



(51) МПК

C03C 3/087 (2006.01)

C03C 4/20 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014116644, 24.10.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.10.2012Дата регистрации:
02.10.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.10.2011 US 61/551,133

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2015 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 02.10.2017 Бюл. № 28

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 26.05.2014(86) Заявка РСТ:
US 2012/061534 (24.10.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/063002 (02.05.2013)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ДРЕЙК Мелинда Энн (US),
МОРЕНА Роберт Майкл (US)

(73) Патентообладатель(и):

КОРНИНГ ИНКОРПОРЕЙТЕД (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 3524738, 18.08.1970. CN 1840495,
04.10.2006. US 2010/0035745, 11.02.2010. RU
2173673 C1, 20.09.2001.

R U 2 6 3 2 0 8 4 C 2

(54) ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ КОМПОЗИЦИИ С
УЛУЧШЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ И МЕХАНИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТЬЮ

(57) Реферат:

Описаны щелочноземельные алюмосиликатные стеклянные композиции с улучшенной химической и механической стойкостью, предназначенные для изготовления упаковок для фармацевтических продуктов. Стеклянная композиция включает в себя от 67 мол.% до 75 мол.% SiO₂, от 6 мол.% до 10 мол.% Al₂O₃, от 5 мол.% до 12 мол.% оксида щелочного металла и от 9 мол.% до 15 мол.% оксида щелочноземельного металла. Оксид щелочного металла содержит по меньшей мере Na₂O и K₂O,

причём содержание K₂O меньше или равно 0,5 мол.%. Оксид щелочноземельного металла содержит CaO, MgO и необязательно BaO и SrO. Стеклянная композиция свободна от бора и соединений бора и способна к ионному обмену, тем самым способствуя химическому упрочнению стекла для улучшения механической стойкости. Коэффициент термического расширения стекла составляет менее 60·10⁻⁷ K⁻¹. 2 н. и 13 з.п. ф-лы, 21 пр., 4 табл., 1 ил.

R U 2 6 3 2 0 8 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014116644, 24.10.2012

(24) Effective date for property rights:
24.10.2012

Registration date:
02.10.2017

Priority:

(30) Convention priority:
25.10.2011 US 61/551,133

(43) Application published: 10.12.2015 Bull. № 34

(45) Date of publication: 02.10.2017 Bull. № 28

(85) Commencement of national phase: 26.05.2014

(86) PCT application:
US 2012/061534 (24.10.2012)

(87) PCT publication:
WO 2013/063002 (02.05.2013)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

DREJK Melinda Enn (US),
MORENA Robert Majkl (US)

(73) Proprietor(s):

KORNING INKORPOREJTED (US)

R U
2 6 3 2 0 8 4
C 2
4 2 0 8 4
2 6 3 2 0 8 4
U R

(54) ALKALINE-EARTH ALUMINOSILICATE GLASS COMPOSITIONS WITH IMPROVED CHEMICAL AND MECHANICAL STABILITY

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: glass composition comprises from 67 mol % to 75 mol % SiO₂, from 6 mol % to 10 mol % Al₂O₃, from 5 mol % to 12 mol % of an alkali metal oxide and from 9 mol % to 15 mol % of an alkaline earth metal oxide. The alkali metal oxide contains at least Na₂O and K₂O, the content of K₂O is less than or equal to 0.5 mol %. The alkaline earth metal oxide

contains CaO, MgO, and optionally BaO and SrO. The glass composition is free from boron and boron compounds and is capable of ion exchange, thereby promoting chemical hardening of the glass to improve mechanical resistance. The coefficient of thermal expansion of glass is less than 60·10⁻⁷ K⁻¹.

EFFECT: improving the chemical and mechanical resistance of the composition.

15 cl, 21 ex, 4 tbl, 1 dwg

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Настоящая заявка, согласно разделу 35, §119 Кодекса законов США, претендует на преимущества приоритета предварительной заявки на патент США, регистрационный номер 61/551,133 от 25 октября 2011 года, из содержания которой она исходит и которая введена в настоящий документ ссылкой во всей своей полноте.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее описание относится в целом к композициям для стекла, более конкретно, к химически стойким стеклянным композициям, не содержащим бора и соединений бора и подходящим для применения в упаковках для фармацевтических продуктов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Исторически стекло использовалось как предпочтительный материал для упаковки фармацевтических продуктов благодаря его герметичности, оптической прозрачности и отличной химической стойкости по сравнению с другими материалами. В частности, стекло, применяющееся в фармацевтических упаковках, должно иметь подходящую химическую стойкость, чтобы не изменять стабильность содержащихся внутри фармацевтических композиций. Стекло, имеющее подходящую химическую стойкость, включает стеклянные композиции, соответствующие стандарту ASTM стеклянные композиции ‘типа 1а’ и ‘типа 1б’, химическая стойкость которых доказана.

Хотя стеклянные композиции типа 1а и типа 1б широко применяются в фармацевтических упаковках, они имеют ряд недостатков. Самым главным является тенденция этих стекол к фазовому разделению. В частности, стекло стремится разделиться на мелкие микроскопического масштаба фазы: фазу, обогащенную алкилборатом, и фазу, обогащенную оксидом кремния. Это разделение фаз может предшествовать образованию стеклянных чешуек и явлениям отслоения, о которых сообщалось для таких стекол.

Второй недостаток состоит в том, что низкие уровни щелочей и оксида алюминия в стеклянных композициях типа 1а и типа 1б приводят в результате лишь к минимальной способности к ионному обмену и упрочнению в таких стеклах. В результате

фармацевтические упаковки из фармацевтических стекол типа 1а и 1б дают низкую стойкость к повреждениям от механических воздействий, таких как удары и царапанье.

Соответственно, существует потребность в стеклянных композициях, являющихся химически стойкими и поддающимися химическому упрочнению путем ионного обмена, для применения в стеклянных упаковках для фармацевтических продуктов и аналогичных приложениях.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно одному варианту осуществления, стеклянная композиция может содержать от примерно 67 мол.% до примерно 75 мол.% SiO_2 , от примерно 6 мол.% до примерно 10 мол.% Al_2O_3 , от примерно 5 мол.% до примерно 12 мол.% оксида щелочного металла и от примерно 9 мол.% до примерно 15 мол.% оксида щелочноземельного металла. Оксид щелочного металла содержит по меньшей мере Na_2O и K_2O . Стеклянная композиция не содержит бора и соединений бора и способна к ионному обмену, тем самым облегчая химическое упрочнение стекла для улучшения механической стойкости.

В другом варианте осуществления стеклянная композиция может содержать от примерно 67 мол.% до примерно 75 мол.% SiO_2 , от примерно 6 мол.% до примерно 10 мол.% Al_2O_3 , от примерно 5 мол.% до примерно 12 мол.% оксида щелочного металла и от примерно 9 мол.% до примерно 15 мол.% оксида щелочноземельного металла.

Оксид щелочноземельного металла содержит по меньшей мере одно из соединений SrO и BaO. Стеклянная композиция не содержит бора и соединений бора и способна к ионному обмену, тем самым облегчая химическое упрочнение стекла для улучшения механической стойкости.

5 Еще в одном варианте осуществления фармацевтическая упаковка для фармацевтической композиции может содержать стеклянную композицию, содержащую от примерно 67 мол.% до примерно 75 мол.% SiO₂, от примерно 6 мол.% до примерно 10 мол.% Al₂O₃, от примерно 5 мол.% до примерно 12 мол.% оксида щелочного металла и от примерно 9 мол.% до примерно 15 мол.% оксида щелочноземельного металла.

10 Оксид щелочного металла содержит по меньшей мере Na₂O и K₂O. Композиция не содержит бора и соединений бора и имеет кислотостойкость по меньшей мере класса S3 согласно DIN 12116; стойкость к основаниям класса A1 согласно ISO 695 и гидролитическую стойкость типа HGA1 согласно ISO 720. Фармацевтическая упаковка может быть упрочнена ионным обменом для улучшения ее механической стойкости.

15 Дополнительные характеристики и преимущества вариантов осуществления будут указаны в следующем подробном описании, и частично станут легко понятны специалистам в данной области из этого описания или выявятся при осуществлении на практике описанных здесь вариантов осуществления, включая следующее подробное описание, формулу, а также приложенные чертежи.

20 Следует понимать, что как предшествующее общее описание, так и нижеследующее подробное описание описывают различные варианты осуществления и предназначены дать обзор или обеспечить основу для понимания природы и отличительных признаков заявленного объекта. Приложенные чертежи включены для более полного понимания различных вариантов осуществления, и они введены в настоящее описание и составляют его часть. Чертежи иллюстрируют различные описанные здесь варианты осуществления и вместе с описанием служат для пояснения принципов и действий заявленного объекта изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

30 Фиг. 1 графически изображает ионообменные характеристики (сжимающее напряжение и глубину слоя) для стеклянной композиции по изобретению и, в целях сравнения, для стеклянных композиций типа 1В.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

35 Далее будут подробно рассмотрены различные варианты осуществления стеклянных композиций, обладающих улучшенной химической и механической стойкостью. Такие стеклянные композиции подходят для применения в различных областях, в том числе, без ограничений, в качестве упаковочных материалов для фармацевтических продуктов. Стеклянные композиции могут быть также усилены химически, тем самым придавая повышенную механическую стойкость стеклу. Описанные здесь стеклянные композиции обычно содержат оксид кремния (SiO₂), оксид алюминия (Al₂O₃), оксиды щелочноземельных металлов и оксиды щелочных металлов (такие, как Na₂O и K₂O) в количествах, которые могут придать химическую стойкость стеклянной композиции. Кроме того, оксид щелочного металла, присутствующий в стеклянных композициях, облегчает химическое упрочнение стеклянных композиций в результате ионного обмена.

40 45 Здесь будут описаны различные варианты осуществления стеклянных композиций и дополнительно проиллюстрированы на частных примерах.

Термин "точка размягчения", как он используется здесь, относится к температуре, при которой вязкость стеклянной композиции составляет $1 \times 10^{7,6}$ пуз.

Термин "точка отжига", как он используется здесь, относится к температуре, при которой вязкость стеклянной композиции составляет 1×10^{13} пуз.

Термин "СТЕ" (от coefficient of thermal expansion), как он используется здесь, относится к коэффициенту теплового расширения стеклянной композиции в температурном диапазоне от примерно комнатной температуры до примерно 300°C.

Термин "химическая стойкость", как он используется здесь, относится к способности стеклянной композиции сопротивляться разрушению при воздействии определенных химических условий. Более конкретно, химическая стойкость описанных здесь стеклянных композиций оценивалась в соответствии с 3 установленными стандартами испытаний материалов: DIN 12116, озаглавленный "Испытание стойкости стекла к воздействию кипящего водного раствора соляной кислоты - метод испытаний и классификация"; ISO 695:1991, озаглавленный "Стойкость стекла к воздействию кипящего водного раствора смешанных щелочей - метод испытаний и классификация", и ISO 720:1985, озаглавленный "Стекло - гидролитическая стойкость стеклянных частиц при 121°C - метод испытаний и классификация". Каждый стандарт и классификации в пределах каждого стандарта описываются здесь более подробно.

Описанные здесь стеклянные композиции являются стеклянными композициями на основе щелочноземельных металлов и алюмосиликатов, которые обычно содержат комбинацию SiO_2 , Al_2O_3 , по меньшей мере одного оксида щелочноземельного металла, оксида щелочного металла, присутствующего по меньшей мере в виде Na_2O и K_2O , и которые не содержат бора и соединений, содержащих бор. Комбинация этих компонентов позволяет получить стеклянную композицию, стойкую к химической деградации и подходящую также для химического упрочнения путем ионного обмена.

В некоторых вариантах осуществления стеклянные композиции могут дополнительно содержать меньшие количества одного или более дополнительных оксидов, таких, например, как SnO_2 , ZrO_2 , ZnO или подобного. Эти компоненты могут добавляться в качестве осветлителей и/или в целях дополнительного повышения химической стойкости стеклянной композиции.

В вариантах осуществления описанных здесь стеклянных композиций SiO_2 является самым значительным составляющим композиции, и, таким образом, является основным компонентом стеклянной структуры. SiO_2 повышает химическую стойкость и, в частности, стойкость стеклянной композиции к разложению кислотами. Соответственно, обычно желательна высокая концентрация SiO_2 . Однако, если содержание SiO_2 слишком высокое, может ухудшиться формуемость стекла, так как повышенные концентрации SiO_2 затрудняют расплавление стекла, что, в свою очередь, плохо влияет на формуемость стекла. Однако, добавка оксида щелочного металла способствует компенсации этого эффекта, снижая точку размягчения стекла. В описанных здесь вариантах осуществления стеклянная композиция обычно содержит SiO_2 в количестве больше или равном примерно 67 мол.% и меньше или равном примерно 75 мол.%. В некоторых вариантах осуществления SiO_2 присутствует в стеклянной композиции в количестве больше или равном примерно 67 мол.% и меньше или равном примерно 73 мол.%. В каждом из этих вариантов осуществления количества SiO_2 , присутствующего в стеклянной композиции, может быть больше или равно примерно 70 мол.% или даже больше или равно примерно 72 мол.%.

Описанные здесь стеклянные композиции содержат, кроме того, Al_2O_3 . Al_2O_3 , в

сочетании с оксидами щелочных металлов, присутствующими в стеклянных композициях, такими, как Na_2O или подобные, улучшают восприимчивость стекла к ионообменному упрочнению. Кроме того, добавление Al_2O_3 в композицию снижает склонность щелочных составляющих (таких, как Na и K) выщелачиваться из стекла и, таким образом, добавление Al_2O_3 повышает стойкость композиции к гидролитическому расщеплению. Далее, добавление Al_2O_3 в количестве большем, чем примерно 10 мол.%, может также повысить точку размягчения стекла, снижая тем самым формуемость стекла. Соответственно, описанные здесь стеклянные композиции обычно включают Al_2O_3 в количестве больше или равном примерно 6 мол.% и меньше или равном примерно 10 мол.%. В некоторых вариантах осуществления количества Al_2O_3 в стеклянной композиции больше или равно примерно 7 мол.% и меньше или равно примерно 10 мол.%.

Стеклянные композиции могут также содержать по меньшей мере два оксида щелочного металла. Оксиды щелочных металлов улучшают способность стеклянной композиции к ионному обмену и, таким образом, способствуют химическому упрочнению стеклянной основы. Оксиды щелочных металлов снижают также точку размягчения стекла, тем самым компенсируя повышение температуры размягчения из-за повышенных концентраций SiO_2 в стеклянной композиции. Оксиды щелочных металлов способствует также улучшению химической стойкости стеклянной композиции. Оксиды щелочных металлов обычно присутствуют в стеклянной композиции в количестве больше или равном примерно 5 мол.% и меньше или равном примерно 12 мол.%. В некоторых из этих вариантов осуществления количества оксидов щелочных металлов может быть больше или равным примерно 5 мол.% и меньше или равным примерно 10 мол.%. В некоторых других вариантах осуществления количества оксида щелочного металла может быть больше или равно примерно 5 мол.% и меньше или равно примерно 8 мол.%. Во всех описанных здесь стеклянных композициях оксиды щелочных металлов содержат по меньшей мере Na_2O и K_2O . В некоторых вариантах осуществления оксиды щелочных металлов дополнительно содержат Li_2O .

Способность стеклянной композиции к ионному обмену обеспечивается стеклянной композиции в первую очередь количеством оксида щелочного металла Na_2O , изначально присутствующего в ней до ионного обмена. В частности, чтобы достичь желаемой прочности на сжатие и глубины слоя в стеклянной композиции после ионообменного упрочнения, в стеклянные композиции включают Na_2O в количестве больше или равном примерно 2,5 мол.% и меньше или равном примерно 10 мол.%, в расчете на молекулярный вес стеклянной композиции. В некоторых вариантах осуществления стеклянная композиция может включать Na_2O в количестве больше или равном примерно 3,5 мол.% и меньше или равном примерно 8 мол.%. В некоторых из этих вариантов осуществления стеклянная композиция может содержать Na_2O в количестве больше или равном примерно 6 мол.% и меньше или равном примерно 8 мол.%.

Как отмечалось выше, оксиды щелочных металлов в стеклянной композиции включают также K_2O . Количество K_2O , присутствующего в стеклянной композиции, также связано со способностью стеклянной композиции к ионному обмену. Точнее, с повышением количества K_2O в стеклянной композиции сжимающее напряжение, которое можно получить в результате ионного обмена, снижается. Соответственно, желательно ограничить количество K_2O , присутствующего в стеклянной композиции. В некоторых

вариантах осуществления количество K_2O больше чем 0 мол.% и меньше или равно примерно 2,5 мол.%, в расчете на молекулярный вес стеклянной композиции. В некоторых из этих вариантов осуществления количество K_2O , присутствующего в стеклянной композиции, меньше или равно примерно 0,5 мол.%, в расчете на молекулярный вес стеклянной композиции.

Как отмечалось выше, в некоторых вариантах осуществления оксид щелочного металла в стеклянной композиции дополнительно содержит Li_2O . Введение Li_2O в стеклянную композицию дополнительно снижает температуру размягчения стекла. В вариантах осуществления, где оксид щелочного металла содержит Li_2O , Li_2O может присутствовать в количестве больше или равном примерно 1 мол.% и меньше или равном примерно 3 мол.%. В некоторых вариантах осуществления Li_2O может присутствовать в стеклянной композиции в количестве, превышающем примерно 2 мол.% и меньше или равном примерно 3 мол.%.

Оксиды щелочноземельных металлов, присутствующие в композиции, улучшают плавкость стекольной шихты и повышают химическую стойкость стеклянной композиции. Присутствие оксидов щелочноземельных металлов в стеклянной композиции снижает также подверженность стекла расслаиванию. Описываемые здесь стеклянные композиции обычно включают от примерно 9 мол.% до примерно 15 мол.% оксида щелочноземельного металла. В некоторых из этих вариантов осуществления количества оксида щелочноземельного металла в стеклянной композиции может составлять от примерно 10 мол.% до примерно 14 мол.%.

Оксид щелочноземельного металла в стеклянной композиции может включать MgO , CaO , SrO , BaO или их комбинации. Например, в описываемых здесь вариантах осуществления оксид щелочноземельного металла включает MgO . MgO присутствует в стеклянной композиции в количестве больше или равном примерно 3 мол.% и меньше или равном примерно 7 мол.%, в расчете на молекулярный вес стеклянной композиции, или даже в количестве, больше или равном примерно 2 мол.% и меньше или равном примерно 5 мол.%, в расчете на молекулярный вес стеклянной композиции.

В некоторых вариантах осуществления оксид щелочноземельного металла включает также CaO . В этих вариантах осуществления CaO присутствует в стеклянной композиции в количестве от примерно 3 мол.% до 7 мол.% или меньше, в расчете на молекулярный вес стеклянной композиции. В некоторых из этих вариантов осуществления CaO может присутствовать в стеклянной композиции в количестве больше или равном примерно 4 мол.% и меньше или равном примерно 7 мол.%.

В некоторых описанных здесь вариантах осуществления оксид щелочноземельного металла дополнительно содержит по меньшей мере одно из соединений SrO или BaO . Введение SrO снижает температуру ликвидуса стеклянной композиции и, как результат, улучшает формуемость стеклянной композиции. Например, в некоторых вариантах осуществления стеклянная композиция может включать SrO в количестве больше чем примерно 0 мол.% и меньше или равном примерно 5 мол.%. В некоторых из этих вариантов осуществления стеклянная композиция может включать от примерно 1 мол.% до примерно 2 мол.% SrO .

В вариантах осуществления, где стеклянная композиция включает BaO , BaO может присутствовать в количестве больше чем примерно 0 мол.% и меньше чем примерно 2 мол.%. В некоторых из этих вариантов осуществления BaO может присутствовать в стеклянной композиции в количестве меньше или равном примерно 1,5 мол.% или даже меньше или равном примерно 0,5 мол.%. Однако в некоторых других вариантах

осуществления стеклянная композиция не содержит бария и соединений бария.

Во всех вариантах осуществления описываемых здесь стеклянных композиций эти композиции не содержат бора и соединений бора, таких, как B_2O_3 . В частности, было установлено, что формование стеклянной композиции без бора или соединений бора значительно повышает химическую стойкость стеклянной композиции. Кроме того, было также определено, что формование стеклянной композиции без бора или соединений бора улучшает способность к ионному обмену стеклянных композиций, снижая время обработки и/или температуру, необходимые для достижения заданных значений сжимающего напряжения и/или глубины слоя.

Помимо SiO_2 , Al_2O_3 , оксидов щелочных металлов и оксидов щелочноземельных металлов, описанные здесь стеклянные композиции могут дополнительно содержать по выбору один или более осветлителей, таких, например, как SnO_2 , As_2O_3 и/или Cl^- (из $NaCl$ или подобного). Когда осветлитель присутствует в стеклянной композиции, он может содержаться в количестве меньше или равном примерно 1% мол. или даже меньше или равном примерно 0,5% мол. Например, в некоторых вариантах осуществления стеклянная композиция может включать SnO_2 в качестве осветлителя. В этих вариантах осуществления SnO_2 может присутствовать в стеклянной композиции в количестве более чем примерно 0% мол. и меньше или равном примерно 0,30% мол.

Кроме того, описываемые здесь стеклянные композиции могут содержать один или более дополнительных оксидов металла для дальнейшего улучшения химической стойкости стеклянной композиции. Например, стеклянная композиция может, кроме того, включать ZnO или ZrO_2 , каждый из которых дополнительно улучшает стойкость стеклянной композиции к химическому воздействию. В этих вариантах осуществления дополнительный оксид металла может присутствовать в количестве больше или равном примерно 0% мол. и меньше или равном примерно 1,5% мол. Например, когда дополнительным оксидом металла является ZrO_2 , ZrO_2 может присутствовать в количестве меньше или равном примерно 1,5 мол.%.

В первом иллюстративном варианте осуществления стеклянная композиция включает от примерно 67 мол.% до примерно 75 мол.% SiO_2 , от примерно 6 мол.% до примерно 10 мол.% Al_2O_3 , от примерно 5 мол.% до примерно 12 мол.% оксида щелочного металла и от примерно 9 мол.% до примерно 15 мол.% оксида щелочноземельного металла. Оксид щелочного металла содержит по меньшей мере Na_2O и K_2O . Стеклянная композиция не содержит бора и соединений бора и способна к ионному обмену, облегчая тем самым химическое упрочнение стекла для улучшения механической стойкости.

В этом первом иллюстративном варианте осуществления Na_2O может присутствовать в количестве от примерно 6 мол.% до примерно 8 мол.%. K_2O может присутствовать в количестве меньше или равном примерно 0,5 мол.%. Оксид щелочного металла может, кроме того, содержать Li_2O в количестве от примерно 2 мол.% до примерно 3 мол.%.

В этом первом иллюстративном варианте осуществления оксид щелочноземельного металла может присутствовать в количестве от примерно 10 мол.% до примерно 14 мол.% и может содержать по меньшей мере одно из соединений SrO и BaO . Когда оксид щелочноземельного металла содержит SrO , SrO может присутствовать в количестве больше или равном примерно 1 мол.% и меньше или равном примерно 2 мол.%. В некоторых из этих вариантов осуществления стеклянная композиция не содержит бария и соединений бария. Оксид щелочноземельного металла может также содержать MgO .

и CaO.

В этом первом иллюстративном варианте осуществления концентрация Al₂O₃ может быть выше, чем примерно 7 мол.%. Стеклянная композиция может, кроме того, включать ZrO₂ в количестве меньше или равном примерно 1,5 мол.% и/или SnO₂ в количестве 5 меньше или равном примерно 0,3 мол.%.

Во втором иллюстративном варианте осуществления стеклянная композиция может включать от примерно 67 мол.% до примерно 75 мол.% SiO₂, от примерно 6 мол.% до примерно 10 мол.% Al₂O₃, от примерно 5 мол.% до примерно 12 мол.% оксида щелочного 10 металла и от примерно 9 мол.% до примерно 15 мол.% оксида щелочноземельного металла. Оксид щелочноземельного металла содержит по меньшей мере одно из соединений SrO и BaO. Стеклянная композиция не содержит бора и соединений бора и способна к ионному обмену, облегчая тем самым химическое упрочнение стекла для улучшения механической стойкости.

15 В этом втором иллюстративном варианте осуществления оксид щелочного металла может включать Na₂O и K₂O. Na₂O может присутствовать в количестве от примерно 6 мол.% до примерно 8 мол.%. K₂O может присутствовать в количестве меньше или равном примерно 0,5 мол.%.

20 В этом втором иллюстративном варианте осуществления, когда оксид щелочноземельного металла содержит SrO, SrO может присутствовать в количестве больше или равном примерно 1 мол.% и меньше или равном примерно 2 мол.%. В некоторых из этих вариантов осуществления стеклянная композиция не содержит бария и соединений бария. Оксид щелочноземельного металла может также содержать MgO и CaO.

25 В этом втором иллюстративном варианте осуществления концентрация Al₂O₃ может быть больше, чем примерно 7 мол.%. Стеклянная композиция может, кроме того, включать ZrO₂ в количестве меньше или равном примерно 1,5 мол.% и/или SnO₂ в количестве меньше или равном примерно 0,3 мол.%.

30 В описанных здесь вариантах осуществления стеклянные композиции обычно имеют температуры размягчения ниже примерно 1040°C или даже ниже примерно 950°C. В некоторых вариантах осуществления температура размягчения стеклянной композиции составляет менее примерно 900°C. Более низкие температуры размягчения способствуют облегчению формования стеклянной композиции.

35 В описанных здесь вариантах осуществления стеклянные композиции имеют СТЕ менее примерно 70×10^{-7} K⁻¹ или даже менее примерно 60×10^{-7} K⁻¹. Эти пониженные значения СТЕ улучшают способность стекла выдерживать условия циклических температурных воздействий или условия температурного напряжения по сравнению со стеклянными композициями с более высокими значениями СТЕ.

40 Как отмечалось выше, присутствие оксидов щелочных металлов в стеклянной композиции облегчает химическое упрочнение стекла в результате ионного обмена. Меняя концентрацию оксидов щелочных металлов в стекле, в частности, концентрацию Na₂O в стекле, можно получить широкий диапазон сжимающих напряжений и глубин слоя для различных условий ионообменной обработки. Например, сжимающее 45 напряжение от примерно 200 МПа до примерно 850 МПа и глубину слоя от примерно 15 мкм до примерно 50 мкм или больше можно получить в некоторых из описанных здесь стеклянных композициях после обработки стеклянной композиции в солевой ванне 100%-ного расплава KNO₃ при температурах от примерно 400°C до примерно

500°C в течение периода менее примерно 30 часов или даже менее примерно 20 часов.

Как показано графически на фиг. 1, описанные здесь стеклянные композиции могут быть химически усилены путем ионного обмена. На фиг. 1 показаны типичные глубины слоя и соответствующее сжимающее напряжение. Для сравнения показаны также

5 глубина слоя и сжимающее напряжение, которые могут быть получены для стекла типа 1b. Как показано на фиг. 1, описанные здесь стеклянные композиции могут быть обработаны ионным обменом для достижения более высокого сжимающего напряжения и большей глубины слоя, чем стекло типа 1b.

Кроме того, как отмечалось выше, стеклянные композиции являются химически 10 стойкими и сопротивляются разложению, как определено стандартом DIN 12116, стандартом ISO 695 и стандартом ISO 720.

Точнее, стандарт DIN 12116 является мерой стойкости стекла к разложению при помещении его в кислотный раствор. Вкратце, стандарт DIN 12116 использует 15 полированный образец стекла с известной площадью поверхности, который взвешивают и затем помещают в контакт с пропорциональным количеством кипящей соляной кислоты 6M на 6 часов. Затем образец извлекают из раствора, сушат и снова взвешивают. Потеря массы стекла во время воздействия кислотного раствора является мерой 20 кислотостойкости образца, причем меньшие численные значения характеризуют большую стойкость. Результаты испытания приводятся в единицах "масса на площадь поверхности", точнее в $\text{мг}/\text{дм}^2$. Стандарт DIN 12116 подразделяется на отдельные 25 классы. Класс S1 характеризует половину потери массы до $0,7 \text{ мг}/\text{дм}^2$, класс S2 характеризует половину потери массы от $0,7 \text{ мг}/\text{дм}^2$ до $1,5 \text{ мг}/\text{дм}^2$, класс S3 характеризует половину потери массы от $1,5 \text{ мг}/\text{дм}^2$ до $15 \text{ мг}/\text{дм}^2$, и класс S4 характеризует половину потери массы более чем $15 \text{ мг}/\text{дм}^2$.

Стандарт ISO 695 является мерой стойкости стекла к разложению при помещении его в раствор основания. Вкратце, стандарт ISO 695 использует полированный образец стекла, который взвешивают и затем помещают в кипящий раствор смеси 1M NaOH + 30 0,5M Na₂CO₃ на 3 часа. Затем образец извлекают из раствора, сушат и снова взвешивают. Потеря стекломассы во время действия основного раствора является мерой стойкости 35 образца к основаниям, причем меньшие величины являются признаком большей стойкости. Как и для стандарта DIN 12116, результаты стандарта ISO 695 приводятся в массе на площадь поверхности, точнее $\text{мг}/\text{дм}^2$. Стандарт ISO 695 подразделяется на отдельные классы. Класс A1 указывает на потерю веса до $75 \text{ мг}/\text{дм}^2$, класс A2 указывает на потерю веса от $75 \text{ мг}/\text{дм}^2$ до $175 \text{ мг}/\text{дм}^2$, и класс A3 указывает на потерю веса более 45 $175 \text{ мг}/\text{дм}^2$.

Стандарт ISO 720 является мерой стойкости стекла старению в дистиллированной 40 воде. В двух словах, протокол стандарта ISO 720 использует дробленые стеклянные частицы, которые помещают в контакт с водой 18 МОм в режиме автоклава (121°C, 2 атм) на 30 минут. Затем раствор подвергают колориметрическому титрованию разбавленной HCl до достижения нейтрального pH. Количество HCl, необходимого для титрования до нейтрального раствора, пересчитывают затем в эквиваленты Na₂O, экстрагированного из стекла, и приводят в мкг стекла, причем меньшие значения 45 указывают на более высокую стойкость. Стандарт ISO 720 разделен на отдельные типы. Тип HGA1 указывает, что количество выделенного эквивалента Na₂O меньше 31 мкг,

типа HGA2 указывает на количество выделенного эквивалента Na_2O от более 31 мкг до 62 мкг, тип HGA3 указывает на количество выделенного эквивалента Na_2O от более 62 мкг до 264 мкг; тип HGA4 указывает на количество выделенного эквивалента Na_2O от более 264 мкг до 620 мкг, и тип HGA5 указывает на количество выделенного эквивалента Na_2O от более 620 мкг и до 1085 мкг.

Описанные здесь стеклянные композиции имеют кислотостойкость по меньшей мере класса S3 согласно DIN 12116, и в некоторых вариантах осуществления имеют кислотостойкость по меньшей мере класса S2 или даже класса S1. Кроме того, описанные

здесь стеклянные композиции имеют стойкость к основаниям согласно ISO 695 по меньшей мере класса A2, причем в некоторых вариантах осуществления они имеют стойкость к основаниям класса A1. Описанные здесь стеклянные композиции имеют также гидролитическую стойкость типа HGA2 согласно DIN 12116, и в некоторых вариантах осуществления имеют гидролитическую стойкость типа HGA1.

Описанные здесь стеклянные композиции образованы замесом порций сырья для стекла (например, порошки SiO_2 , Al_2O_3 , карбонаты щелочных металлов, карбонаты щелочноземельных металлов и т.д.), так чтобы порция сырья для стекла имела желаемый состав. После этого порцию сырья для стекла нагревают, чтобы образовать расплав стеклянной композиции, который затем охлаждают и отверждают с получением

стеклянной композиции. Во время отверждения (т.е. когда стеклянная композиция способна к пластической деформации) стеклянной композиции можно придать форму, используя стандартные методы формования, чтобы привести стеклянную композицию в желаемую конечную форму. Альтернативно, стеклянное изделие можно формовать в заготовки, как листы, трубы и т.п., и затем повторно нагревать и придавать желаемые

окончательные формы.

Описанные здесь стеклянные композиции могут быть формованы с получением различных форм, таких, например, как листы, трубы или подобное. Однако, при заданной химической стойкости стеклянной композиции описанные здесь стеклянные композиции особенно хорошо подходят для применения в получении фармацевтических упаковок для вмещения фармацевтической композиции, такой, как жидкости, порошки и др. Например, описанные здесь стеклянные композиции могут применяться для получения пузырьков, ампул, патронов, корпусов шприцов и/или любых других стеклянных емкостей для хранения фармацевтических композиций. Кроме того, способность стеклянных композиций химически упрочняться путем ионного обмена можно использовать для улучшения механической стойкости такой фармацевтической упаковки. Соответственно, следует понимать, что, в по меньшей мере одном варианте осуществления стеклянные композиции введены в состав фармацевтической упаковки, чтобы улучшить химическую стойкость и/или механическую стойкость фармацевтической упаковки.

Примеры

Далее изобретение будет пояснено следующими примерами.

В таблице 1 ниже приводятся составы для сравнительных примеров 1-4 и примеров по изобретению А-С. Указаны также точка размягчения, коэффициент теплового расширения (СТЕ) и химическая стойкость каждой композиции. В частности, сравнительные примеры 1-4 содержали B_2O_3 . Удаление B_2O_3 из стеклянной композиции, чтобы улучшить химическую стойкость, приводит к соответствующему нежелательному повышению температуры размягчения стекла. Чтобы противодействовать этой тенденции, B_2O_3 был заменен оксидом щелочного металла, SiO_2 , ZrO_2 или их

комбинацией. SiO_2 и ZrO_2 улучшают химическую стойкость стекла. Добавки оксида щелочного металла снижают точку размягчения pf стекла на целых 80°C . Однако, добавление щелочи снижает также гидролитическую стойкость стекла, правда, она все же соответствует типу HGA1 по классификации ISO 720.

5

Сравнительные примеры 1-4 и примеры по изобретению А-С							
(мол.%)	Ср. пр. 1	Ср. пр. 2	Ср. пр. 3	Ср. пр. 4	Пр. А	Пр. В	Пр. С
SiO_2	70,8	69,9	69,3	68,3	68,6	67,7	70,8
Al_2O_3	12,4	12,4	12,4	9	9,3	10,2	7,1
B_2O_3	1,2	0,6	1,2	0,6	0	0	0
Na_2O	0	0	0	2,5	2,5	2,5	2,5
K_2O	0	0	0	2,5	2,5	2,5	2,5
MgO	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
CaO	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
SrO	1,4	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
BaO	3,8	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
ZrO_2	0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
SnO_2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Температура размягчения ($^{\circ}\text{C}$)	1034	1031	1030	952	963	967	953
СТЕ ($\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)	40	37	37	48	56	56	56
DIN-12116	4,33	4,44	5,29	5,38	5,11	8,59	2,12
ISO-695	64,4	25,4	27,2	26,1	22,8	30,0	24,1
ISO-720	2,00	0,89	не испытывалось	10,6	9,76	9,37	10,9

25 В таблице 2 приводятся состав и свойства примеров по изобретению D-J. В частности, композиции по примерам D-J согласно изобретению использовались для оценки эффективности влияния дальнейшего добавления оксида щелочного металла (Na_2O , K_2O , Li_2O) на химическую стойкость стекла, а также на характеристики ионообмена. Как показано в таблице 2, исследовалась высокая добавка оксида щелочного металла на уровне 11,5 мол.% с чуть повышенным содержанием SiO_2 , чтобы сохранить 30 кислотостойкость. Точки размягчения этих стеклянных композиций снижались до 870°C из-за увеличения содержания оксида щелочного металла. Более того, ни кислотостойкость, ни стойкость к основаниям, а также гидролитическая стойкость этих 35 стеклянных композиций не ухудшились из-за высокого уровня щелочей, оставаясь для всех стекол либо в классе S2 или S3 по классификации DIN 12116, либо в классе A1 по классификации ISO 695 и HGA1 по классификации ISO 720.

Состав и свойства примеров по изобретению D-J						
(% мол.)	Пр. D	Пр. Е	Пр. F	Пр. Н	Пр. I	Пр. J
SiO_2	70,8	72,3	72,3	71,7	71,7	71,7
Al_2O_3	7,1	7,1	7,1	7,4	7,04	7,4
Li_2O	0	0	1	0	1	1
Na_2O	2,5	2,5	2,5	10	7	10
K_2O	2,5	2,5	2,5	0,5	0,5	0,5
MgO	5,1	5,1	4,1	5,1	5,1	5,1
CaO	5,3	5,3	5,3	4,3	5,3	4,3
SrO	3,8	3,8	3,8	0,5	2	0
BaO	1,4	1,4	1,4	0,5	0	0

	ZrO ₂	1,5	0	0	0	0
	SnO ₂	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	Щелочные металлы, всего	5,0	5,0	6,0 (в том числе 1% Li ₂ O)	10,5	8,5 (в том числе 1% Li ₂ O) 11,5 (в том числе 1% Li ₂ O)
5	Температ. отжига	721	707	660	642	638
	Температ. размягчения (°C)	954	942	900	873	869
	869					

	СТЕ ($\times 10^{-7}$ K ⁻¹)	56,4	57,4	59,2	69,0	62,9	70,4
10	DIN-12116	2,73	1,74	1,66	1,73	1,49	1,50
	ISO-695	20,5	41,9	52,7	69,9	57,7	45,5
	ISO-720	15,6	-	13,9	15,3	11,2	17,9

Исследовалась также способность к ионному обмену примеров по изобретению Е-J. В частности, образцы стеклянных композиций по примерам Е-J согласно изобретению 15 подвергали ионному обмену в расплавленной солевой ванне 100% KNO₃ в течение 15 часов при температурах 430°C, 475°C и 440°C. После этого определяли поверхностное сжатие и глубину слоя. Определяли также химическую стойкость образцов после ионного обмена. Результаты приведены в таблице 3 ниже.

Таблица 3 показывает, что способность к ионному обмену стеклянных композиций 20 сильно зависит от количества оксида щелочного металла в композиции. Значения сжимающих усилий 200-350 МПа достигались в стеклянных композициях при уровне оксида щелочного металла от 5 мол.% до 6 мол.%. Значения сжимающих усилий 700-825 МПа достигались в стеклянных композициях при уровнях оксида щелочного металла от 8,5 мол.% до 11,5 мол.%. Пример Н имел сжимающее напряжение 817 МПа при 25 глубине слоя 48 микрон после ионного обмена в течение 15 часов при 440°C, эти значения сопоставимы со значениями для имеющихся в продаже стойких к повреждениям стеклам, обработанным ионным обменом.

Таблица 3 показывает также, что ионообменная обработка имеет минимальный эффект на химическую стойкость, за исключением стойкости к кислотам для нескольких 30 стекол с повышенными значениями сжимающих напряжений. В этих случаях потеря стекломассы после испытаний повысилась в 20-200 раз по сравнению с соответствующими стеклянными композициями, не подвергавшимися ионообменной обработке. Не желая быть связанным теорией, полагают, что этот результат более вероятно является проявлением сколов на кромках стекла во время испытания из-за 35 высокого сжимающего напряжения, а не реального снижения химической стойкости вследствие ионного обмена.

Таблица 3						
Ионообменные свойства у примеров Е-J						
	Пр. Е	Пр. F	Пр. G	Пр. Н	Пр. I	Пр. J
40	Щелочные металлы, всего (мол.%)	5,0	5,0	6,0 (в том числе 1% Li ₂ O)	10,5	8,5 (в том числе 1% Li ₂ O) 11,5 (в том числе 1% Li ₂ O)
	IX 430°-15ч, 100% KNO ₃	233 МПа, 13 мкм	214 МПа, 20 мкм	325 МПа, 18 мкм	750 МПа, 28 мкм	705 МПа, 17 мкм
45	IX 475°-15ч, 100% KNO ₃	239 МПа, 15 мкм	219 МПа, 21 мкм	333 МПа, 22 мкм	750 МПа, 32 мкм	695 МПа, 21 мкм
	IX 440°-15ч, 100% KNO ₃	-	220 МПа, 32 мкм	-	817 МПа, 48 мкм	-
	DIN-12116 (IX)	2,74	2,32	30,7	52,5	538
	Повторно	1,31	1,01	3,68	94,3	58,9
						55,6

С предварительным кипячением	1,39	1,17	2,59	80,7	42,0	57,3
ISO-695 (IX)	19,08	48,86	44,78	79,45	64,54	42,91
ISO-720 (IX)	3,07	1,84	4,46	8,93	6,41	13,66

Таблица 4 приводит состав и свойства некоторых соответствующих изобретению примеров щелочноземельных алюмосиликатных стеклянных композиций с промежуточными количествами оксидов щелочных металлов (т.е. от примерно 5 мол.% до примерно 10,5 мол.%). Каждый из образцов обладает кислотостойкостью по меньшей мере класса S3 согласно стандарту DIN 12116. Каждый из образцов обладает также стойкостью к основаниям класса A1 согласно стандарту ISO 695. Данных по испытаниям согласно стандарту ISO 720 не имелось. Точка размягчения этих стеклянных композиций лежала в диапазоне 830-940°C.

Далее, стеклянные композиции в примерах по изобретению K-R имели значения сжимающих напряжений в диапазоне 350-600 МПа и глубину слоев до примерно 50 МКМ.

Таблица 4								
Состав и свойства примеров K-R								
(мол.%)	Пр. K	Пр. L	Пр. M	Пр. N	Пр. O	Пр. P	Пр. Q	Пр. R
SiO ₂	72,3	72,3	72,3	72,3	71,7	72,2	71,7	71,7
Al ₂ O ₃	7,1	7,1	7,1	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
Li ₂ O	0	0	0	0	0	0	3	1
Na ₂ O	2,5	4,5	5,9	7,7	7,4	10	5	7,2
K ₂ O	2,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
MgO	5,1	5,1	5,1	6,8	6,5	5,1	5,1	9,1
CaO	5,3	5,3	5,3	4,3	5,5	4,3	5,3	3,3
SrO	3,8	3,8	3,8	0,5	1	0,5	2	0
BaO	1,4	1,4	0	0,5	0	0	0	0
SnO ₂	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Температ. деформации (°C)	604	631	628	632	636	635	562	-
Температ. отжига (°C)	653	680	678	682	686	687	609	-
Температ. размягчения (°C)	887	910	913	911	916	940	834	-
СТЕ ($\times 10^{-7}$ K ⁻¹)	67,5	61,6	61,1	59,5	57,3	58,3	60,9	-
DIN-12116	-	1,94	1,71	1,43	1,62	-	--	-
ISO-695	-	52,3	16,6	52,7	51,6	-	-	-
ISO-720	-	-	-	-	-	-	-	-
IX 440°-15ч, 100% KNO ₃	-	600 МПа, 25 мкм	610 МПа 25 мкм	522 МПа 15 мкм	-	-	730 МПа 13 мкм	-
IX 475°-15ч, 100% KNO ₃	-	590 МПа 37 мкм	600 МПа 40 мкм	520 МПа 22 мкм	424 МПа 12 мкм	-	-	-
IX 490°-15ч, 100% KNO ₃	-	497 МПа 43 мкм	521 МПа 43 мкм	442 МПа 30 мкм	375 МПа 16 мкм	-	-	-

Следует понимать, что описанные здесь стеклянные композиции обладают химической стойкостью, а также механической стойкостью после ионного обмена. Эти свойства делают стеклянные композиции хорошо подходящими для применения в различных приложениях, включая, без ограничений, фармацевтические упаковочные материалы.

Специалистам в данной области должно быть очевидно, что в описанные здесь

варианты осуществления могут быть внесены различные модификации и изменения, не выходя за сущность и объем заявленного объекта. Таким образом, подразумевается, что спецификация охватывает модификации и изменения различных описанных здесь вариантов осуществления, при условии, что такие модификации и изменения лежат в пределах объема приложенной формулы и ее эквивалентов.

(57) Формула изобретения

1. Стеклянная композиция, содержащая:

от 67 мол.% до 75 мол.% SiO_2 ,

10 от 6 мол.% до 10 мол.% Al_2O_3 ,

от 5 мол.% до 12 мол.% оксида щелочного металла, причем оксид щелочного металла включает Na_2O и K_2O , и K_2O присутствует в количестве меньше или равном 0,5 мол.%, и

15 от 9 мол.% до 15 мол.% оксида щелочноземельного металла, указанный оксид щелочноземельного металла содержит CaO и MgO , причем стеклянная композиция способна к упрочнению ионным обменом, она свободна от бора и соединений бора, и ее СТЕ в интервале от комнатной температуры до примерно 300°C составляет менее $60 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

20 2. Стеклянная композиция, содержащая:

от 67 мол.% до 75 мол.% SiO_2 ,

от 6 мол.% до 10 мол.% Al_2O_3 ,

от 5 мол.% до 12 мол.% оксида щелочного металла, причем оксид щелочного металла содержит K_2O в количестве меньше или равном 0,5 мол.%,

25 от 9 мол.% до 15 мол.% оксида щелочноземельного металла, указанный оксид щелочноземельного металла содержит CaO и MgO , и оксид щелочноземельного металла содержит по меньшей мере одно из соединений SrO и BaO , причем:

стеклянная композиция свободна от бора и соединений бора,

и ее СТЕ в интервале от комнатной температуры до примерно 300°C составляет

30 менее $60 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, и

стеклянная композиция способна к ионному обмену на глубину слоя, больше или равную 15 мкм и меньше или равную 50 мкм, при соответствующем сжимающем напряжении, больше или равном 200 МПа и меньше или равном 800 МПа.

35 3. Стеклянная композиция по п.1, причем оксид щелочноземельного металла содержит одно из соединений SrO и BaO .

40 4. Стеклянная композиция по п.2 или 3, в которой оксид щелочноземельного металла содержит SrO в количестве больше или равном 1 мол.% и меньше или равном 2 мол.%.

5. Стеклянная композиция по п. 2 или 3, в которой оксид щелочноземельного металла дополнительно содержит MgO и CaO .

6. Стеклянная композиция по п.5, в которой MgO присутствует в количестве больше 3 мол.% и меньше или равном 7 мол.%.

7. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, в которой концентрация Al_2O_3 больше чем 7 мол.%.

45 8. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, в которой оксид щелочного металла содержит, кроме того, Li_2O в количестве от 1 мол.% до 3 мол.%.

9. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, в которой Na_2O присутствует в количестве от 3,5 мол.% до 8 мол.%.

10. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, в которой отношение MgO: Σ RO меньше 0,3.
11. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, в которой оксид щелочноземельного металла присутствует в количестве от 10 мол.% до 14 мол.%.
- ⁵ 12. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, причем стеклянная композиция имеет вязкость при температуре ликвидуса больше или равную 85 кПа.
13. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, причем стеклянная композиция имеет кислотостойкость по меньшей мере класса S3 согласно DIN 12116.
- ¹⁰ 14. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, причем стеклянная композиция имеет стойкость к основаниям класса A1 согласно ISO 695.
15. Стеклянная композиция по п. 1 или 2, причем стеклянная композиция имеет гидролитическую стойкость типа HGA1 согласно ISO 720.

15

20

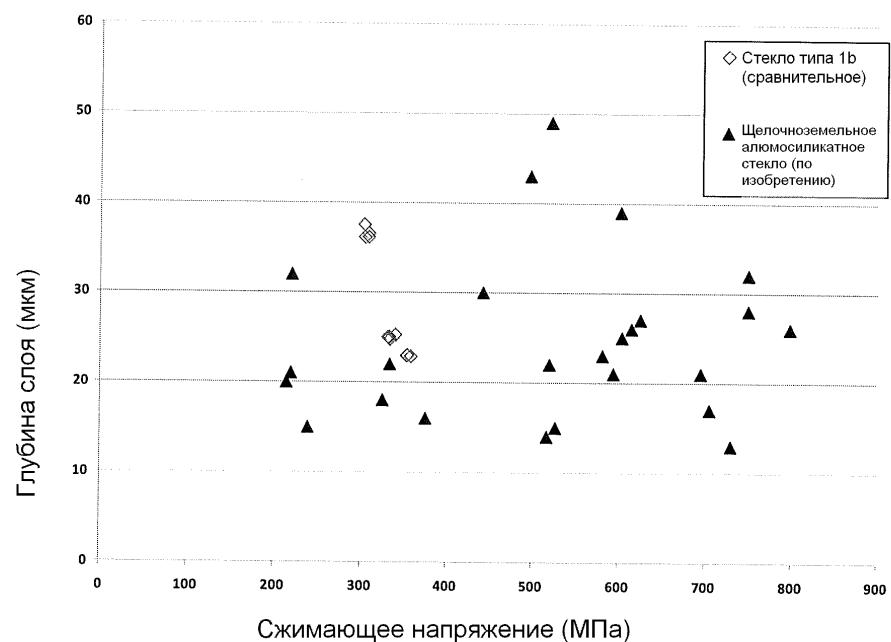
25

30

35

40

45

514918**1/1****ФИГ.1**