,5—3 Al_2O_3 , 0,5—5 B_2O_3 , 0—5 Sb_2O_3 , 0—2 P_2O_5 . Szkło to posiada współczynnik załamania światła powyżej 2,05, jest bezbarwne lub ma lekko żółtawy odcień, ma również wymaganą odporność na korozję chemiczną i erozję mechaniczną w warunkach atmosferycznych. Posiada niską lepkość w dolnym zakresie temperatur topienia, co umożliwia dobre ujednolodzenie i odgazowanie masy szklanej oraz wymagane napięcie powierzchniowe w temperaturach zatapiania. Nie ulega solaryzacji i ciemnieniu pod wpływem promieni słonecznych. Znaki i oznaczenia wykonane na bazie mikrokulek z tego szkła zachowują przez długi okres czasu trwałość, czytelność i właściwości odbłaskowe co potwierdziły próby laboratoryjne i terenowe.

Zwiększenie odporności chemicznej szkła uzyskano przez wprowadzenie do szkła podstawowego PbO — SiO_2 dodatkowych tlenków zwłaszcza B_2O_3 , Al_2O_3 o silnych właściwościach szkłotwórczych. Niewielkie zwiększenie zawartości tych tlenków bardzo wyraźnie zwiększa odporność szkła na korozję chemiczną i erozję mechaniczną w warunkach atmosferycznych. Dodatek BaO w istotny sposób podwyższa napięcie powierzchniowe w temperaturze zatapiania nie zmieniając jego lepkości.

Wprowadzenie do składu szkła Sb_2O_3 w ilościach do 5% wagowych nie wpływa na solaryzację a ma korzystny wpływ na poprawienie bezbarwności szkła i w pewnym stopniu zwiększa współczynnik załamania światła.

Wprowadzone do szkła z układu PbO — SiO_2 składniki według wynalazku zmniejszają jego skłonności do krystalizacji i obniżają jego lepkość w niskich temperaturach umożliwiając dobre ujednolodzenie i odgazowanie masy szklanej.

Współczynnik załamania światła szkła określony metodą porównawczą wynosi powyżej 2,05 natomiast szkła z układu PbO — Bi_2O_3 — SiO_2 znane ze stosowania przemysłowego posiadały współczynnik w granicach 2,02—2,05. Według danych Appenna „Stieкло — справочник” wydanie 1973 r. str. 74 najsilniejszy wpływ na podwyższenie współczynnika załamania światła w szkole ma tlenek bizmutu i wynosi on 3,15. Wpływ innych tlenków jest słabszy i ich współczynniki załamania światła wynoszą: PbO — 2,15—2,35, SiO_2 1,46 B_2O_3 — 1,46 — 1,71, Al_2O_3 1,52, ZnO 1,71 BaO — 1,88, Sb_2O_3 2,57 Według tych danych eliminacja bizmutu powinna doprowadzić do znacznego obniżenia współczynnika załamania światła.

Niespodziewanie okazało się jednak, że udział poszczególnych tlenków w szkole według wynalazku ma korzystny wpływ na współczynnik załamania światła podwyższając go do 2,05—2,1.

Szkło według wynalazku jest przedstawione w przykładach wykonania.

Skład szkła w procentach wagowych podaje tabela.

Każde ze szkół posiada współczynnik załamania światła wyższy od 2,05. Mikrokulki ze szkła według wynalazku otrzymuje się przez prowadzenie ciągłego wytopu w temperaturze 1200 — 1300°K w warunkach utleniających, frytowanie, mielenie a następnie zatapianie i ich przesiewanie celem uzyskania wymaganej frakcji ziarnowej.

Surowce do topienia powinny być bardzo czyste zwłaszcza bez zawartości żelaza, które powoduje żółte zabarwienie kulek. Przykładowy zestaw dla wytopienia szkła według wynalazku jest następujący:

minia ołowiowa	65 g
piasek	9 g
tlenek cynku	1,7 g
tlenek glinu	0,4 g
tlenek antymonu	0,5 g
tlenek fosforu	0,5 g
azotan baru	3,0 g
kwasy borowy	1,5 g

Do sporządzenia zestawu można użyć piasku lub kwarcu mielonego. Uzyskane szkło jest bezbarwne i posiada współczynnik załamania światła powyżej 2,05. Mikrokulki ze szkła według wynalazku można również wykonywać innymi znanymi metodami.

Zastrzeżenie patentowe

Szkło bezbarwne do produkcji mikrokulek oparte na układzie PbO — SiO_2 , **znamiennie tym**, że zawiera w procentach wagowych tlenków 75—85 PbO , 5—15 SiO_2 , 0—5 ZnO , 1—10 BaO , 0,5—3 Al_2O_3 , 0,5—5 B_2O_3 , 0—5 Sb_2O_3 , 0—2 P_2O_5 .

T a b e l a

	1	2	3	4	5
PbO	81,5	79,2	77,0	83,1	80,2
SiO ₂	11,5	13,3	10,2	9,3	7,9
B ₂ O ₃	1,0	0,8	2,5	3,2	1,5
Al ₂ O ₃	0,5	0,5	0,8	1,2	2,4
Sb ₂ O ₃	0,4	1,0	1,5	0,3	—
BaO	2,3	2,0	5,0	2,0	7,0
ZnO	2,2	2,6	3,0	0,9	—
P ₂ O ₅	0,6	0,6	—	—	1,0