



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 328

(11) (B 1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 20 03 80
(21) (PV: 1918-80)

(51) Int. Cl.
C 03 C 3/04

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 15 06 84

(75)
Autor vynálezu HONCŮ ZDENĚK ing., NOVÁ VES NAD NISOU

(54) Opálové sklo

1

Vynález se týká nového opálového skla s optimálním obsahem fluoru, které účelně slučuje příznivé fyzikální a chemické vlastnosti fluoridových a fluoridofosforečných opálových skel a zároveň nahrazuje křídový opál na bázi fosforečnoarzeničného kalení.

Podle literatury se sklo zakalené samotnými fluoridy běžně používá pro výrobu osvětlovacích těles a pro stavební dekorativní účely. V podstatě se jedná o tvrdší sodnovápenatá skla s obsahem kysličníku hlinitého. Potřebného zákalu se docílí obvykle přísadou 5,5 až 8 % hmotnosti fluoru do sklářského kmene. V důsledku vysoké koncentrace fluoridových kaliv ve vsázce a vysoké tavicí teploty je sklovina velice agresivní vůči žáromateriálu pece a těkáním fluoridových exhalací dochází k značnému znečištění ovzduší. Tato skla se však vyznačují dobrými mechanickými vlastnostmi a dobrou chemickou odolností proti vodě a zředěným kyselinám.

V oblasti bižuterního průmyslu se na bázi fluoridofosforečného kalení vyrábějí sytě zakalená skla barvená iontovými barvivy, tj. kysličníky mědi, chromu, manganu, kobaltu, niklu a železa. Jde tu v podstatě o měkká vápenatokremičitá skla s 4 až 7 % hmotnosti kysličníku fosforečného, 1,5 až 1,9 % hmotnosti teoreticky vzneseného fluoru a s 19 až 21 % hmotnosti alkalických kysličníků. Kalicí látky se zavádějí do skla většinou ve formě kostní moučky nebo dikalciumfosfátu a kryolitů. Sklovina se taví obvykle na vícepánvových pecích a zpracovává se ručně do tyčí a tyčinek. Ruční výroba těchto bižuterních polotovárů klade

velké nároky na zručnost i praktické zkušenosti pracovníků a je fyzicky velmi namáhavá. Kvalifikovaných sklářů a tahačů tyčí neustále ubývá, takže používanou technologií nelze pokrýt značné požadavky na sortiment barev, množství tyčoviny a její kvalitu. Sytě zakalená barevná skla z ruční výroby se vyznačují vysokou teplotní roztažností, a tedy i nižší tepelnou odolností, a dále velmi nízkou chemickou odolností proti vodě, která neodpovídá ani 5. třídě podle platné ČSN 70 05 31. Tato skupina barev patří zároveň mezi nejhůře obrusná bižuterní skla vůbec.

V bižuterním průmyslu se bílé rokažlové zboží až dosud vyrábí ze skla kaleného kombinovaným fosforečnoarzeničným kalením. Předností tohoto skla je dobrá tavitelnost za relativně nízké teploty a kvalitní emailově sytý zákal. Vsázka s vysokým obsahem arzeniku je však neúnosně toxická a utavená sklovina způsobuje silnou korozi páneví, žáromateriálu pece a molybdenových elektrod. Tento druh skla není proto vhodný pro tavení na elektrických pecích. Získané křídově opálové sklo se navíc vyznačuje mimořádně nízkou chemickou odolností proti vodě a zředěným kyselinám.

Opálové sklo zakalené samotnými sírany se neužalo v širším měřítku ve sklářské praxi především pro nízkou teplotní stálost sytého zákalu. Z odmišlené kapénkové fáze přesycené sírany dochází při pracovní teplotě k vylučování hrubě krystalických částic zákalu. V důsledku toho se výrazně zhoršují optické, mechanické i chemické vlastnosti skla. Vzhledem k nízkému rozptylu světla, nežádoucí struktuře zákalu, nedostatečné hladkosti povrchu či vysoké křehkosti nejsou síranové opály vhodné pro osvětlovací nebo bižuterní účely ani pro výrobu kvalitní mozaiky.

Nové opálové sklo splňuje všechny nároky kladené na povahu a stálost zákalu bílé barvy i celé široké palety barev ve značném rozsahu sytosti zákalu.

Sklo podle vynálezu je možno tyvit na pánevových nebo vanových pecích a utavenou sklovinu zpracovávat do rozmanitých výrobků nebo do tyčoviny ručním nebo strojním způsobem.

Při přímém zpracování nové opálové skloviny z tavicího agregátu lze získat rozličné zakalené výrobky, od bílých mléčných až po tmavé barevné křídově opály, definované celkovým odrazem bílého světla v rozmezí 1 až 95 %.

Ze strojně tažených tyčí se ručním mačkáním zhotoví bižuterní výlisky s mléčným opálovým zákaem. Tyto polotovary je možno dále podrobit nízkotepelemu zpracování pod deformační teplotou skla. Přitom se během několika minut docílí velmi jemného sytého zákalu, srovnatelného se zákaem výrobků z opálového skla na bázi fluoridofosforečného kalení. Kromě toho je možno strojně taženou tyčovinu přetavovat v elektrických nebo plynových pískách a sklovinu zpracovávat na mechanických mačkadlech. V těchto případech se dosáhne kvalitního sytého zákalu výlisků, takže je není nutno podrobovat druhotnému dokalování.

Nové opálové sklo podle vynálezu je alkalickokřemičité sklo se zvýšeným obsahem kyslíčnicku hlinitého, zakalené kombinovaným síranofluoridovým kalením. Podstata vynálezu spočívá v tom, že sklo obsahuje následující základní složky v hmotnostní koncentraci:

kyslíčnick křemičitý.....	40	až	78 %
kyslíčnick hlinitý.....	1	až	10 %

kysličník sodný a/ nebo draselný.....	9	až	25 %
fluoridy.....	0,50	až	7 %
sířany.....	0,02	až	2 %

Sklo může dále obsahovat:

kysličník boritý.....	stopy	až	5 %
kysličník zinečnatý.....	stopy	až	20 %
kysličník barnatý.....	stopy	až	20 %
kysličník vápenatý.....	stopy	až	6 %
kysličník strontnatý.....	stopy	až	3 %
kysličník berylnatý.....	stopy	až	4 %
kysličník hořečnatý.....	stopy	až	4 %
kysličník olovnatý.....	stopy	až	40 %
kysličník lithný.....	stopy	až	3 %
kysličník fosforečný.....	stopy	až	8 %
kysličník titaničitý.....	stopy	až	6 %
kysličník zirkoničitý.....	stopy	až	3 %
kysličník ciničitý.....	stopy	až	2 %
kysličník arzenitý.....	stopy	až	5 %
kysličník antimonitý.....	stopy	až	3 %
kysličník lanthanitý.....	stopy	až	5 %
sírníky.....	stopy	až	1 %
chloridy.....	stopy	až	3 %
kysličníky vzácných zemin.....	stopy	až	10 %
kysličník železitý.....	stopy	až	4 %
kysličník chromitý.....	stopy	až	2 %
kysličník manganatý.....	stopy	až	7 %
kysličník měďnatý.....	stopy	až	4 %
kysličník kobaltnatý.....	stopy	až	2 %
kysličník nikelnatý.....	stopy	až	2 %
vanad.....	stopy	až	5 %
uran.....	stopy	až	3 %
kaadmium.....	stopy	až	2 %
selen.....	stopy	až	1 %
telur.....	stopy	až	1 %
stříbro.....	stopy	až	0,70 %
zlato.....	stopy	až	0,10 %

Na rozdíl od běžných fluoridových opálů postačí podle vynálezu pro zákal požadované intenzity jen asi 50 % vneseného fluoru. Dále se při snížené koncentraci fluoru dosáhne stejné sytosti a jakosti zákalu jako při použití kombinovaného fluoridofosforečného kalení. Naopak

při zvýšené koncentraci fluoru, případně v kombinaci s jinými kalivy anebo kysličníkem olovnatým, se získá křídový opál vysoké intenzity zákalu, kterým lze nahradit i zakalené sklo na bázi fosforečnoarzeničného kalení.

Sklo dle vynálezu se vyznačuje v porovnání s křídovými opály pro ruční výrobu zlepšenými mechanickými a chemickými vlastnostmi. Vyniká zejména dobrou obrusností a je dostatečně odolné proti vodě a zředěným kyselinám.

Nové opálové sklo má i řadu předností ekonomických. Při přechodu na mechanické zpracování skloviny se kromě úspory kvalifikovaných pracovníků docílí značných úspor vlastních nákladů na výrobu zakaleného zboží.

Vynález umožňuje využít v plné míře domácích zdrojů sklářských surovin a uspořít některé drahé suroviny jako je např. kostní moučka, dikalciumfosfát, potaš, arzenik nebo kryolit.

Dokladem širokých možností využití vynálezu, zejména v oblasti bižuterního průmyslu a výroby užitkového zboží, jsou následující příklady chemického složení skla.

Příklad 1

Nové opálové sklo bílé barvy se sníženým obsahem fluoru a dobrými fyzikálními a chemickými vlastnostmi má například toto chemické složení, vyjádřené v hmotnostní koncentraci:

kysličník křemičitý	66,- %
kysličník hlinitý	8,- %
kysličník sodný	17,4 %
kysličník draselný	5,- %
fluoridy	3,- %
sírany	0,6 %

Uvedené sklo, které tvoří pouze základní složky skla podle vynálezu, se vyznačuje následujícími vlastnostmi:

Střední součinitel délkové teplotní roztažnosti v rozsahu 20 až 300 °C $\alpha = 10,2 \pm 0,4 / 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Jeho hodnota je na úrovni fluoridových opálů, ale je nižší než u fluoridofosforečných opálů. Teplota transformace $t_g = 470 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a Littletonův bod měknutí $t_L = 675 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ jsou shodné s příslušnými parametry bižuterních skel. Celkový odraz bílého světla $O = 82 \%$ je podstatně vyšší než u běžných fluoridových opálů a odpovídá sytosti bílého křídového opálu z ruční výroby. Sklo se podle ČSN 70 05 31 vyznačuje čtvrtou třídou chemické odolnosti proti vodě, která je vyšší než u běžných typů zakalených bižuterních skel.

Předností uvedeného skla je rovněž výrazně lepší obrusnost než jakou vykazuje bílý křídový opál nebo sytá barevná skla na bázi fluoridofosforečného kalení. Sklo podle příkladu 1 je vhodné především pro rozličné bižuterní a užitkové účely.

Příklad 2

Nové opálové sklo bílé barvy se stabilním sytým zákalem a dobrými mechanickými i chemickými vlastnostmi má například toto chemické složení, vyjádřené v hmotnostní koncentraci:

kysličník křemičitý	63,- %
---------------------------	--------

kysličník hlinitý	3,- %
kysličník sodný	14,- %
kysličník draselný	4,8 %
fluoridy	4,- %
sírany	0,6 %
kysličník olovnatý	10,- %
chloridy	0,6 %

Uvedené sklo, které je tvořeno všemi základními a některými dalšími složkami, je poněkud měkčí než sklo v příkladu 1. Jeho hodnota bodu měknutí podle Littletona činí jen 640 ± 10 °C. Celkový odraz bílého světla $O = 90$ % je podstatně vyšší než u běžných fluoridových opálů a odpovídá sytosti křídového opálu na bázi fosforečnoarzeničného kalení.

Sklo podle příkladu 2 se rovněž vyznačuje zlepšenou obrusností a dobrou chemickou odolností proti vodě a zředěným kyselinám, a proto se hodí pro strojní i ruční zpracování na rozmanité bižuterní nebo užitkové zboží, zejména pro výrobu rokajlu a pro přejímání čirého skla.

Příklad 3

Nové opálové sklo barvy sytá zeleň se sníženým obsahem fluoru, stabilním zákalem a dobrou chemickou odolností proti vodě má například toto chemické složení, vyjádřené v hmotnostní koncentraci:

kysličník křemičitý	62,- %
kysličník hlinitý	2,- %
kysličník sodný	11,5 %
kysličník draselný	4,5 %
fluoridy	2,- %
sírany	0,3 %
kysličník zinečnatý	10,- %
kysličník barnatý	2,5 %
kysličník vápenatý	1,1 %
kysličník hořečnatý	0,1 %
kysličník olovnatý	0,3 %
kysličník fosforečný	3,- %
kysličník chromitý	0,4 %
kysličník měďnatý	0,3 %

Uvedené sklo se vyznačuje dobrými tepelnými vlastnostmi a dobrou chemickou odolností proti vodě jako skla v příkladu 1 a 2, a proto je rovněž vhodné pro strojní i ruční zpracování na rozmanité užitkové nebo bižuterní zboží. Při tepelném zpracování skla pod jeho deformací teplotou se dosáhne maximální sytosti a stability zákalu a získá se světlý odstín barvy sytá zeleň, definovaný hodnotou celkového odrazu světla v mezích 23 až 27 %.

Podle příkladu 3 je možno docílit stejné sytosti a kvylity zákalu výrobků, jaké vykazuje zboží vyrobené ručně z fluoridofosforečného opálového skla.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Opálové sklo, vyznačené tím, že obsahuje tyto základní složky v množství, uvedeném v hmotnostní koncentraci:

kysličník křemičitý	40	až	78 %
kysličník hlinitý	1	až	10 %
kysličník sodný a draselný	9	až	25 %
a to buď jednotlivě nebo ve vzájemné kombinaci			
fluoridy	0,50	až	7 %
síraný	0,02	až	2 %

2. Opálové sklo podle bodu 1, vyznačené tím, že obsahuje tyto další složky v množství, uvedeném v hmotnostní koncentraci:

kysličník boritý	stopy	až	5 %
kysličník zinečnatý	stopy	až	20 %
kysličník barnatý	stopy	až	20 %
kysličník vápenatý	stopy	až	6 %
kysličník strontnatý	stopy	až	3 %
kysličník berylnatý	stopy	až	4 %
kysličník hořečnatý	stopy	až	4 %
kysličník olovnatý	stopy	až	4 %
kysličník lithný	stopy	až	3 %
kysličník fosforečný	stopy	až	8 %
kysličník titaničitý	stopy	až	6 %
kysličník zirkoničitý	stopy	až	3 %
kysličník ciničitý	stopy	až	2 %
kysličník arzenitý	stopy	až	5 %
kysličník antimonitý	stopy	až	3 %
kysličník lanthanitý	stopy	až	5 %
sírníky	stopy	až	1 %
chloridy	stopy	až	3 %

3. Opálové sklo podle bodu 1 a 2, vyznačené tím, že pro docílení rozmanitých barev obsahuje tyto barvicí složky v množství, uvedeném v hmotnostní koncentraci:

kysličníky vzácných zemin	stopy	až	10 %
a to buď jednotlivě nebo ve vzájemných kombinacích			
kysličník železitý	stopy	až	4 %
kysličník chromitý	stopy	až	2 %
kysličník manganatý	stopy	až	7 %
kysličník měďnatý	stopy	až	4 %
kysličník kobaltnatý	stopy	až	2 %

kysličník nikelnatý	stopy	až	4 %
vanad	stopy	až	5 %
uran	stopy	až	3 %
kadmium	stopy	až	2 %
selen	stopy	až	1 %
telur	stopy	až	1 %
stříbro	stopy	až	0,70 %
zlato	stopy	až	0,10 %