



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108569845 A

(43)申请公布日 2018.09.25

(21)申请号 201810186488.X

(22)申请日 2018.03.07

(30)优先权数据

102017203997.3 2017.03.10 DE

(71)申请人 肖特股份有限公司

地址 德国美因茨

(72)发明人 C·卡斯 R·艾希霍尔茨

(74)专利代理机构 北京思益华伦专利代理事务
所(普通合伙) 11418

代理人 彭臻臻 赵飞

(51)Int.Cl.

C03C 3/087(2006.01)

C03C 3/085(2006.01)

C03C 3/083(2006.01)

C03B 5/02(2006.01)

权利要求书3页 说明书9页

(54)发明名称

富碱金属铝硅酸盐玻璃的生产工艺,富碱金属铝硅酸盐玻璃及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种用于生产富碱金属铝硅酸盐玻璃的工艺,所述铝硅酸盐玻璃具有含量(以氧化物的mol%计)为4-16mol%的碱金属氧化物、至少4mol%的Al₂O₃、以及0-4mol%的B₂O₃,其中0.15mol%至0.9mol%的氯化物和至少一种选自硫酸盐(以SO₃表示)和CeO₂的组的精炼剂添加至玻璃批料中,并且其中添加在所述批料中的精炼剂的总量为0.17mol%至1.3mol%。

1. 一种用于生产富碱金属铝硅酸盐玻璃的工艺,所述富碱金属铝硅酸盐玻璃具有含量(以基于氧化物的mol%计)为4-16mol%的碱金属氧化物、至少4mol%的 Al_2O_3 、以及0-4mol%的 B_2O_3 ,

所述工艺包括以下工艺步骤:在添加至少两种精炼剂的情况下来配制批料;熔化玻璃;然后热成形所述熔化玻璃,

其特征在于:

0.15mol%至0.9mol%的氯化物和选自硫酸盐(以 SO_3 表示)和 CeO_2 的组中的至少一种精炼剂添加至玻璃批料中,其中添加在所述批料中的精炼剂的总量为0.17mol%至1.3mol%。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:

向所述批料中添加0.17mol%至0.8mol%的精炼剂。

3. 根据权利要求1或2所述的工艺,其特征在于:

向所述批料中添加0.01mol%至0.08mol%的硫酸盐。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的工艺,其特征在于:

向所述批料中添加0.01mol%至0.1mol%的 CeO_2 。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的工艺,其特征在于:

不向所述批料中添加 As_2O_3 和 Sb_2O_3 。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的工艺,其特征在于:

所述玻璃在至少1640°C的温度下熔化。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的工艺,其特征在于:

铝硅酸盐玻璃被熔化,所述玻璃除了包括4-16mol%的碱金属氧化物,至少4mol%的 Al_2O_3 和0-4mol%的 B_2O_3 之外,还包括(以基于氧化物的mol%计):

SiO_2 64-78,

Al_2O_3 4-14,

Na_2O 4-14,

K_2O 0-3,

Li_2O 0-3,

MgO 0-14,

CaO 0-12,

BaO 0-4,

SrO 0-6,

TiO_2 0-2,

ZrO_2 0-1,以及

SnO_2 0-0.4。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的工艺,其特征在于:

除了不可避免的杂质之外,不向所述批料中添加 BaO 、 SrO 、 Li_2O 、 ZrO_2 和 SnO_2 。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的工艺,其特征在于:

铝硅酸盐玻璃被熔化,其包含4-16mol%的碱金属氧化物,优选4-15mol%的 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$,具体包括(以基于氧化物的mol%计):

SiO_2 64-78,

Al₂O₃ 5-14,
Na₂O 4-12,
K₂O 0.5-3,
MgO 0-14,
CaO 1-12, 以及
TiO₂ 0-2;

或者

铝硅酸盐玻璃被熔化, 其包含 (以基于氧化物的mol%计):

SiO₂ 67-78,
B₂O₃ 0-4,
Al₂O₃ 4-9,
Na₂O 8.5-13.7,
K₂O 0-1,
MgO 3-7, 以及
CaO 0-5。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的工艺, 其特征在于:

氯化物以选自碱金属氯化物和碱土金属氯化物的组中的一种或多种组分的形式被添加,

优选地, 氯化物以NaCl的形式被添加。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的工艺, 其特征在于:

硫酸盐以选自CaSO₄、MgSO₄、Na₂SO₄、SrSO₄和BaSO₄的组中的一种或多种组分的形式被添加,

优选地, 硫酸盐以Na₂SO₄的形式被添加。

12. 一种富碱金属铝硅酸盐玻璃, 包含 (以基于氧化物的mol%计):

SiO₂ 64-78,
Al₂O₃ 4-14,
B₂O₃ 0-4,
Na₂O 4-14,
K₂O 0-3,
Li₂O 0-3,
其中Na₂O+K₂O+Li₂O为4-16,
MgO 0-14,
CaO 0-12,
BaO 0-4,
SrO 0-6,
TiO₂ 0-2,
ZrO₂ 0-1,
SnO₂ 0-0.4,
Cl 0.07-0.5,

CeO₂ 0-0.1,

SO₃ 0-0.01, 以及

其中, SO₃+CeO₂为0.002-0.1。

13. 根据权利要求12所述的铝硅酸盐玻璃, 包含(以基于氧化物的mol%计):

SiO₂ 64-78,

Al₂O₃ 5-14,

Na₂O 4-12,

K₂O 0.5-3,

其中, Na₂O+K₂O为4-15,

MgO 0-14,

CaO 1-12,

TiO₂ 0-2,

Cl 0.07-0.5,

CeO₂ 0-0.1, 以及

SO₃ 0-0.01

其中SO₃+CeO₂为0.002-0.1;

或者

SiO₂ 67-78,

B₂O₃ 0-4,

Al₂O₃ 4-9,

Na₂O 8.5-13.7,

K₂O 0-1,

MgO 3-7,

CaO 0-5,

Cl 0.07-0.5,

CeO₂ 0-0.1, 以及

SO₃ 0-0.01,

其中SO₃+CeO₂为0.002-0.1。

14. 一种根据权利要求12至13中任一项所述的玻璃或根据权利要求1至11中任一项制造的玻璃的用途, 所述玻璃作为制药初级包装材料, 特别是作为瓶子、注射器、卡普耳或安瓿; 作为能化学回火的玻璃; 作为衬底、覆板、覆盖物, 特别是适用于电气工程应用、PDP和OLED的屏幕以及太阳能光电板的衬底、覆板、覆盖物; 用作其他应用的管状玻璃, 特别适用于灯、卤素灯或荧光管, 或用于太阳能热应用。

富碱金属铝硅酸盐玻璃的生产工艺,富碱金属铝硅酸盐玻璃及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产富碱金属铝硅酸盐玻璃的工艺,该富碱金属铝硅酸盐玻璃具有含量(以基于氧化物的mol%计)为4-16mol%的碱金属氧化物、至少4mol%的 Al_2O_3 和0-4mol%的 B_2O_3 ,所述工艺还包括向批料配方中添加至少两种精炼剂。本发明还涉及富碱金属铝硅酸盐玻璃组合物及其用途。

背景技术

[0002] 用于生产玻璃的工艺具有配制批料(也称为批料装料(charging))、熔化玻璃以及其随后的热成形的工艺步骤。这里术语“熔化”还包括跟随用于进一步加工的最初的熔化的精炼、均化和调节的步骤。

[0003] 关于熔体,精炼应理解是指从熔体中除去气泡。为了最大限度地避免外来的气体和气泡,需要充分搅拌和脱气熔化批料。例如在1980年由H. Jebsen-Marwedel和R. Brückner编辑的“Glastechnische Fabrikationsfehler”[玻璃技术中的制造缺陷](第三版, Springer-Verlag, 195页及后续页)中描述了气体或气泡在气体熔体中的行为及其去除。

[0004] 众所周知,有两种本质上不同的精炼方法,而且这两种精炼方法本质上在精炼气体生产的方式上不同:

[0005] 在机械精炼中,例如水蒸汽、氧气、氮气或空气的气体通过熔化单元的基部中的开口而注入。这被称为“起泡”法。

[0006] 化学精炼方法是最常见的。涉及的原则是将以下物质添加到熔体或者直接添加到批料,

[0007] -在熔体中分解并释放气体的化合物,或

[0008] -在相对高温下易挥发的化合物,或

[0009] -在相对高温下在平衡反应中释放气体的化合物。

[0010] 这增加了产生的气泡的体积并增加了其浮力。

[0011] 后面的化合物包括所谓的氧化还原精炼剂,例如氧化砷、氧化铋或氧化铈。在此使用的氧化还原精炼剂是多价离子的氧化物,其能够在彼此温度相关的平衡里以至少两种氧化状态存在,并且在高温下释放氧气。

[0012] 第二组化合物(挥发性高,因而为在较高温度下具有活性的化合物)包括:例如氯化物,或氯化钠。它们被统称为“蒸发精炼剂”。

[0013] 之前的化学精炼方式(即,通过分解和释放气体的化合物精炼)包括硫酸盐精炼。

[0014] 相应的精炼方法与由于热力学环境而发生的相应的氧化还原、蒸发或分解过程所在的温度有关。例如,钠钙玻璃或其他相对低熔点的玻璃(例如硼酸盐玻璃)能够利用蒸发的精炼剂被精炼。氧化还原精炼剂在相对高的温度下通常表现出低的重吸收效应,这意味着它们从熔体中的小气泡重吸收氧气或其它气体的能力在许多高熔点玻璃中是不足的。特别地,硫酸盐精炼还用于低熔点玻璃,例如用于钠钙玻璃,因为与自身相对稳定的 Na_2SO_4 相

比,常用的 Na_2SO_4 即使在低温下也与永久存在的 SiO_2 反应,并释放氧气和 SO_2 。

[0015] 专利文献描述了用于各种玻璃类型的精炼方法,其适合于由粘度分布导致的相应的熔化特性。从概述中能明显看出,对特定玻璃组分的确切评估始终是必要的。

[0016] DE 44 30 710 C1描述了利用蒸发的精炼剂氯化物和/或氟化物来精炼低硼硼硅酸盐玻璃。

[0017] US 2013/010596A描述了低硼和不含硼的含碱金属的铝硅酸盐玻璃。它们利用氧化锡精炼而成。它们被描述为可用于药物容器,尽管已知锡离子与分布在玻璃容器中的一些活性成分接触会引发不良反应。

发明内容

[0018] 因此,本发明所要解决的问题是提供一种用于生产富含碱金属铝硅酸盐玻璃的工艺,其中玻璃熔体被有效地精炼,即,在无气泡或缺乏气泡方面,该玻璃熔体能够产生高质量的玻璃,并且这能够实现廉价地精炼富含碱金属铝硅酸盐玻璃的玻璃熔体。本发明解决的另一个问题是提供这样的玻璃。

[0019] 根据权利要求1的工艺和根据权利要求15的玻璃组合物以及通过使用权利要求18解决了该问题。

[0020] 本发明的用于生产富含碱金属铝硅酸盐玻璃的工艺,包括以下工艺步骤:在添加至少两种精炼剂的情况下配制批料;熔化玻璃;然后热成形熔融玻璃。其中,术语“熔化”不仅统称用于原材料和碎片的熔融,而且还用于随后的精炼和均化的步骤。将0.15mol%至0.9mol%的氯化物和至少一种选自硫酸盐(一种或多种)的精炼剂(以 SO_3 表示),以及 CeO_2 添加到玻璃批料中,其中批料中添加的精炼剂的总和为0.17mol%至1.3mol%。

[0021] 优选地,向批料中添加0.17mol%至1.1mol%的精炼剂,更优选地,添加高达0.8mol%的精炼剂。

[0022] 优选地,所添加的精炼剂的总量由氯化物和 CeO_2 的量或者氯化物和硫酸盐的量或添加的氯化物和 CeO_2 和硫酸盐的量得到。

[0023] “富碱金属”在此被理解是指碱金属氧化物的含量为4mol%至16mol%,其中,碱金属氧化物的总量由 Na_2O 和/或 K_2O 和/或 Li_2O 计算,优选地,由 Na_2O 和/或 K_2O 计算。优选地,碱金属氧化物的总量至少为8mol%。

[0024] 铝硅酸盐玻璃在此被理解是指(特别是当与硼硅酸盐玻璃和铝硼硅酸盐玻璃相对时)具有硼含量为0mol%至4mol%的 B_2O_3 以及含量为至少4mol%的 Al_2O_3 的玻璃。优选地, B_2O_3 含量为0至小于2.7mol%。该玻璃更优选是无硼的。优选地, Al_2O_3 含量至少为5mol%。优选地, Al_2O_3 含量至多为14mol%。

[0025] 在此描述的玻璃具有足够的化学稳定性,使得它们适合作为展示玻璃或作为制药工业中的初级包装材料,并且它们可以在不太高的熔化温度下在常规熔化设备中生产。它们优选地具有良好的化学回火性。

[0026] 令人惊异的是,发明人发现,利用氯化物和选自硫酸盐、 CeO_2 组成的组中的至少一种进一步的精炼剂进行混合精炼的效果比现有技术中使用的精炼方法以及纯氯化物精炼的效果明显更好。这是特别令人惊异的,因为每一种上述精炼剂各自对低熔点玻璃都非常合适,并且由于各自的特定效能的最大值,即使对这些精炼剂进行组合,所产生的效果也不

会变化。

[0027] 如果使用硫酸盐作为进一步的精炼剂以及氯化物,则优选将0.01mol%至0.08mol%之间,更优选0.02mol%至0.05mol%之间的硫酸盐添加到批料中。

[0028] 如果使用氧化铈作为进一步精炼剂以及氯化物,则该批料中的CeO₂含量优选地在0.01mol%至0.1mol%之间,更优选地在0.02mol%至0.04mol%之间。

[0029] 如果使用的精炼剂是氧化铈和硫酸盐以及氯化物,则它们各自在批料中使用的含量可以相同,即0.15mol%至0.9mol%的氯化物,0.01mol%至0.08mol%的硫酸盐和0.01mol%至0.1mol%的氧化铈,并且在特别优选的实施方式中,可以将批料中的氯化物含量限制为0.2mol%。

[0030] 氯化物可以以一种或多种氯化物的形式添加,例如NaCl或其它碱金属或碱土金属氯化物,优选以NaCl的形式使用。

[0031] 如果使用硫酸盐,则硫酸盐可以以一种或多种硫酸盐的形式添加,例如CaSO₄、MgSO₄、Na₂SO₄、SrSO₄、BaSO₄,优选地使用Na₂SO₄。必须选择所使用的硫酸盐,使得其分解温度与玻璃熔体的粘度或玻璃的精炼温度相匹配。

[0032] 优选地,通过本发明的工艺生产的玻璃在至少1640°C的温度下熔化。

[0033] 优选地,通过本发明的工艺生产的玻璃在至多1680°C的温度下熔化。

[0034] 还可以添加进一步的精炼剂,例如氟化物,或者诸如As₂O₃和Sb₂O₃。

[0035] 除了不可避免的杂质之外,优选不使用氟化物,因为在制药工业中一些应用需要无氟玻璃。

[0036] 除了不可避免的杂质之外,优选不使用As₂O₃和Sb₂O₃,因为这些物质对环境有害。

[0037] 不可避免的杂质在本申请中被理解是指由玻璃生产的性质引起的那些杂质,特别是那些由所使用的原材料引入的或通过熔化单元的操作引起的杂质并且如果有的话在经济可接受的成本上不能避免的杂质。根据所使用的原材料的纯度,这些不可避免的杂质分别或总计被限制为最多1mol%,优选地0.5mol%,进一步优选地0.1mol%或甚至0.05mol%。

[0038] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有至少64mol%的SiO₂的铝硅酸盐玻璃。为了良好的化学稳定性,SiO₂的最小含量为64mol%是适宜的。优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有不超过78mol%的SiO₂的铝硅酸盐玻璃。在超过78mol%的SiO₂含量以上和之上,加工温度存在显著上升,这使得难以在标准熔化单元中进行生产。优选地,SiO₂含量不超过77mol%。

[0039] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有至少4mol%的Al₂O₃和至多14mol%的Al₂O₃的铝硅酸盐玻璃。选择最小含量使得玻璃结构得到支撑,即获得更好的交联和优异的水解稳定性。

[0040] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至4mol%的B₂O₃的铝硅酸盐玻璃。优选地,B₂O₃含量为0%至小于2.7mol%。更优选地,玻璃是无硼的。

[0041] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有至少4mol%的Na₂O的铝硅酸盐玻璃。Na₂O的最小含量具有确保熔化操作中低粘度的优点,其次确保了制药玻璃生产和常规的进一步处理步骤(洗涤工艺、化学回火)中的低浸出特性。优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有不超过14mol%的Na₂O的铝硅酸盐玻璃。如果超过这个最大含量,则水解稳定性下

降。优选 Na_2O 含量不超过13.7mol%。

[0042] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至3mol%的 K_2O 的铝硅酸盐玻璃。更高的钾含量会损害盐浴中的离子交换,因此不利于回火。在一些特别优选的实施方式中,玻璃不含 K_2O 。

[0043] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至3mol%的 Li_2O 的铝硅酸盐玻璃。更高的锂含量会对玻璃的化学稳定性产生不利影响。玻璃优选不含锂。

[0044] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至14mol%的 MgO 的铝硅酸盐玻璃。优选地, MgO 的最小含量为0.3mol%。 MgO 的最小含量具有加工温度降低的优点。在一些实施方案中,特别优选地, MgO 的含量至少为3mol%。相反,在 MgO 的含量超过14mol%的情况下,会发生结晶化。优选地, MgO 的最高含量为7mol%。在一些实施方案中,特别优选地, MgO 的最高含量为6.3mol%,非常特别优选地, MgO 的最高含量为0.8mol%。

[0045] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至12mol%的 CaO 的铝硅酸盐玻璃。优选地, CaO 的最小含量为1mol%,更优地, CaO 的最小含量为2mol%。 CaO 的最小含量具有降低处理温度而不使中性过度恶化的优点。在 CaO 的含量超过12mol%的情况下,中性会显著变差。如果要对玻璃进行化学回火,则高 CaO 浓度具有钙离子参与离子交换、破坏玻璃硬化并污染盐浴的缺点。优选地, CaO 的最高含量为8mol%,特别优选地, CaO 的最高含量为5mol%。

[0046] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至4mol%的 BaO 的铝硅酸盐玻璃。玻璃优选不含钡。钡对制药工业中的一些应用是不利的,因为钡离子会引起沉淀,从而与分布在玻璃容器中的一些活性成分接触而产生混浊。

[0047] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至6mol%的 SrO 的铝硅酸盐玻璃。玻璃优选不含锶。一般不将含锶的玻璃用于药物初级包装材料,因为锶离子还可以与分配在玻璃容器中的一些活性成分接触而发生不希望的反应。

[0048] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至1mol% ZrO_2 的铝硅酸盐玻璃。玻璃优选不含 ZrO_2 。 ZrO_2 提高了熔化温度。

[0049] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至0.4mol%的 SnO_2 的铝硅酸盐玻璃。玻璃优选不含 SnO_2 。在药物初级包装材料中应避免使用 SnO_2 ,因为锡离子也会与分配在玻璃容器中的一些活性成分接触而产生不希望的反应。

[0050] 优选地,使用根据本发明的工艺来熔化含有0mol%至2mol%的 Ti_2O 的铝硅酸盐玻璃。二氧化钛 TiO_2 的少量添加能够提高玻璃的水解稳定性并且能达到达到适合加工的粘度。根据应用,完全省去了氧化钛的使用。

[0051] 因此,优选地,使用根据本发明的工艺来熔融如下铝硅酸盐玻璃,所述铝硅酸盐玻璃含有4-16mol%的碱金属氧化物,至少4mol%的 Al_2O_3 和0-4mol%的 B_2O_3 (以基于氧化物的mol%计),在其基本组成(以基于氧化物的mol%计)中包含:

SiO₂ 64-78,
Al₂O₃ 4-14,
Na₂O 4-14,
K₂O 0-3,
Li₂O 0-3,
MgO 0-14,
[0052] CaO 0-12,
BaO 0-4,
SrO 0-6,
TiO₂ 0-2,
ZrO₂ 0-1, 以及
SnO₂ 0-0.4。

[0053] 除了不可避免的杂质以外,优选地,所述工艺不添加BaO、SrO、Li₂O、ZrO₂和SnO₂,使得除了不可避免的杂质以外,所生产的玻璃不包含BaO、SrO、Li₂O、ZrO₂和SnO₂。

具体实施方式

[0054] 在本发明工艺的优选实施方式中,铝硅酸盐玻璃被熔化,其包含8-24mol%的碱金属氧化物,优选8-24mol%的Na₂O+K₂O,在其基本组成(以基于氧化物的mol%计)中包含:

[0055] SiO₂ 64-78,

[0056] Al₂O₃ 5-14,

[0057] Na₂O 4-12,

[0058] K₂O 0.5-3,

[0059] MgO 0-14,

[0060] CaO 1-12,以及

[0061] TiO₂ 0-2。

[0062] 在本发明工艺的另一个优选实施方式中,铝硅酸盐玻璃被熔化,在其基本组成(以基于氧化物的mol%计)中包含:

[0063] SiO₂ 67-78,

[0064] B₂O₃ 0-4,

[0065] Al₂O₃ 4-9,

[0066] Na₂O 8.5-13.7,

[0067] K₂O 0-1,

[0068] MgO 3-7,以及

[0069] CaO 0-5。

[0070] 对于大多数组分,批料、玻璃熔体以及产品中的组分比例保持不变。对于诸如氯化

物的挥发性化合物或诸如硫酸盐的可分解的成分来说,情况并非如此。本领域技术人员认识到这些损失必须被考虑在内。

[0071] 例如,批料中的上述氯化物和硫酸盐的比例导致玻璃中氯化物的含量为0.07mol%至0.8mol%,硫酸盐的含量为0.002mol%至0.008mol%(以SO₃表示)。

[0072] 如果存在的话,则CeO₂精炼剂的含量保持不变。

[0073] 因此,除了氯化物和硫酸盐之外,在根据本发明的工艺的概述中关于单个玻璃组分所作的陈述也适用于根据本发明的玻璃。

[0074] 因此,本发明还涉及一种包含如下组分的(以基于氧化物的mol%计)的铝硅酸盐玻璃:

SiO₂ 64-78,

[0075] Al₂O₃ 4-14,

B₂O₃ 0-4,

Na₂O 4-14,

[0076] K₂O 0-3,

Li₂O 0-3,

[0077] 其中,Na₂O+K₂O+Li₂O为4-16,

MgO 0-14,

CaO 0-12,

BaO 0-4,

SrO 0-6,

[0078] TiO₂ 0-2,

ZrO₂ 0-1,

SnO₂ 0-0.4,

Cl 0.07-0.5,

CeO₂ 0-0.1, 以及

SO₃ 0-0.01,

[0079] 其中,SO₃+CeO₂为0.002-0.1。

[0080] 除了不可避免的杂质之外,优选的是玻璃不包含任何BaO和/或任何SrO和/或任何Li₂O和/或任何ZrO₂和/或任何SnO₂。

[0081] 除了不可避免的杂质之外,更优选的是玻璃既不包含BaO,也不包含SrO、Li₂O、ZrO₂和SnO₂。

[0082] 在优选的实施方式中,根据本发明的铝硅酸盐玻璃包含(以基于氧化物的mol%计):

[0083] SiO_2 64-78,

Al_2O_3 5-14,

Na_2O 4-12,

K_2O 0.5-3,

[0084] 其中 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 为4-16,

MgO 0-14,

CaO 1-12,

[0085] TiO_2 0-2,

Cl 0.07-0.5,

CeO_2 0-0.1, 以及

[0086] SO_3 0-0.01,

[0087] 其中 SO_3+CeO_2 为0.002-0.1。

[0088] 在另一个优选的实施方式中,根据本发明的铝硅酸盐玻璃包含(以基于氧化物的 mol%计):

SiO_2 67-78,

B_2O_3 0-4,

Al_2O_3 4-9,

Na_2O 8.5-13.7,

K_2O 0-1,

[0089] MgO 3-7,

CaO 0-5,

Cl 0.07-0.5,

CeO_2 0-0.1, 以及

SO_3 0-0.008,

[0090] 其中 SO_3+CeO_2 为0.002-0.1。

[0091] 在进一步优选的实施方案中,所概述的组成范围的玻璃基本上由在每种情况下指定的组成范围中提及的组分组成。“基本上由…组成”是指所列组分为总组合物的至少 96%。

[0092] 在进一步优选的实施方案中,所列出的组成范围的玻璃由在每种情况下指定的组成范围中提及的组分组成。

[0093] 该工艺更特别地用于生产熔化温度为至少1640°C的玻璃。

[0094] 该工艺更特别地用于生产具有良好化学稳定性的玻璃,特别是具有根据DIN ISO 720HGA1的水解稳定性的玻璃。

[0095] 该工艺更特别地用于生产可化学回火的玻璃。在化学回火中,例如,一定比例的钠离子被钾离子通过离子交换取代,例如在盐浴中,由于钾离子较大,从而使玻璃中产生压缩应力。

[0096] 所提及的热成形的工艺步骤涵盖各种不同的标准热成形方法,例如根据生产的玻璃、平板玻璃或中空玻璃的最终用途适当地进行拉伸成管或成条、或浮法或轧制、铸造、吹制、压制。本领域技术人员知道如何选择用于各个最终用途的合适的玻璃组分,以及如何相应地选择热成形的工艺步骤的参数。

[0097] 通过根据本发明的工艺生产的玻璃和根据本发明的玻璃特别适合作

[0098] -初级的药物包装材料,特别是用作瓶子、注射器、卡普耳(carpule)或安瓿(ampoule),

[0099] -可化学回火的玻璃,

[0100] -衬底,覆板或覆盖物,特别适用于电气工程应用、PDP或OLED屏幕以及用于太阳能光电板(photovoltaics),

[0101] -用于其他应用的管状玻璃,特别适用于灯、卤素灯或荧光管,或用于太阳能热应用。

[0102] 参照实施例和比较例进一步阐明本发明。

[0103] 用于实施例和比较例的基础组分是以下基础组分G1和G2,分别包含(均以基于氧化物的mol%计):

[0104] G1:

[0105] $\text{SiO}_2:68.9; \text{Al}_2\text{O}_3:11.55; \text{Na}_2\text{O}:9.55; \text{K}_2\text{O}:1.1; \text{MgO}:0.5; \text{CaO}:7.3; \text{TiO}_2:1.05$ 。

[0106] G2:

[0107] $\text{SiO}_2:75.7; \text{Al}_2\text{O}_3:5.9; \text{Na}_2\text{O}:11.4; \text{K}_2\text{O}:0.1; \text{MgO}:6.6; \text{CaO}:0.3$ 。

[0108] 所有实施例都在1640°C至1680°C之间的温度下在电测试炉中熔化和精炼,其中在每种情况下批料均为1kg的玻璃。不包括装料时间的熔化时间约为5小时。在批料的约三分之一将坩埚插入,之后进行另外两次装料。从坩埚的第一次插入到最后一次装料的时间,即装料时间是两个小时。熔化之后,将玻璃浇铸成厚度为2cm的块。在所有实例中,使用以下原材料:石英砂;氧化铝;碳酸钠;硝酸钾;白云石;碳酸钙;锐钛矿。所使用的氯化物是NaCl。所使用的硫酸盐是 Na_2SO_4 。所使用的氧化铈是 CeO_2 。

[0109] 使用以所述比例提及的组分(mol%),制备下列实施例(硫酸盐始终以 SO_3 表示)(通过降低G中的 SiO_2 含量,在各种情况下,总量明显>100%的被校正至100%):

[0110] A1:G1或G2,在各种情况下+0.28mol%的氯化物+0.025mol%的硫酸盐;

[0111] A2:G1或G2,在各种情况下+0.37mol%的氯化物+0.02mol%的 CeO_2 ;

[0112] A3:G1或G2,在各种情况下+0.19mol%的氯化物+0.025mol%的硫酸盐+0.02mol%的 CeO_2 ;

[0113] A4:G1或G2,在各种情况下+0.5mol%的氯化物+0.02mol%的硫酸盐+0.02mol%的 CeO_2 ;

[0114] A5:G1或G2,在各种情况下+0.3mol%的氯化物+0.02mol%的硫酸盐+0.06mol%的 CeO_2 ;

[0115] V1:G1+0.55mol%的氯化物;

- [0116] V2:G1+0.07mol%的硫酸盐;以及
- [0117] V3:G1+0.1mol%的SnO₂。
- [0118] 计数铸块中肉眼可见的气泡,结果如下:
- [0119] A1中0个气泡/cm³;
- [0120] A2中0个气泡/cm³;
- [0121] A3中0个气泡/cm³;
- [0122] A4中0个气泡/cm³;
- [0123] A5中0个气泡/cm³;
- [0124] V1中1个气泡/cm³;
- [0125] V2中5个气泡/cm³;以及
- [0126] V3中3个气泡/cm³。

[0127] 上述结果显示了根据本发明的混合精炼的特定精炼效果。与纯氯化物精炼(V1)和氧化锡精炼(V3)相比,氯化物-铈精炼(A2)和氯化物-硫酸盐精炼(A1)不仅显示了非常好的结果,而且绝对不会产生气泡。铈-氯化物-硫酸盐精炼(A3-A5)也不会产生气泡。后面的该混合精炼方法具有额外的优点,在于获得相同的良好结果时所需氯化物较少。从工艺相关的原因以及环境保护的原因来讲,这是有利的。而且所获得的玻璃也含有较少的氯化物,这意味着在作为玻璃管的生产中和其进一步加工中形成较少的蒸发产物。这种蒸发产物会沉淀在玻璃管的内部玻璃壁和由此生产的容器上,并且形成不希望的“灯环(lamprings)”。