



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C03B 17/00 (2006.01)

C03B 17/04 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0119804

(43) 공개일자 2006년11월24일

(21) 출원번호 10-2006-0044307

(22) 출원일자 2006년05월17일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 10 2005 023 582.4 2005년05월18일 독일(DE)

(71) 출원인 쇼오토 아게
독일, 마인쯔 55122, 하텐베르그슈트라쎄 10

(72) 발명자 에르하르트 딕
독일, 95701 페크브룬, 암 트로타커 23
에리히 피셔
독일, 95666 미테르타이히, 콘라트-아데나우어-슈트라쎄 16
로란트 푸히스
독일, 95666 레온베르크, 레온베르크 45
알렉산더 후머
독일, 95659 아르츠베르크, 에게르슈트라쎄 34
슈테판 트라츠키
독일, 92660 노이슈타트, 쾨니크스베르거 슈트라쎄 1 아

(74) 대리인 김태원

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 내부적으로 코팅된 유리관들을 제조하기 위한 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 유리 용융물(5)을 유화된 유리로 된 자루(8; bag)로 드로잉하고 유리튜브로 열간성형하는 것에 의해 코팅된 내부면을 가지는 유리관(9)을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다. 상기 공정 동안에 기질(substance)은 유화된 유리로 된 자루(8) 내로 도입된다. 본 발명에 따르면 상기 기질은 에어로졸로서 도입되고 내부면은 열간성형 동안에 상기 기질에 의해 코팅된다.

상기 방법은 연속적인 유리 드로잉을 가지는 경제적인 내부 코팅을 가능하게 한다. 내부 코팅을 위한 어그레시브(aggressive)한 화학 물질의 사용은 본 발명에 따르면 불필요해질 수 있다. 결과적으로 향상된 가수분해적 저항을 가지는 내부적으로 코팅된 유리관들이 제조될 수 있다.

본 발명은 또한 내부적으로 코팅된 유리관들을 제조하기 위한 적절한 장치 및 예를 들어 제약 분야에서의 주요 포장으로서, 증공의 내부적으로 코팅된 유리체로 더 가공하기 위해 상기 수단에 의해 제조되는 유리관들의 사용에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

유리 용융물(5)을 유화된 유리로 된 자루(8)로 드로잉하는 단계 및

유화된 유리로 된 상기 자루를 유리관(9)으로 열간성형하는 단계를 포함하며, 이 방법에서

기질이 유화된 유리로 된 상기 자루(8) 내로 도입되고,

상기 기질은 에어로졸로서 도입되고 상기 유리관의 내측면은 열간성형 동안에 상기 기질에 의해 코팅되는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 에어로졸은 미리 정해진 과도한 압력으로 유화된 유리로 된 상기 자루(8) 내로 도입되고, 상기 압력은 상기 유리관(9)의 내부면의 코팅에 영향을 미치기 위해 제어되거나 또는 조절될 수 있는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에어로졸은 유화된 유리로 된 상기 자루(8) 내로 불어지는 공정기체 내에서의 액체 또는 고체 입자들의 분산에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 입자들은 5 μm 이하, 바람직하게는 3 μm 이하 그리고 가장 바람직하게는 1 μm 이하의 평균 지름을 가지는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 기질은 상기 유리관(9)의 열간성형 동안에 열분해되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에어로졸은 미세하게 분쇄되거나 또는 나노 크기의 유기금속 화합물들로 형성되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 금속은 Si, Al, Zr, Ti 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 유기금속 화합물은 Si, Al, Zr, Ti 중에서 선택된 금속원소, 그리고 또한 그룹 R을 포함하는 화합물이고, 여기서 R은 1 내지 10의 탄소원자들을 가지는, 가능하게는 산소를 함유하고 분기되거나 또는 분기되지 않은 탄소 그룹을 나타내는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에어로졸은 미세하게 분쇄되거나 또는 나노 크기의 금속산화물로 형성되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 금속산화물은 SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 를 포함하는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 11.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에어로졸은 액체이며, 산소를 함유하는 유기금속 화합물로 형성되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 금속은 Si, Al, Zr, Ti 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 13.

제 11 항에 있어서,

상기 유기금속 화합물은 금속 알콜레이트, 금속 아실옥시 화합물 또는 금속 알킬카르보닐 화합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 14.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 코팅된 내측면의 가수분해적 저항 또는 나트륨 이온으로 코팅된 내측면으로부터 물로의 방출이 처리되지 않은 내측면과 비교하여 적어도 10 % 만큼, 바람직하게는 적어도 15 % 만큼, 그리고 더욱 바람직하게는 적어도 20 % 만큼 향상되거나 또는 감소되는 것을 특징으로 하는, 코팅된 내부면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 방법.

청구항 15.

중공 형상으로 내측으로 코팅되어 성형되는 유리체로 더 가공하기 위한, 전술한 항들 중 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조되는 내측으로 코팅된 유리관(9)의 사용.

청구항 16.

제 15 항에 있어서,

내측으로 코팅된 상기 유리관(9)은 조명, 특히 백라이트용 LCD 표시장치들을 위한 형광램프, 플래시 방전램프 또는 할로겐 백열램프, 또는 유리 용기, 특히 제약학적 적용들을 위한 주요 포장 수단으로 더 가공되는 것을 특징으로 하는 내측으로 코팅된 유리관(9)의 사용.

청구항 17.

그 위로 유리 용융물(5, 7)이 유화된 유리로 된 자루(8)로 드로잉되는 성형체(10, 20)와,

기질을 유화된 유리로 된 상기 자루(8) 내로 도입하기 위하여 상기 성형체(10, 20)의 전방 단부에 형성되는 출구 구멍(14, 24)을 포함하는, 유리 용융물(5)을 유화된 유리로 된 자루(8)로 드로잉하고 유리관(9)으로 열간성형하는 것에 의해 코팅된 내측면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 장치에 있어서,

상기 기질을 포함하는 에어로졸을 발생하기 위한 에어로졸 발생기(41)가 상기 출구 구멍(14, 24)와 연통되고, 그 결과 열간성형 동안에 상기 기질에 의한 내측면의 코팅을 실행하기 위하여 상기 기질은 에어로졸로서 유화된 유리로 된 자루(8) 내로 도입될 수 있는 것을 특징으로 하는 코팅된 내측면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 장치.

청구항 18.

제 17 항에 있어서,

상기 에어로졸은 상기 성형체(10, 20)의 축방향 내부구멍(12, 22)를 통해 상기 출구 구멍으로 공급되는 것을 특징으로 하는 코팅된 내측면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 장치.

청구항 19.

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서,

미리 정해진 과도한 압력에서 상기 에어로졸을 유화된 유리로 된 상기 자루(8) 내로 도입하기 위한 압력 제어 또는 조절 수단(44)을 더 포함하며, 이것은 상기 유리관(9)의 내측면의 코팅에 영향을 주도록 제어가능하거나 또는 조절가능한 것을 특징으로 하는 코팅된 내측면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 장치.

청구항 20.

제 19 항에 있어서,

상기 압력은, 상기 기질이 열분해되는 온도 이하의 온도에서 상기 에어로졸이 상기 출구 구멍(14, 24)에서 유화된 유리로 된 자루(8) 내로 도입될 수 있도록 제어가능하거나 또는 조절가능한 것을 특징으로 하는 코팅된 내측면을 가지는 유리관을 제조하기 위한 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 연속적 또는 반연속적 유리 드로잉 방법에 의해, 일반적으로 내부적으로 코팅된 내부면, 특히 화학적으로 또는 물리적으로 개량된 내부면을 가지는 유리관들에 관한 것이다. 본 발명은 또한 반제품을 중공으로 성형된 유리체들로 더 성형함으로써 중공으로 형성된 유리체들을 제조하기 위한 반제품들로서의 이러한 유리관들의 사용에 관한 것이다.

예를 들어 제약 산업에서 주요 포장재를 위한 시발 재료로서의, 유리의 기술적 적용들은 그 내부면이 예를 들어 성형된 유리체 내에 저장된 기질 내로 가능한 한 적은 이온들을 방출하거나 또는 성형된 유리체 내에 저장된 기질과 가능한 한 적게 반응한다는 점에서 가능한 한 화학적으로 불활성인 중공형으로 성형된 유리체를 점점 요구한다. 불활성 표면을 가지는 유리들은 유리 조성의 적절한 선택에 의해 마련될 수 있다. 그러나 이러한 유리의 제조는 종종 비교적 비용이 많이 든다. 또한 이러한 유리 유형들은 특히 가능한 한 가장 낮은 온도에서 중공체로의 성형성에 대해 요구되는 사양들을 종종 따르지 못할 수 있다.

대안적으로, 예를 들어 유리면의 표적화된 나트륨 고갈에 의해 중공형으로 성형된 유리체들로 성형하기 위한 반제품들로서 만들어진 유리관들의 내부면을 화학적으로 개량하는 것, 또는 예를 들어 내부면 상으로 적절한 불활성 코팅이 가해짐으로써 유리관들의 내부면을 물리적으로 개량하는 것이 종래기술로부터 알려져 있다. 내부면의 이러한 유형의 화학적 또는 물리적 개량은 또한 본질적으로 이미 성형된 중공형으로 성형된 유리체 상에 실현될 수도 있다. 이러한 유형의 방법들은, 그러나, 수많은 제한에 종속된다. 내부면의 적절한 개량을 위한 비용은 따라서 중공형으로 성형된 유리체의 제조자에게 전가되는데, 이것은 비용 및 적합성의 이유로 종종 바람직하지 않다. 많은 적용들에 있어서, 적절한 불활성 내부면을 가지는 유리관을 성형함으로써 중공형으로 성형된 유리체들을 제조하는 것이 더 적절하다. 내부면은 소정의 환경 하에서, 중공형으로 성형된 유리체로의 유리관의 성형에 있어서 더 반응적으로 될 수 될 수 있지만, 이러한 수단에 의해 만들어진 중공형으로 성형된 유리체들로 얻을 수 있는 내부면의 반응성은 그럼에도 불구하고 바람직한 기술적 적용을 위해 적합할 수 있다. 본 발명은 따라서 적절히 개량된 내부면들을 가지는 유리관들의 경제적인 제조를 목표로 한다.

유리관들의 제조 동안에, 한편으로는 연속적 또는 반연속적 제조방법들과 다른 한편으로는 불연속적 제조방법들 사이에서 차이가 원칙적으로 만들어진다. 항상 근본적으로 상이한 제조 파라미터들에 기인하여, 원칙들이 연속적 제조방법들로 전이될 수 없거나 또는 더 이상의 노력없이 전이될 수 없는 불연속적 제조방법들에 적용되는데, 그 결과, 이것들은 연속적 또는 반연속적 제조방법들로 개량시키기 위하여 당업자에 어떠한 영감을 제공하지 않는다.

US 4,175,941 및 US 4,228,206은 벨로법(Vello method; US 2,009,793 참조)을 사용하는 내부적으로 코팅된 유리관들을 제조하기 위한 연속적 방법을 개재한다. 이; 방법에서, 유리관은 성형체에 걸쳐 유리 용융물의 드로잉에 의해 유화된 유리로 된 자루(또한 구(bulb)로 공지됨)로 성형되고, 열간성형에 의해 유리관으로 성형된다. 유리관의 내부 형상은 통상적인 방법에서 성형체의 형상에 의해, 그리고 예를 들어 유리 용융물의 온도 및 점도, 용융물 탱크의 출구에서의 환형 갭의 크기, 및 유리 드로잉속도와 같은 다른 공정 파라미터들에 의해 결정된다. 내부 코팅을 위해, 염화주석(tin chloride) 및 플루오르화 수소(hydrogen fluoride)를 함유하는 수용액이 유리의 유화점을 초과하는 온도에 있는 자루 내로 도입된다. 고온의 내부면과 반응함에 의해, 상기 용액은 도전성 주석 산화막을 형성한다. 사용된 화학약품들은 비교적 활동적이다. 예를 들어 기체로서, 또는 용해되지 않음에 의한, 이러한 화합물들의 잔류물들의 차후 방출은 제외될 수 없다. 이것은 특히 제약 산업에서의 많은 기술적 적용들에 있어서 수용될 수 없다.

EP 0 501 562 E1은 벨로법에 의해 내부적으로 코팅된 유리관을 제조하기 위한 연속적 방법을 개재한다. 이 방법에 있어서, 유리의 드로잉 온도에서 화학적으로 반응하지 않는 기체 또는 기체 혼합물이 유화된 유리된 자루 내로 도입된다. 오히려 유리가 그것의 유화온도 이하의 온도로 냉각된 영역에서, 유리관 내의 기체 또는 기체 혼합물은 플라즈마로 발화되고, 이것으로부터 SiO_2 로 된 코팅이 냉각된 유리관의 내부면 상에 적층된다. 이러한 방법을 시도할 때, 테트라 플루오르화 규소(silicon tetrafluoride), 산소 및 질소로 된 기체 혼합물이 사용된다. 이 방법은 또한 공지된 댄너법(Danner method)을 사용하는 유리관들의 제조에 적용 가능하다.

US 4,717,607은 개량된 내부면을 가지는, 특히 내부면의 표적화된 나트륨 고갈을 가지는 유리관들을 제조하기 위한 연속적 방법을 개재한다. 이 방법에서, 유기불소(organic fluorine)를 포함하는 기체(바람직하게는 1,1-디플루오로에탄)가 과도한 압력 하에서 유화된 유리로 된 자루 내로 불어진다. 생성된 플루오르화 기체는 표면 상에서 응축되지는 않지만 과도한 압력에 의해 관의 내부적으로부터 불어나오는 기체화된 플루오르-알칼리 화합물들을 생성하기 위하여 고온의 내부면 상에서 알칼리 이온들과 반응한다. 이러한 방법에 있어서, 또한 활동적인 기질들이 사용되어야만 하고, 이것은 상술된 이 유들에 있어 바람직하지 않다.

DE 100 45 923 C2는 내부적으로 코팅된 유리관들을 제조하기 위한 방법을 개재하는데, 여기서 유리 용융물은 코팅된 드로잉 다이얼을 넘어 드로잉되고, 이것은 드로잉 진행 동안에, 적절한 확산 및 용해 공정들에 의해 유리관의 내부면의 적절한 개량을 가져온다. 그러나 드로잉 다이 상에서의 코팅은 시간의 경과 중에 소진되고 다이가 교체되는 동안 정지(stoppages)를 가져오는데, 이것은 시간을 소비하게 되고 비용을 증가시키게 된다.

DE 198 01 861 A1은 내부적으로 코팅된 유리관들을 제조하기 위한 방법을 개재한다. 냉각된 유리관은 장치 내에 고정되고 가스로 충전되는데, 이것 내에 플라즈마가 발생되고 이것으로부터 코팅이 유리관의 내부면 상으로 적층된다. 이 방법은 내부적으로 코팅된 유리관들의 연속적 제조하는데 적절하지 않다. EP 0005 963 B1은 비교할만한 방법을 개재하는데, 여기서 증기가 관 내로 공급되고, 그 다음에 유도적으로 여기된 고주파 플라즈마가 발화되고 관 내에 유지된다.

부유 유리를 코팅하기 위한 방법들이 또한 종래기술로부터 공지된다. 근본적으로 상이한 기하학적 조건들 및 공정 파라미터들에 기인하여, 이 상이한 기술적 영역에 적용되는 원칙들은 연속적 유리 드로잉 공정에서의 유리관들의 내부 코팅에 어려움없이 이전될 수 없고, 그 결과 이것들은 이러한 공정들을 향상시키기 위해 당업자에게 어떠한 영감도 제공하지 못한다.

DE 42 37 921 A1은 규산염(silicate) 유리 기관의 표면 활성도를 개량하기 위한 방법을 개재하는데, 여기서 규소를 함유하는 코팅은 규소를 함유하는 유기질의 열분해에 의한 SiO_x 코팅으로서 적용된다.

US 4,731,256은 플루오르로 도핑된 산화주석 코팅을 가지는 편평한 유리 기질을 코팅하기 위한 방법을 개재한다. 이 코팅은 화학적기상증착법(CVD method)을 상용하여 적층된다.

WO 98/06675는 부유 유리 상에 산화막을 적층시키기 위한 방법을 개재한다. 테트라클로라이드 금속 및 유기산소를 함유하는 전구체 기체 혼합물이 지나가는 고온의 부유 유리쪽으로 개방되는 코팅챔버 내로 도입된다. 전구체(precursor) 기체 혼합물은 고온의 유리 표면에 의해 가열되고 화학적기상증착 코팅(CVD coating)을 가져온다.

WO 00/75087 A1은 유사한 코팅 방법을 개재한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 내부적으로 코팅된 유리관들이 용이하면서도 경제적으로 제조될 수 있는 방법 및 장치를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 국면은 내부적으로 코팅된, 증공형으로 성형된 유리체로 더 가공하기 위한, 상기 방법에 의해 만들어진 내부적으로 코팅된 유리관의 사용에 관한 것이다.

본 발명에 따른 방법에 있어서, 유리관은 유리 용융물을 유화된 유리로 된 자루로 드로잉함으로써, 그리고 유리관으로 열간성형함으로써 성형된다. 상기 용융물은 공지된 드로잉법, 특히 벨로법, 덴너법, 하향 드로잉법(down-draw method), 또는 소정의 다른 바람직한 유리 드로잉법에 의해, 유리관의 형상을 결정하는 중앙 성형체를 넘어 드로잉될 수 있다. 상기 용융물이 드로잉될 때, 유화된 유리로 된 자루가 최초로 성형되고, 이것은 또 다른 열간성형공정에서 유리관으로 드로잉된다. 열간성형은 전형적으로 힘의 어떠한 외부적 적용없이 일어남에도 불구하고, 이것은 본 발명의 다른 실시예에 따르면 배제되지 않는다. 이 방법에 있어서, 기질은 유화된 유리로 된 자루 내로 추가적으로 도입되거나 또는 내보내지는데, 이것에 의해 내부면이 코팅되고, 이 내부면은 이하에 설명되는 바와 같이, 물리적으로 또는 화학적으로 개선된다.

본 발명에 따르면, 상기 기질은 분산매(dispersion)로서 도입되거나 또는 내보내지고, 내부면은 열간성형 동안에 상기 기질 또는 분해산물 또는 반응산물에 의해 코팅된다. 본 발명에 따르면, 분산매는 서스펜션의 형태로 또는 에어로졸로서, 즉 액체 또는 기체 내에서 미세하게 분산된 고체입자들의 형태로 존재할 수 있다. 서스펜션의 사용도 인지가 가능하다. 소정의 경우에, 상기 기질은 도입될 때 큰 표면적을 가지는데, 이것은 열간성형 동안에 고온의 내부면과의 반응, 예를 들어 이하에 상세히 기술될 화학적 반응들 또는 분산을 장려하고 가속화시킨다. 본 발명에 따르면, 액체 또는 고체 입자들의 매우 미세하게 분산된 상태는 또한 유리관의 전체 내부면의 코팅조차도 가능하게 한다. 또 다른 장점은 본 발명에 따른 방법이 연속적으로 또는 반연속적으로 수행될 수 있고, 그 결과 유리관이 연속적으로 또는 반연속적으로 드로잉될 수 있다는 것이다.

도입된 기질의 유형에 따라 그리고 각각의 공정 파라미터에 따라, 다양한 상이한 공정들이 유리관의 바람직한 내부 코팅을 생성하기 위하여 실행될 수 있다. 예를 들어, 분산에 의해, 내부면에서의 이온의 표적화된 고갈, 특히 표적화된 나트륨 고갈이 일어날 수 있다. 또는 분산에 의해, 유리관의 표적화된 내부 코팅이 예를 들어 이하에 설명될 가수분해적 저항을 증가시키기 위해 일어날 수 있다. 본 출원의 문맥에서 '내부 코팅(internal coating)'이란 용어는 따라서 열간 성형 동안 유리관의 여전히 고온인 내부면의 물리적 또는 화학적 개량을 위한 어떠한 적절한 공정도 포함한다.

상기 기질은 또한 다양한 공정들을 기초로 하는 유리관의 내부 코팅에 기여하는 다수의 기질들을 포함하는 혼합물의 형태로 도입되거나 또는 내보내질 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 분산매는 미리 정해진 과도한 압력에서 유화된 유리 자루 내로 도입되거나 또는 내보내진다. 이것에 의해 얻어질 수 있는 에어로졸의, 서스펜션의 또는 에멀전의 비교적 빠른 유속은 예를 들어, 각각의 기질이 열간성형 영역 내로 도입되거나 또는 내보내지는 것을 가능하게 하는데, 이것은 상기 기질이 열분해되고, 반응하고, 침전하고 또는 이와 유사한 것을 수행하는 온도를 초과하는 임계온도 이하의 온도에서이다.

선택된 과도한 압력의 경우에, 파라미터가 사용가능한데, 이것은 제어되거나 조절되기 쉽고, 열간성형 영역 내로 도입된 에어로졸의 양에 영향을 미친다. 이것에 의해, 유리관의 내부 코팅의 레벨이 과도한 압력을 변화시킴으로써 제어되거나 조절될 수 있다. 이러한 제어는 전자적으로, 또는 예를 들어 동질성, 적용범위의 정도, 화학적 조성 및/또는 두께와 같은 코팅 파라미터들을 결정하는 것을 기초로 하는 작업자에 의해 착수될 수 있다. 코팅의 이러한 조사는 본질적으로 이미 냉각된 유리관, 특히 배치(batch)로부터의 샘플 유리관을 가지고 착수될 수 있다. 또 다른 실시예에 따르면, 코팅은 또한 진행중인 제조 공정동안에 조사될 수도 있고, 코팅 공정의 연속적인 조절의 기초로서 역할을 수행할 수도 있다.

코팅 공정의 적절한 제어 또는 조절은 물론 기질의 투여를 위한 투여장치의 적절한 제어 또는 조절에 의해 에어로졸 내의 기질의 농도의 적절한 선택에 의해 달성될 수 있다.

또 다른 실시예에 따르면, 에어로졸이 공정기체 내에 형성되는데, 이것은 유화된 유리로 된 자루 내로 붙어진다. 이러한 공정기체는 특히 CO₂, 희가스들 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 이것에 산소가 적절한 농도로 첨가될 수 있다. 그러나, 공정기체는 원칙적으로 심지어 순수 산소의 정도로 대기에 비해 더 많은 산소함량을 가질 수도 있는데, 이것은 열간성형 공정에서 에어로졸 입자들의 또 다른 반응을 위해 바람직할 수 있다.

또 다른 실시예에 따르면, 에어로졸이 성형체의 전방 단부에서의 출구 구멍을 통해 도입되는데, 이것을 통해 유리 용융물이 드로잉된다. 이를 위해, 성형체는 적절히 축방향의 내부 구멍을 가지는데, 따라서 전술한 출구는 에어로졸을 위한 입구와 연통될 수 있다. 이 입구는 상기 장치의 비교적 저온의 영역에 제공될 수 있는데, 이것은 에어로졸 내의 공급을 위한 단순한 호스 또는 라인 연결의 사용을 가능하게 한다.

또 다른 실시예에 따르면, 에어로졸, 서스펜션, 에멀전 내의 고체 또는 액체 입자들은 약 5 μm 보다 더 작은 평균지름을 가진다. 에어로졸의 결과적인 큰 표면적은 예를 들어 내부 코팅을 위한 입자들의 신속하고 완벽한 반응을 가능하게 한다. 에어로졸 입자들의 평균지름이 약 3 μm 보다 더 작을 경우에, 입자들의 더 빠르고 더 완벽한 반응이 달성된다. 약 1 μm 보다 더 작은 평균 입자지름을 가질 경우에, 입자들의 더욱 완벽하고 빠른 반응이 달성된다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 도입된 기질은 유리관의 열간성형 동안 열분해된다. 이러한 수단에 의해, 기질은 열간성형 공정 동안 사용 가능하게 될 수 있는데, 이것은 내부면의 물리적 또는 화학적 개선에 의한 내부 코팅에 적절하다.

또 다른 실시예에 따르면, 에어로졸은 극도로 미세하게 분쇄된 또는 나노 크기의 유기금속 화합물로부터 형성된다. 관련 금속은 알칼리금속을 제외한 모든 금속을 포함하는 그룹으로부터 선정될 수 있다. 유기금속 화합물은 예를 들어 시트르산염, 주석산염, 유산염, 등일 수 있다.

상기 금속화합물들로 바람직한 적절한 금속들은 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄이며, 여기서 규소 및 알루미늄이 더 바람직하고, 규소가 특히 바람직하다. 또한 적어도 2개의 상이한 금속들을 포함하는 2개 또는 그 이상의 금속화합물이 생각될 수 있는데, 여기서 적어도 1개의 유기 규소화합물을 포함하는 혼합물이 바람직하다. 특히 하나의 구성성분으로서 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane)을 함유하는 혼합물들이 바람직하다. 상기 혼합물들에 관하여, 그러나 특히 전술한 바람직한 금속들을 함유하는 화합물들을 포함하는 적절한 화합물들의 모든 조합들이 또한 생각될 수 있다. 고려될 수 있는 유기금속 화합물들의 유기적 성분은 1 내지 10의 탄소원소들을 가지는 그룹들 "R"이다. 이것들은 직선형 고리들(분기되지 않음), 분기되거나 또는 환식(cyclic)일 수 있다. 상기 그룹들은 또한 산소원자들을 함유할 수 있는데, 여기서 바람직한 실시예에 따르면, 상기 산소원자는 금속원자에 구속된다. 금속원자에 대해 산소원자에 의해 구속받는 특히 바람직한 그룹들의 예들은 메톡시기(methoxy), 에톡시기(ethoxy), 프로폭시기(propoxy) 및 부톡시기(butoxy)이다. 3 및 그 이상의 탄소원자들을 가지는 그룹들에 있어서, 탄소 함량은 어떠한 가지 내에, 즉 분기되지 않은 형태(n-형태), 이소 형태(iso-form), 또는 2차 또는 3차 형태 내에 존재할 수 있다. 아세틸록시기(acetyloxy) 또는 프로피오닐록시기(propionyloxy)와 같은 아실옥시기(acyloxy)-그룹들도 또한 적절하다. 또한 알킬카르보닐기(alkylcarbonyl), 알킬디카르보닐기(alkyldicarbonyl) 및 알콕시카르보닐기(alkoxycarbonyl) 그룹들을 포함하는 그룹들 R도 사용가능하다. 금속으로서 규소를 함유하는 화합물들, 그리고 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 아세틸록시기, 프로피오닐록시기, 알킬카르보닐기, 알킬디카르보닐기 또는 알콕시카르보닐기로부터 선택된 R 그룹이 특히 바람직하다. 일 실시예에 따르면, 유기금속 화합물은 테트라알콕시실란(tetraalkoxysilanes)의 그룹에 속한다. 테트라에톡시실란 화합물이 특히 바람직하다.

또 다른 실시예에 따르면, 상기 에어로졸은 미세하게 분쇄된 또는 나노 크기의 금속산화물로부터 형성된다. 상기 금속화합물은 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂를 포함하는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 산화규소 및 산화알루미늄이 특히 바람직하고, 산화규소가 가장 바람직하다.

또 다른 실시예에 따르면, 액체의 에멀전 또는 서스펜션, 산소를 함유하는 유기금속 화합물이 형성된다. 상기 유기금속 화합물은 요소들 즉, 규소, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있는데, 여기서 규소 및 알루미늄이 더 바람직하고, 규소가 특히 바람직하다. 또한, 적어도 2개의 상이한 금속들을 포함하는 2 또는 그 이상의 금속화합물들의 혼합물도 생각될 수 있는데, 여기서 적어도 하나의 유기규소 화합물을 함유하는 혼합물이 바람직하다. 적절한 산소를 함유하는 R 그룹들에 대해 상세한 설명이 참고될 것이다.

본 발명의 또 다른 태양은 중공형상의 내부적으로 코팅된 유리체, 예를 들어, 제약학적 적용들을 위한 내부적으로 코팅된 유리 용기, 백라이트용 LCD 표시장치들을 위한 형광램프, 플래시 방전램프 또는 할로겐 백열램프(왜냐하면 SiO₂층은 유리 내에서 나트륨 이온에 대한 차단층으로서 작용할 수 있기 때문이다)와 같은 조명으로 더 가공하기 위한, 전술한 방법에 따

라 제조된 내부적으로 코팅된 유리관의 사용에 관한 것이다. 본래, 전술한 방법으로 만들어진 유리관들은 화학적 플랜트 디자인을 위해, 화학적으로 활동적인 매체용 유량계를 위해, 분석적 목적을 위해(예를 들어 뷰렛관들, 적정(titration) 실린더들을 위해), 특수한 목적들을 위한 시험관들을 위해, 활동적인 매체 내에서 전극들을 측정하기 위한 재킷들을 위해, 방전 램프로서, 생물공학적인 반응자들을 위한 구성부품으로서, 그리고 의학적인 목적을 위한 용기들(예를 들어, 앰플들, 작은 병들, 주사기 몸체들, 실린더형 앰플들, 등)로서 사용될 수 있다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 방법은 예를 들어 보로실리케이트(borosilicate) 유리 또는 소다석회(soda-lime) 유리와 같은 저용융점 유리로 제조되는 유리관들의 내부 코팅을 위해 사용된다. 이롭게는, 이러한 튜브들은 경제적으로 제조되고 성형된다. 이러한 형태의 유리의 예들은: Duran[®] 보로실리케이트(Schott), Fiolax[®] Klar(Schott), Fiolax[®] Brown(Schott) 및 Kimbel N51A(Kimbel)이다. 본래, 본 발명에 따른 방법은 또한 석영유리와 같은 고용융점 유리로 만들어진 유리관들에도 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 태양은 전술한 방법으로 사용하기 위한, 내부적으로 코팅된 유리관을 제조하기 위한 장치의 제공에 관한 것이다. 이러한 유형의 장치는 그 자체를 넘어 유리 용융물이 유화된 유리로 된 자루를 형성하도록 드로잉되는 성형체를 구비하는데, 여기서 성형체의 전방 단부에 유화된 유리로 된 자루 내로 기질을 도입하거나 내보내기 위한 출구 구멍이 형성된다. 본 발명에 따르면, 상기 장치는 전술한 바와 같이 에어로졸을 생성하기 위한 에어로졸 발생기를 포함하는데, 여기서 에어로졸 발생기는 출구 구멍과 연통되며, 따라서 기질은 유화된 유리로 된 자루 내로 에어로졸로서 도입되거나 또는 내보내질 수 있다.

본 발명은 이하에 더욱 상세히 그리고 첨부도면의 참조에 의한 예시적인 방법으로 상세히 설명될 것이며, 또 다른 특징들, 장점들 및 목적들을 개재한다.

도면의 처음부터 끝까지, 동일한 참조부호들이 동일한 요소들 또는 요소그룹들 또는 대체로 동일한 기술적 효과를 가지는 것에 인용된다.

발명의 구성

도 1이 도시하는 바와 같이, 번호 1로 전체로서 식별되는 드로잉 장치는, 그 내부에 함유된, 적절히 조절된 용융유리(5)를 공급하기 위하여 베이스(2), 측벽(3) 및 상부 커버(4)를 구비하는 용융물 공급기를 포함한다. 유출링(outflow ring)에 의해 범위가 정해진 출구 구멍이 베이스(2)에 형성되는데, 이 출구 구멍을 통해 유리 용융물이 빠져나온다. 출구 구멍과 함께 빠져나가는 용융물의 양을 제어하는 환형 캡을 형성하는, 드로잉 니들로서 형상화된 성형체(10)가 출구 구멍 아래에 배치된다. 화살표 F에 의해 지시되는 바와 같이, 빠져나온 유리 용융물(7)은 성형체(10)를 넘어 드로잉된다. 성형체(10)의 하류에, 유화된 유리로 만들어지고 또한 드로잉 구(bulb)로 지시되는, 호스와 유사한 형성물이 형성된다. 이러한 열간성형 영역에서, 유화된 유리는 여전히 본뜰 수 있거나 또는 변형가능한데, 즉 유화된 유리의 온도는 각각의 유리 유형의 유화온도 이상에 놓여진다. 도 1에 따르면, 열간성형 영역에서, 유리 용융물은 자유 성형 공정에 의해 유리관(9)으로 변화되고, 드로잉이 완료된다. 공지된 벨로법에 따른 이러한 유리 드로잉 공정에서, 유리관(9)의 내부 형상은 성형체(10)의 형상에 의해 미리 정해지고, 열간성형 영역에서의 상태 및 유리관(9)의 벽 두께는 특히 환형 캡, 유리 용융물(5)의 온도 및 드로잉 속도에 의해 결정된다.

도 1에 따르면, 성형체(10)를 고정하기 위해 사용되는 축(11)은 축방향 내부 구멍(12)을 가지는데, 이것은 출구 구멍(14)을 거쳐 유화된 유리로 만들어진 자루(8) 내에서 열간성형 영역으로 향하는 길을 제공한다. 도 1에 따르면, 축(11)은 용융물(5)과 상부커버(4)에서의 구멍(6)을 관통하여 연장되고, 그럼에도 불구하고 다른 배열들이 제공될 수 있다. 성형체(10) 및 축(11)은 예를 들어 백금 또는 백금합금과 같이, 열에 강하고 적절히 반응하지 않는 금속으로 코팅될 수 있는 적절한 내화재료로부터 성형된다. 도 1에 따르면, 축(11)의 상단에는 입구(13)가 형성되는데, 이것을 통해 공정기체가 축방향 내부 구멍(12)을 거쳐 열간성형 영역으로 불어질 수 있다. 본 발명에 따르면, 이하에 설명되는 바와 같이, 유화된 유리로 된 자루(8)의 그리고 관(9) 내부의 내부 코팅을 일으키기 위하여 적절한 에어로졸이 또한 입구(13)를 통해 열간성형 영역 내로 도입되거나 또는 내보내진다.

도 2는 본 발명에 따른 덴너법에 의해 내부적으로 코팅된 유리관을 드로잉하기 위한 장치를 도시한다. 도 2에서, 빠져나온 유리 용융물(7)은 내화재로 된 회전 실린더(20)의 외주면에 도달하는데, 이것은 상술한 바와 같이, 금속으로 코팅될 수 있다. 실린더(20)의 회전에 기인하여 동일한 두께의 원통형 재킷(25)이 실린더의 외주면 상에서 유리 용융물로부터 형성되는데, 상기 재킷은 화살표 F에 의해 지시되는 도 2에서 우측으로 드로잉된다. 따라서, 상술한 방법에서, 가열된 유리로 된 자루(8)는 실린더(20)의 전방단부에 형성되고, 이것은 차례로 열간성형에 의해 유리관(9)으로 변형된다. 도 2에 따르면,

후방 베어링(26) 및 전방 베어링(27)은 동심의 구동축(21) 상에 존재하는데, 이것은 출구(24)를 통해 열간성형 영역 내로 개방되는 축방향 내부 구멍(22)을 가진다. 도 2에 따르면, 내부 구멍(22)은 열간성형 영역으로 불어질 공정기체 및 에어로졸의 진입을 위해 구동축(21)의 비교적 저온인 부분에서 입구(23)를 가진다.

도 3은 본 발명에 따른 에어로졸을 생산하기 위한 부분을 도시한다. 도 3에 따르면, 혼합밸브(32)의 도움으로, 공기라인(30)으로부터의 주위공기 및/또는 예를 들어 될 수 있는 한 산소와 혼합된 질소, 이산화탄소, 희가스와 같은 공정기체는 라인(33) 내로 안내되는데, 이것에 의해 라인(35) 내에서의 압력 및 유속이 조절밸브(34)의 도움으로 적당하게 안내된다. 압력 제어 또는 조절 수단(44)은 신호 라인(45)를 통해 조절밸브(34)를 제어함에 의해 압력을 제어 또는 조절할 수 있다. 도 3에 따르면, 라인(35) 내의 기체의 부분은 라인(37)을 거쳐 용기(36)로 안내되는데, 이것은 유리관의 내부코팅을 위한 기질을 저장한다. 이 기질은 미세하게 분쇄된 분말 또는 액체일 수 있다. 액체의 또 다른 컨디셔닝을 위하여, 용기(36)는 증기 압력 및 액체(39)의 온도를 조절하기 위하여 적절히 가열될 수 있다. 라인(38)에 의하면, 액체 또는 분말화된 고체는 라인(40)으로 공급되는데, 이것은 마침내 에어로졸을 발생시키기 위한 주사 또는 주사장치(41)로 된다. 에어로졸은 라인(42)을 통해 전술한 드로잉 장치의 입구 내로 도입되거나 또는 내보내진다. 연결라인(42)에서의 실제 압력은 측정될 수 있고 신호 라인(43)을 통해 압력 제어 또는 조절 수단(44)으로 전해진다. 결과적으로, 이 수단에 의해 에어로졸은 드로잉 장치의 성형체의 축방향 내부 구멍을 통해 열간성형 영역 내로 도입되거나 또는 불어질 수 있는 공정기체 또는 또 다른 적절한 기체 내의 액체 또는 고체입자들의 분산에 의해 형성된다. 주사장치(41)에 관한 파라미터들은 에어로졸의 입자들이 약 5 μm 보다 더 작은 평균 지름, 바람직하게는 약 3 μm 보다 더 작은 평균 지름, 그리고 가장 바람직하게는 약 1 μm 보다 더 작은 평균 지름을 가지도록 선택될 수 있다. 에어로졸은 약 200 °C 이하의 온도, 즉 에어로졸 내의 반응성 기질이 열분해되는 그러한 온도 이하에서 열간성형 영역 내로 도입된다. 내부 코팅을 위한 반응성 기질의 반응 및/또는 적층은 따라서 바람직하게는 유효된 유리로 된 자루(8)의 영역에서 고온의 유리표면과 접촉하게 된다.

실시예 1

이 실시예에서, Fiolax에서 제조된 유리관이 내부적으로 코팅되었다. 이 관은 초당 0.733 m의 드로잉 속도 및 시간당 670 kg의 생산속도에서 30.0 mm의 외경 및 1.20 mm의 두께로 드로잉되었다. 유리관의 절단길이는 158 cm였다. 가수분해적 저항은 이하에 설명될 RS-TA 2010에 대한 시험으로 확인되었다. 또한, 유리관의 내부 코팅은 SIMS 분석(2차 이온 질량 분광기)에 의해 약 160 nm의 깊이로 시험되었다. 유리 조성에 있어서 중대한 변화는 없었다. 얻어진 층 두께는 50 nm 내지 100 nm의 범위였다.

에어로졸은 유기금속 화합물들 또는 금속산화물들의 미세하게 분쇄된 또는 나노 크기의 분말로부터 형성된다. 어떠한 금속이라도 알칼리금속만 제외한다면 사용될 수 있었다. 유기금속 화합물은 특히 시트르산염, 주석산염 및 유산염을 포함한다. 조사된 금속화합물은 SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 및 TiO₂이다. 이하의 표는 사용된 다양한 분말들에 대해 얻어진 결과를 나타낸다. 20% 이상의 유리의 가수분해적 저항의 향상은 이하에 설명되는 바와 같이 RS-TA 2010 시험을 사용하여 얻어졌다

| Powder (파우더) | Blowing medium (취입 매질) | Powder consumption (파우더소비), g | Notes | Batch No. | M value Na ₂ O output mg/l |
|--------------------------|------------------------|-------------------------------|--|-----------|---------------------------------------|
| | Air | | 튜브 기하학적 구조로의 변환 및 도징(dosing) 시스템의 설비; 기준 값의 결정 (Conversion to tube geometry and installation of the dosing system; determination of a reference value) | 0 | 0.32 |
| Al-acetotartrate | Air | 49 | 취입 매질의 변화 | 5 | 0.28 |
| Al-lactate | Air | | | 7 | |
| Al-lactate | N ₂ | 20 | 취입 매질의 변화 | 8 | 0.27 |
| Aerosil SiO ₂ | N ₂ | | | 10 | 0.25 |
| Aerosil SiO ₂ | Air | 16 | 취입 매질의 변화 | 11 | 0.28 |

특히 유리관들의 내부 코팅으로부터 물로의 Na₂O의 방출시 가수분해적 저항을 결정하기 위해 전술한 RS-TA 2010 시험 절차에 대해 사용되는 방법이 이하에 상세히 설명될 것이다.

이 절차는 DIN 52 329 시험 절차를 기초로 한다. 유리관들의 내부면의 물 저항을 결정하기 위한 압력솔 공정이다(또한 DIN 52 329, DIN 52 339-2, ISO 4502-2, DAB, Ph.Eur. 참조). $2.5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 의 압력에 대해 설계된 고압 증기 압력솔이 사용되는데, 이것은 유지되어야 할 $121 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도 조건을 가능하게 한다. 추가적으로 산소 연결을 가지는 토치램프로 Arnold 모델(탁상용 버너)가 사용되었고, 용기를 채우기 위한 디스펜서 또는 뷰렛, 오토클레이브(autoclave) 내에서 시험하는 도중에 관을 감싸기 위한 알루미늄 호일, 및 원자 흡수 분광계(FAAS) 또는 원자 방출 분광계(AES)가 또한 사용되었다.

다음은 시약들로서 사용된다: 세척수로 단순히 증류된 또는 중성화된 물; 탑업(top-up)수로 일산화탄소가 대체로 없으며 가수분해적 저항 분류 ISO 719-HGB 1에 속하는 유리로 만들어진 관 내에서 끓임으로써 기체들이 용해된 2회 증류수. 이 물은 사용 전 바로 즉시 시험할 때 메틸레드(methyl red)에 대해 중성이어야 하는데, 즉 2방울의 메틸레드 지시용액을 25 ml의 물에 첨가할 때 5.5 ± 0.1 의 pH값에 상응하는 주황-빨강 배색(보라 또는 황색 아님)을 형성하여야만 한다; 메틸레드 지시용액으로서, 100 ml의 2회 증류수에 용해된 25 mg의 메틸레드의 나트륨염이 사용된다; Na_2O 의 스톡(stock) 용액으로서, 110°C 에서 2시간동안 건조된 염화나트륨과 탑업 용액으로부터 만들어지는 1000 mg의 $\text{Na}_2\text{O/l}$ (1 mg의 $\text{Na}_2\text{O/ml}$ 에 상응); Na_2O 의 표준 용액으로서, 분광계를 위한 보정 용액으로 사용되었고, 스톡 용액과 다음의 농도들: 0.5 - 1.0 - 1.5 - 2.0 - 2.5 - 3.0 - 4.0 - 5.0 mg의 $\text{Na}_2\text{O/l}$ 을 가지는 탑업수로부터 만들어진다; K_2O 스톡 용액으로서, 2시간동안 110°C 에서 건조된 염화마그네슘과 탑업수(top-up water)로부터 만들어지는 1000 mg의 $\text{K}_2\text{O/l}$ (1 mg의 $\text{K}_2\text{O/ml}$ 에 상응); K_2O 의 표준 용액으로서, 분광계를 위한 보정 용액으로 사용되었고, 스톡 용액과 다음의 농도들: 0.5 - 1.0 - 1.5 - 2.0 - 2.5 - 3.0 - 4.0 - 5.0 mg의 $\text{K}_2\text{O/l}$ 을 가지는 탑업수로부터 만들어진다.

시료 준비: 시험은 각각의 경우에 4개의 관들을 사용하여 실행되었다.

a) 각각의 단부에서 폐쇄된 관들의 경우에, 360 mm의 긴 부분이 단부로부터 분리되고, 어떠한 압력 균등 구멍도 포함하지 않는다. 관 단부는 다시 베이스로부터 120 mm의 거리에서 다시 절단되었다. 베이스들을 가지는 관 부분들은 폐기되었다.

b) 각각의 단부에서 개방된 관들의 경우에, 다시 360 mm의 긴 부분이 분리되었고, 관 단부는 120 mm의 거리에서 다시 절단되고 폐기되었다.

240 mm의 긴 부분들은 퍼짐 단계까지 토치램프 또는 탁상용 버너에 대해 회전하는 동안에 중앙에서 가열되고 잡아 끊어졌다. 결과적으로 남게 되는 120 mm 길이의 8조각 각각은 회전 동안 액적 형성까지 모세관을 가지는 단부에서 가열되었다. 액적 그 자체는 고온 유리의 경우에 조심스럽게 떨어뜨려졌다. 이 시험관 베이스는 입으로 간단히 붓으로써 둥근 형상으로 용융되었다.

시험은 다음과 같이 실행되었다.

관들의 행균 및 충전: 관들은 세척액으로 2회에 걸쳐 줄곧 행균졌고 오토클레이빙을 하기 위한 충전 바로 직전에 탑업수로 재차 행균졌다. 행균 후에, 관들은 표 1에 주어진 충전 체적(구멍 아래로 20 mm에 상응)을 이용하여 탑업수로 채워졌고 알루미늄 호일로 감싸졌다.

표 1: 충전 체적의 결정 및 Na_2O 방출에 대한 한계값들

| Internal Diameter, (내경) mm | Filling Volume (충전 체적) , ml | Limit Values (한계 값) in NaO ₂ /l | Internal Diameter (내경) , mm | Filling Volume (충전 체적) , ml | Limit Value (한계 값) in mg NaO ₂ /l | Internal Diameter (내경) , mm | Filling Volume (충전 체적) , ml | Limit Value (한계 값) in mg NaO ₂ /l |
|----------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|--|
| 5.3 | 2.0 | 1.10 | 13.0 | 12.0 | 0.50 | 26.1 | 48.0 | 0.40 |
| 5.6 | 2.2 | 1.00 | 13.6 | 13.0 | 0.50 | 26.6 | 50.0 | 0.40 |
| 5.8 | 2.4 | 1.00 | 14.1 | 14.0 | 0.50 | 27.1 | 52.0 | 0.30 |
| 6.1 | 2.6 | 1.00 | 14.6 | 15.0 | 0.50 | 27.6 | 54.0 | 0.30 |
| 6.3 | 2.8 | 1.00 | 15.0 | 16.0 | 0.50 | 28.1 | 56.0 | 0.30 |
| 6.5 | 3.0 | 1.00 | 15.5 | 17.0 | 0.50 | 28.6 | 58.0 | 0.30 |
| 6.7 | 3.2 | 0.80 | 16.0 | 18.0 | 0.50 | 29.1 | 60.0 | 0.30 |
| 6.9 | 3.4 | 0.80 | 16.4 | 19.0 | 0.50 | 30.1 | 64.0 | 0.30 |
| 7.1 | 3.6 | 0.80 | 16.8 | 20.0 | 0.50 | 31.0 | 68.0 | 0.30 |
| 7.3 | 3.8 | 0.80 | 17.6 | 22.0 | 0.40 | 31.9 | 72.0 | 0.30 |
| 7.5 | 4.0 | 0.80 | 18.4 | 24.0 | 0.40 | 32.8 | 76.0 | 0.30 |
| 7.7 | 4.2 | 0.80 | 19.2 | 26.0 | 0.40 | 33.6 | 80.0 | 0.30 |
| 7.9 | 4.4 | 0.80 | 19.9 | 28.0 | 0.40 | 34.5 | 84.0 | 0.30 |
| 8.1 | 4.6 | 0.80 | 20.6 | 30.0 | 0.46 | 35.3 | 88.0 | 0.30 |
| 8.2 | 4.8 | 0.80 | 21.3 | 32.0 | 0.40 | 36.1 | 92.0 | 0.30 |
| 8.4 | 5.0 | 0.80 | 21.9 | 34.0 | 0.40 | 36.9 | 96.0 | 0.30 |
| 9.2 | 6.0 | 0.65 | 22.6 | 36.0 | 0.40 | 37.6 | 100 | 0.30 |
| 10.0 | 7.0 | 0.65 | 23.2 | 38.0 | 0.40 | 39.4 | 110 | 0.25 |
| 10.6 | 8.0 | 0.65 | 23.8 | 40.0 | 0.40 | 41.2 | 120 | 0.25 |
| 11.3 | 9.0 | 0.65 | 24.4 | 42.0 | 0.40 | 42.9 | 130 | 0.25 |
| 11.9 | 10.0 | 0.65 | 24.9 | 44.0 | 0.40 | 44.5 | 140 | 0.25 |
| 12.5 | 11.0 | 0.50 | 25.5 | 46.0 | 0.40 | 46.1 | 150 | 0.25 |

오토클레이브 가열(Autoclave heating): 준비되고 충전된 관들을 제공된 거치대 내에 놓아두고, 오토클레이브 내에 필요한 양의 증류수를 충전하였다. 오토클레이브의 폐쇄 후에, 가열이벤틸레이션 밸브 개방과 함께 증기의 활발한 유동이 날려 없어질 때까지 실행하였다. 이러한 증기 유동은 10분 동안 계속되는 것을 가능하게 하였고, 이 시간 이후에 밸브는 폐쇄되었으며 1 °C/min의 속도로 증가된 온도가 121 °C가 되었다. 이 상태는 ± 1°C에 대해 30 ± 1 min로 유지되었다. 이 시험 기간에 뒤이어 온도는 1 °C/min의 속도로 낮춰져 100 °C로 되었다. 환기 후에, 고온의 샘플들은 오토클레이브로부터 제거되었고 30분 내에 실내온도로 냉각되었다.

불꽃 광도 측정(Flame photometry measurement): 개개의 냉각된 관들의 내용물이 직접(즉, 따라 내거나 또는 세척 없이) FAAS 또는 FAES의 불꽃 내로 분무되었다. Na₂O 및 K₂O의 농도는 미리 기록된 Na₂O 및 K₂O 보정 곡선을 기초로 하여 결정되었다. 일련의 측정이 유지되었고 각각의 관들에 대해, 각각 측정된 Na₂O 값에 대해 상응하는 K₂O 값이 증명될 수 있다. < 0.10 mg의 K₂O/l의 측정값들에 대해, 상기 결과들은 평가를 위해 무시되었다.

평가(Evaluation): 관 및 베이스에 대해 측정된 값들이 각각 평가되었고, 각각의 평균값이 산출되었고 그 다음에 관련된 시험보고서에 기입되었다. 이슈화된 방출에 있어서, 측정값은 표 1에 주어진 한계값 이하로 떨어졌다. 상기 값이 한계값을 초과할 경우, 관의 시험은 가능하다면 차후 시점에서 반복된다.

한계값들: 상술한 절차에 사용된 한계값들은 ISO 719 HGB 1의 내수성 클래스(water resistance class)의 유리들의 경우에 DIN 52339-2 및 ISO 4802-2에 대한 한계값들의 농도에 대략적으로 상응한다.

발명의 효과

이상에서와 같이, 본 발명에 따른 내부적으로 코팅된 유리관들을 제조하기 위한 방법 및 장치에 의하면, 내부적으로 코팅된 유리관들이 용이하면서도 경제적으로 제조할 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 내부적으로 코팅된 유리관들은 예를 들어, 제약학적 적용들을 위한 내부적으로 코팅된 유리 용기, 백라이트용 LCD 표시장치들을 위한 형광램프, 플래시 방전램프 또는 할로겐 백열램프와 같은 조명으로 가공하기 위해 사용될 수 있으며, 예를 들어 뷰렛관들, 적정(titration) 실린더들, 각종 시험관들, 그리고 의학적 목적을 위한 앰플들, 병, 주사기 몸체 등으로도 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

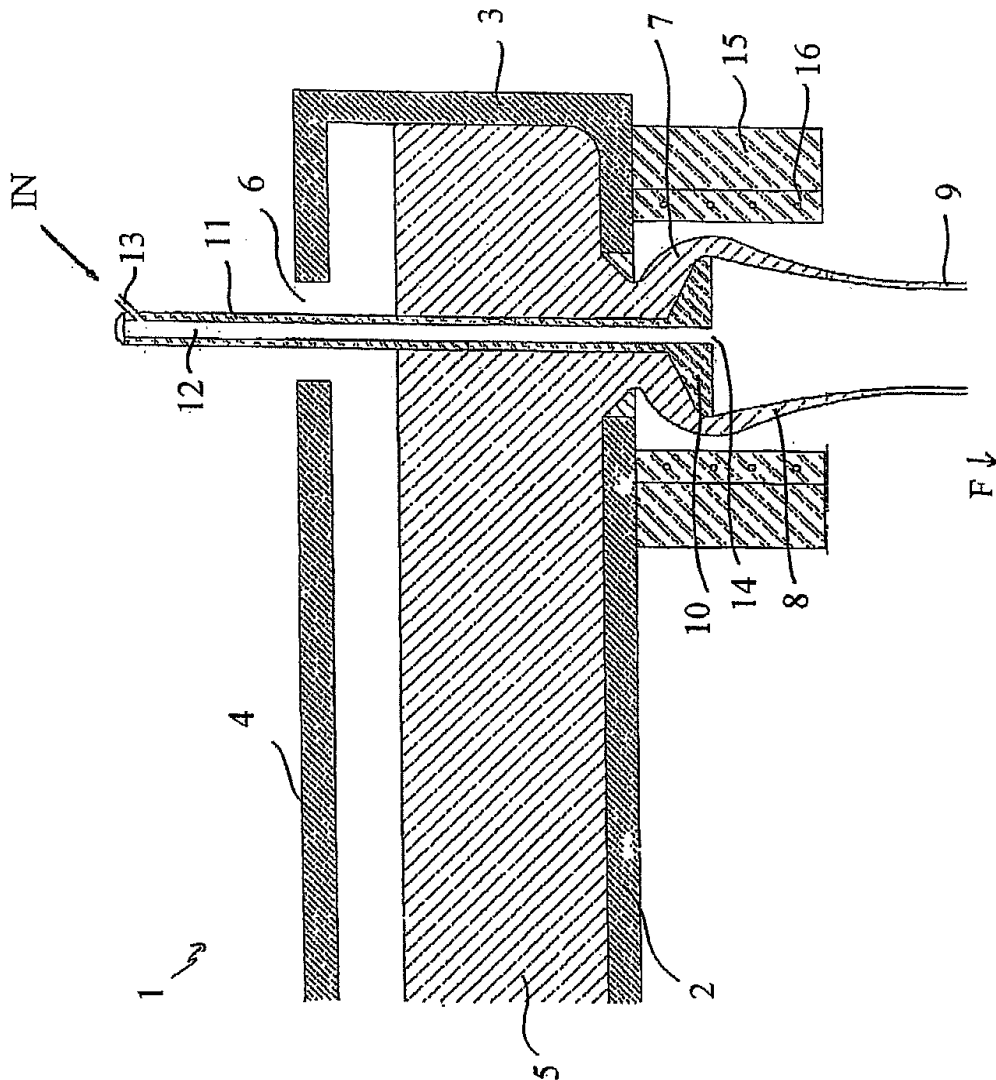
도 1은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 방법을 위한 장치를 개략적 단면도로 도시한다;

도 2는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 방법을 실행하기 위한 장치를 2개의 개략적 단면도로 도시한다;

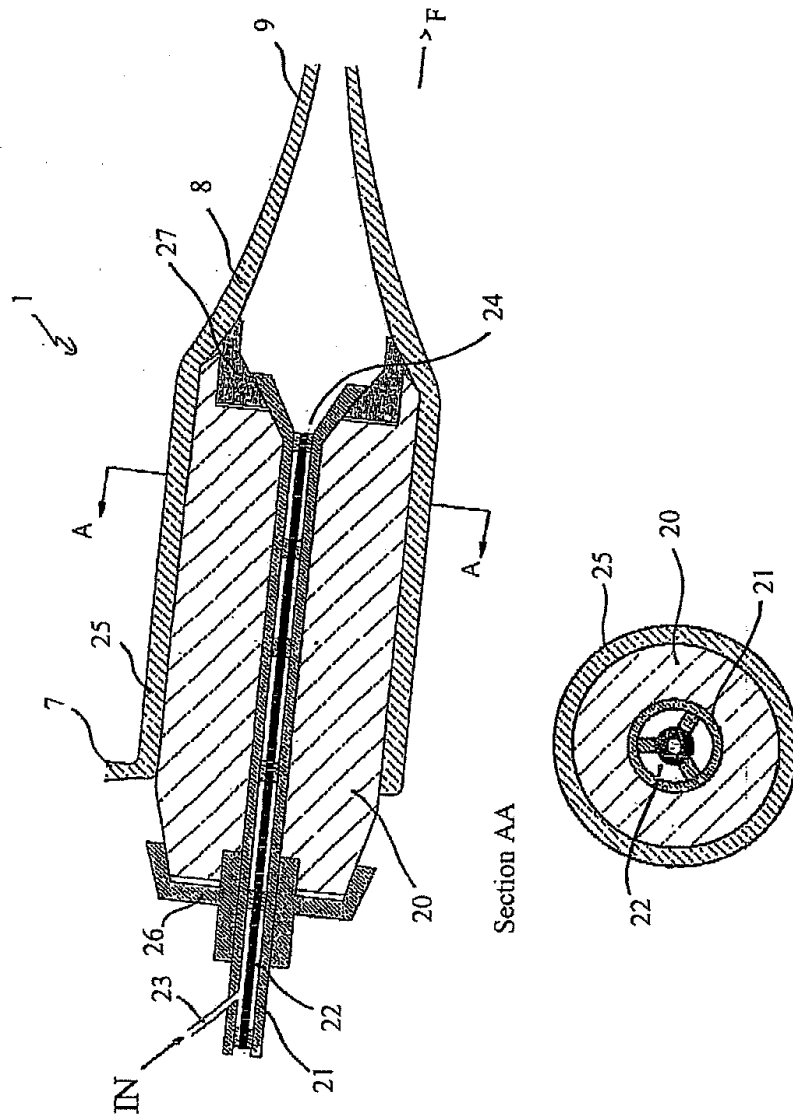
도 3은 본 발명에 따른 에어로졸을 발생시키기 위한 장치를 개략적 블럭다이어그램으로 도시한다.

도면

도면1



도면2



도면3

