



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

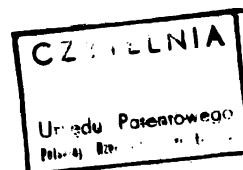
Zgłoszono: 31. 01. 77 (P. 195 698)

Pierwszeństwo: 30. 01. 76 dla zastrz. 1—9
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 07. 11. 77

Opis patentowy opublikowano: 31. 12. 1981

Int. Cl.² C03C 3/26



Twórcy wynalazku: Edric Ellis, Richard Gelder, Allan Hale

Uprawniony z patentu: Pilkington Brothers Limited, St. Helens (Wielka
Brytania)

Masa szklana do wytwarzania czułych szkieł fotochromowych

1

Przedmiotem wynalazku jest masa szklana do wytwarzania czułych szkieł fotochromowych, które ciemnieją pod wpływem naświetlania promieniowaniem aktywnym i po przerwaniu ekspozycji wracają do swej normalnej bezbarwnej postaci.

Najbliższy stan techniki jest ujawniony w brytyjskim opisie patentowym nr 1 428 880, w którym zastrzeżono dla szkła fotochromowego następujący skład w procentach wagowych SiO_2 — 12,1—13,9; P_2O_5 — 30,4—33,9; Al_2O_3 — 22,5—25,7; ZrO_2 — 1,0—2,6; Na_2O — 3,0—7,5; K_2O — 5,3—10,5; CaO — 3,1—5,0; BaO — 3,1—7,0; SrO — 0—0,5; PbO — 0,4—2,5; TiO_2 — 0,1—0,6; La_2O_3 — 0,05—2,0; Ag_2O — 0,05—1,0; CuO — 0—0,1; Cl i/albo Br — 0,20 do 10,0.

Analiza wyników przedstawionych w wymienionym opisie patentowym W. Brytanii wskazuje, że szkła według tego wynalazku w bardzo małym stopniu spełniają wymagania dla szkieł fotochromowych, ze względu na występujące w większym lub mniejszym stopniu problemy dewitryfikacji, słaba zdolność do regeneracji po naświetleniu (martwość), albo ze względu na zbyt małą przezroczystość.

Składy szkieł według w/w opisu patentowego W. Brytanii cechuje duża zawartość chlorowców, które można uważać za odpowiedzialne za zbyt małą przezroczystość.

Zawartość ta określona jest na 0,2—10,0% przy czym korzystną górną granicę określa się na 6,0%.

2

W brytyjskim opisie patentowym nr 1 367 903 opisano i zastrzeżono szereg szkieł fotochromowych, zawierających co najmniej 17% wag. P_2O_5 , jako głównego składnika szkłotwórczego i kryształki halogenku srebra rozproszone w całej masie, przy czym całkowita zawartość srebra wynosi 0,05%. Po szczególne szkła wymienione w w/w opisie patentowym są szklami glinowo-fosforowymi, zawierającymi nie więcej niż 40% wag. SiO_2 i od 9 do 34% wag. Al_2O_3 jako następnego czynnika szkłotwórczego i co najmniej 10% wag. R_2O , gdzie R oznacza K, Na lub Li. W/w szkła mogą również zawierać do 19% wag. B_2O_3 , chociaż najczęściej zawierają nie więcej niż 3 do 7% B_2O_3 .

Szkieł sporządzonych zgodnie z zastrzeżeniami brytyjskiego opisu patentowego nr 1 367 903 używa się do wyrobu soczewek okulistycznych, zarówno przeciwsłonecznych jak i korekcyjnych. Takie szkła glinowo-fosforowe podobnie jak i fotochromowe szkła borowo-krzemowe, które są również dostępne na rynku — o ile wykazują pożądane właściwości fotochromowe, to reagują powoli na rozpoczęcie i przerwanie naświetlania promieniowaniem aktywnym. Innymi słowy mają małą zdolność ciemnienia i małą szybkość powrotu do postaci bezbarwnej. Pożądane jest, zwłaszcza ze względów okulistycznych mieć szkła czułe tzn. szybko reagujące, a zwłaszcza szybko blednące. Duża szybkość blednięcia (zanikania pociemnienia) jest pożądana dlatego, że przyspiesza dostrzeganie przy gwałtownym

zmniejszeniu jasności otoczenia, jak to się dzieje, gdy osoba w okularach o szklach fotochromowych wchodzi do mrocznego pomieszczenia.

Intencją niniejszego wynalazku jest dostarczenie szeregu gatunków szkieł fotochromowych o korzystniejszych właściwościach, a w szczególności szkieł zapewniających lepszy zespół efektów fotochromowych (wyrażających się jako wzbudzona gęstość optyczna, bądź zmiana transmisji świetlnej pod wpływem promieniowania aktywniczego) oraz większą szybkość odpowiedzi na rozpoczęcie bądź usunięcie naświetlania.

Kompozycje według wynalazku są nowe i nieoczywiste w stosunku do stanu techniki.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem masa szklana, do wytwarzania szkieł fotochromowych, glinowo-fosforowych, zawierających kryształy halogenku srebra rozproszone w całej masie zawiera w procentach wagowych: SiO_2 — 8,5—25,0; Al_2O_3 — 13 do 36,0; P_2O_5 — 11,5—33,5; B_2O_3 — 7—28, R_2O — 8,5—18, gdzie R_2O oznacza jeden lub kilka tlenków Na_2O , K_2O i Li_2O , przy czym zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , a w przypadku zawartości B_2O_3 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej procent wagowych SiO_2 oraz jako składniki fotochromatyczne w ilości wyrażonej w procentach wagowych powyżej 100% łącznej zawartości składników niefotochromatycznych, zawiera srebro wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż 0,05% wagowych oraz $\text{Cl} + \text{Br}$ 0,20—2,0% wag.

Masa według wynalazku w innym wariantcie zawiera w procentach wagowych: SiO_2 — 8,5—25; Al_2O_3 — 36,01—36,5; P_2O_5 — 7,5—33,5; B_2O_3 — 7—28; R_2O — 7—20,5, gdzie R_2O ma wyżej podane znaczenie, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej procent wagowych SiO_2 oraz jako składniki fotochromatyczne w ilości wyrażonej w procentach wagowych powyżej 100% łącznej zawartości składników niefotochromatycznych zawiera srebro wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż 0,05% wagowych i $\text{Cl} + \text{Br}$ — 0,20—2,0% wagowych.

Jeszcze inny wariant masy według wynalazku zawiera w procentach wagowych: SiO_2 — 8,5—25; Al_2O_3 — 13—36,5; P_2O_5 — 7,5—11,49; B_2O_3 — 7—28; R_2O — 7—20,5, gdzie R_2O ma wyżej podane znaczenie, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej procent wagowych SiO_2 oraz jako składniki fotochromatyczne w ilości wyrażonej w procentach wagowych powyżej 100% łącznej zawartości składników niefotochromatycznych zawiera srebro, wyrażone jako Ag_2O nie więcej niż 0,05% wagowych i $\text{Cl} + \text{Br}$ — 0,2—2,0% wagowych.

Następny wariant masy według wynalazku zawiera w procentach wagowych: SiO_2 — 8,5—25; Al_2O_3 — 13—36,5; P_2O_5 — 7,5—33,5; B_2O_3 — 7—28; R_2O — 18,01—20,5, gdzie R_2O ma wyżej podane znaczenie, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej procent wagowych SiO_2 oraz jako składniki fotochromatyczne w ilości wyrażonej w pro-

centach wagowych powyżej 100% łącznej zawartości składników niefotochromatycznych zawiera srebro wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż 0,05% wagowych i $\text{Cl} + \text{Br}$ — 0,20—2,0% wagowych.

Dalszy wariant masy według wynalazku zawiera w procentach wagowych: SiO_2 — 8,5—25; Al_2O_3 — 13—36,5; P_2O_5 — 7,5—33,5; B_2O_3 — 7—28; R_2O — 7—8,49, gdzie R_2O ma wyżej podane znaczenie, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej % wagowych SiO_2 oraz jako składniki fotochromatyczne w ilości wyrażonej w procentach wagowych powyżej 100% łącznej zawartości składników niefotochromatycznych zawiera srebro wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż 0,05% wagowych $\text{Cl} + \text{Br}$ — 0,20—2,0% wagowych.

Szkła o powyższych składach mają dobrą gęstość optyczną wzbudzoną przez promieniowanie aktywniczne, szybko ciemnieją przy naświetleniu i szybko bledną po przerwaniu naświetlania. Jako ogólną zasadę należy przyjąć, że czasy ciemnienia i blednięcia są dłuższe, gdy wzbudzona gęstość optyczna jest większa.

W szklach wytwarzanych z masy według wynalazku głównym składnikiem może być Al_2O_3 , B_2O_3 lub P_2O_5 . Do celów okulistycznych najlepiej nadaje się szkło, w którym głównym składnikiem jest Al_2O_3 w ilości nie mniejszej niż 22% wag. zaś zawartość P_2O_5 nie przekracza 25,5% wag. oraz zawartość B_2O_3 nie wynosi więcej niż 24,5% wag. Skład masy szklanej dobrany w takich granicach zapewnia otrzymanie produktu o dużej szybkości odpowiedzi na ekspozycję i przerwanie naświetlania przy jednoczesnym zachowaniu pozostałych właściwości fizycznych, które umożliwiają łatwą produkcję w skali fabrycznej oraz wyrób soczewek okulistycznych. Na przykład można jednocześnie tak dobrać temperaturę likwidusa i lepkość stopionego szkła, aby móc stosować zwykły proces formowania oraz otrzymać szkło o twardości zapewniającej normalną obróbkę szlifierską i polerską. Współczynnik załamania można nastawić na wartość 1,523, która jest typową dla wyrobów okulistycznych, przy czym szkło może zachować dobrą odporność chemiczną i trwałość.

W ogólności, najlepiej dobierać skład zarówno Al_2O_3 jak i SiO_2 równy górnej zawartości w podanych wyżej granicach, gdy potrzebna jest duża lepkość w temperaturze likwidusa, która nie może być zbyt wysoka, gdy masę szklaną przeznacza się do formowania arkuszy.

Inne gatunki szkieł w ramach niniejszego wynalazku sporządza się z przewagą B_2O_3 . Masa szklana zawiera więc co najmniej 25% wag. B_2O_3 , nie więcej niż 20% wag. Al_2O_3 i nie więcej niż 20% wag. P_2O_5 .

W innych gatunkach szkieł sporządzanych z masy według wynalazku głównym składnikiem jest P_2O_5 w ilości nie mniejszej niż 21,5% wag.; natomiast zawartość Al_2O_3 nie przewyższa 26% wag. i zawartość B_2O_3 jest nie większa niż 17,5% wag.

Jeżeli na skutek użycia stosunkowo dużej ilości B_2O_3 i małej ilości SiO_2 temperatura likwidusa jest względnie niska, to należy się przekonać czy sporządzone szkło ma dostateczną trwałość (oznaczaną

np. jako brak śladów działania roztworów kwasu lub zasady). Stopień trwałości zależy oczywiście od przewidywanego przeznaczenia szkła. Tak więc szkło o niedostatecznej trwałości do celów okulistycznych, lecz o dobrych właściwościach fotochromowych może być użyte w instrumentach lub do innych celów, jeżeli nie jest narażone na zetknięcie z agresywnym środowiskiem.

W szklach, w których zawartość B_2O_3 kształtuje się w pobliżu dolnej granicy i jest np. niższa od 8%, należy utrzymać co najmniej 16% zawartości SiO_2 , aby zapewnić dużą czułość fotochromową jak i trwałość produktu przeznaczonego do celów okulistycznych. Jeżeli szkło zawiera mniej B_2O_3 od 7%, to zawartość P_2O_5 musi być utrzymana poniżej 17%.

R_2O może stanowić sam K_2O , bądź sam Na_2O , bądź też mieszanina dwóch lub trzech tlenków z pośród K_2O , Na_2O i Li_2O . Gdy stosuje się sam Na_2O to jego zawartość nie powinna przekraczać 14% wag. W ten sposób unika się późniejszych trudności przy formowaniu szkła i obniżenia jego trwałości.

Bardzo korzystną cechą szkieł do wyrobów okulistycznych jest ich podatność do utwardzania przez wymianę jonową, podczas której w powierzchniowej warstwie duże jony metaliczne są zastępowane przez małe jony. Wymiana taka powoduje powierzchniowe sprężenie szkła. Wymianę jonową przeprowadza się przez zanurzenie szkła w kąpeli ze stopionej soli. Zazwyczaj podczas kąpeli w stopionym KNO_3 jony sodowe lub litowe wymieniają się na jony potasowe, zaś w stopionym $NaNO_3$ jony litowe wymieniają się na sodowe. Tak więc, jeżeli szkło ma być utwardzane chemicznie tą metodą, jest najkorzystniej, aby domieszka R_2O składała się z Na_2O i Li_2O , bądź z samego Li_2O . Zaleca się jednak stosować mieszaninę tlenków alkalicznych, która zawsze będzie zawierać K_2O , przy czym zawartość zarówno Na_2O , jak i Li_2O winna być niższa od 5%.

Głębokość, na której zachodzi wymiana jonów, oraz stopień sprężenia natężenia powierzchni można regulować zmieniając temperaturę stopionej soli w kąpeli. W ogólności im większa głębokość wymiany tym mniejsze sprężenie powierzchniowe i odwrotnie przy czym rozsądny kompromis należy ustalić na drodze eksperymentalnej.

Jak już wspomniano wyżej, zawartość srebra w szkłe nie może być niższa od 0,05% wag. w przeliczeniu na Ag_2O , ponieważ przy niższych zawartościach Ag_2O może być trudno osiągnąć dostateczne ściemnienie. Najlepiej, gdy zawartość Ag_2O wynosi przynajmniej 0,06%.

Masa szklana może również zawierać od 1 do 21% wag. tlenków $R'O$, przy czym symbol $R'O$ oznacza co najmniej jeden tlenek spośród MgO , BaO , SrO i CaO . W masie szklanej poszczególne tlenki mogą występować w ilościach następujących:

MgO 0—4%
 CaO 0—6,5%
 SrO 0—10%
 BaO 0—21%

Szklą przeznaczoną do celów okulistycznych powinny mieć odpowiedni współczynnik załamania światła. Dla linii D światła sodowego wynosi on 1,523. Sprowadzenie współczynnika załamania do tej wartości osiąga się przez dodatek domieszek ta-

kich jak TiO_2 , ZrO_2 i PbO , bądź samego PbO , o odpowiednich proporcjach tych składników. Dodatki te trzeba stosować z dużą ostrożnością aby uniknąć trudności wywołanych zbyt dużą ilością jednego lub kilku tych składników. Dodana ilość TiO_2 nie powinna przekraczać 6% wag. aby uniknąć niebezpieczeństwa krystalizacji i niepożądanego zabarwienia masy szklanej. Najlepszą graniczną zawartością jest 3% wag. Domieszka ZrO_2 nie powinna przekraczać 10% wag. jeżeli chce się uniknąć niepożądanego podwyższenia temperatury likwidacji; najodpowiedniejszą graniczną zawartością jest 7% wag. ZrO_2 . Natomiast PbO może być wprowadzany w ilości od 8% wag. Małe ilości innych domieszek, takich jak HfO_2 (do 3%) i ZnO (do 6%), mogą być również wprowadzane w tym samym celu. Dodatki barwiące można dodawać w znany sposób, aby utrzymać trwałe odcień szkła poza zmiennym zabarwieniem fotochromowym.

Jak wiadomo, efekt fotochromowy wywołują — wspomniane już wyżej — kryształy halogenku srebra. Mniejsze ilości tlenków miedzi pomagają w powstawaniu efektu fotochromowego. Większe ilości tych tlenków dają dodatkowo trwałe zabarwienie szkła. Właściwe ilości składników fotochromowych, mianowicie srebra (przeliczonego na Ag_2O), tlenku miedziowego i halogenków (Cl i Br), liczone jako procentowy udział w całej masie szkła, są następujące:

Ag_2O	od 0,06 do 0,60%
CuO	od 0,005 do 1,0%
$Cl+Br$	od 0,20 do 2,0%
Cl	0—1,0%
Br	od 0,08 do 1,0%

W większości przypadków obróbka cieplna szkła wpływa na poprawienie jego właściwości fotochromowych. Zmiany w lepkości wywołane zmianami temperatury decydują o szczegółach reżimu takiej obróbki cieplnej dla poszczególnych gatunków szkieł. Na ogół temperatura procesu obróbki cieplnej leży pomiędzy temperaturą zanikania naprężeń i punktem mięknięcia szkła. Obróbka cieplna trwa od kilku godzin w temperaturach niższych do paru minut w wyższych temperaturach. Jednakże w wyższych temperaturach może zachodzić deformacja i mętnienie szkła, więc najwłaściwiej jest stosować obróbkę w temperaturze o 20 do 100°C wyżej od punktu odprężania w ciągu 10 do 60 minut.

Szkło można poddać obróbce cieplnej bezpośrednio po formowaniu, lub też uformowane szkło można odprężyć i ochłodzić do pokojowej temperatury przed taką obróbką. Czasami obserwuje się również wpływ szybkości chłodzenia po obróbce cieplnej na właściwości fotochromowe końcowego produktu. Nie można jednak podać ogólnych reguł dotyczących sposobów chłodzenia, które trzeba ustalić doświadczalnie dla poszczególnych gatunków szkła. Temperaturowo-czasowy reżim obróbki cieplnej zależy zarówno od stężenia domieszek fotochromowych w szkłe, jak i od żądanych właściwości fotochromowych końcowego produktu. Zazwyczaj im wyższe stężenie składników wywołujących fotochromizm, tym krótszy jest czas obróbki cieplnej. Zdarza się również, że fotochromizm może się zacząć przejawiać podczas chłodzenia stopionej masy lub po od-

prężaniu szkła. Na ogół należy unikać nadmiernie długich czasów obróbki cieplnej gdyż mogą one powodować mętnienie szkła.

Szczegółowe cechy wynalazku wyjaśnia się niżej dokładniej w przykładach, które przedstawiono w tablicy I. Podaje się dokładny skład tlenkowy mas szklanych według wynalazku, oraz osiągnięty efekt fotochromowy wyrażony przez wzbudzoną gęstość optyczną (ODd) i czas w sekundach, w ciągu którego całkowita, wzbudzona gęstość optyczna spada do połowy swej pierwotnej wartości $\left(\frac{1}{2} \text{ OD FT}\right)$. Obydwie te wielkości wyznaczono dla znormalizowanych próbek szkła o grubości 2 mm, w warunkach standardowego symulowanego naświetlania słonecznego przy masie powietrznej 2 (patrz Parry Moon, J. Franklin Inst. 230 (1940), strony 583—617). Wzbudzona gęstość optyczna jest różnicą między gęstością optyczną szkła w stanie całkowicie zaciemnionym i gęstością optyczną w stanie całkowicie bezbarwnym. Gęstość optyczną definiuje się zwykle jako $\log_{10} \frac{I_i}{I_t}$ gdzie I_i jest natężeniem światła padającego, natomiast I_t jest natężeniem światła przechodzącego. Wzbudzona gęstość optyczna jest więc rzeczywistą miarą efektu fotochromowego, proporcjonalną do liczby atomów srebra pobudzonych fotochromowo w jednostce objętości szkła. Czas potrzebny na zblednięcie od stanu całkowicie zaciemnionego do stanu odpowiadającego połowie wartości wzbudzonej gęstości optycznej $\left(\frac{1}{2} \text{ OD FT}\right)$ jest więc obiektywnym kryterium do porównywania czasów blednięcia różnych szkieł, które mają różne wartości transmisji światła w stanie bezbarwnym i w stanie blednięcia. Czas ten daje się porównywać z czasem połowicznego blednięcia, o którym mówi się w naszym wcześniejszym zgłoszeniu nr 1 367 903.

W tablicy I podaje się również temperaturę (HT°C), w której dany gatunek szkła był poddany obróbce cieplnej. We wszystkich przypadkach — w celu łatwiejszego porównania wyników — obróbka cieplna trwała 20 minut.

Na koniec w tablicy I przytacza się wartości współczynnika załamania n_D dla większości szkieł.

W tablicy II przedstawiono składy mas kilku gatunków szkieł fotochromowych, według wynalazku i które można utwardzać chemicznie na drodze wspomnianej wyżej wymiany jonowej. W czwartym i trzecim wierszu od dołu tablicy II podano wartości sprężenia w kg na cm² i głębokość w mikronach, na której zaszła wymiana jonów w czasie 16 godzinnej kąpieli w stopionym KNO₃ o temperaturze 470°C, podaje się też charakterystykę fotochromową utwardzonych szkieł. W przypadku szkieł 174, 175 i 178 jony potasowe ulegały wymianie na jony sodowe. W szkłe 176 jony potasowe wymienia się na jony sodowe i litowe. W szklach 177 i 179 wymienia się jony potasowe na jony litowe. Można się przekonać, że w procesie chemicznego utwardzania nie ulegają zmianie właściwości fotochromowe, jeżeli porówna się właściwości szkła 174 z bardzo podobnym szkłem oznaczonym numerem 71 w tablicy I.

Szkła zestawione w tablicach można sporządzać następująco: Zestaw składników stapia się w atmosferze utleniającej lub obojętnej w przedziale od 1200 do 1600°C i po ostudzeniu odpręża się w temperaturze pomiędzy 450 i 650°C. Ostateczną obróbkę cieplną można następnie przeprowadzić w temperaturze od 20 do 100°C wyższej od temperatury odprężania w ciągu 10 do 60 minut. Podział temperatury dla obróbki cieplnej, właściwy dla danego rodzaju szkła można określić w piecu ze znanym gradientem temperatury. W niektórych przypadkach trzeba próbki szkła podeprzeć aby nie przebiegły się.

Zestawy można sporządzać ze zwykłych surowców szklarskich, takich jak węglany, metale lub ortofosforany, azotany i tlenki. Domieszki srebra i halogenków można dodawać w postaci soli srebrnych, dobrze zmielonych i halogenków sodu lub potasu.

Podczas stapiania należy przedsięwziąć środki ostrożności zmniejszające ulatnianie się składników zestawu, gdyż tą drogą można stracić do 60% wag. związków halogenowych i 30% wag. srebra. Straty te trzeba brać w rachubę podczas przygotowania wsadu.

Szkła opisane powyżej charakteryzują się korzystnym zespołem efektów fotochromowych, które uzewnętrzniają się jako wzbudzona gęstość optyczna i szybkość odpowiedzi na rozpoczęcie bądź przerwanie naświetlania promieniowaniem aktywnym. Jakkolwiek wzbudzona gęstość optyczna niektórych szkieł może się wydać niezbyt wysoka, to jednak wykazywana przez nie szybkość odpowiedzi na bodziec aktywny jest szczególnie duża. Szkła powyższe można stosować w okulistyce jak też i w innych przypadkach, w których chodzi o chwilową ochronę przed promieniowaniem aktywnym np. słonecznym, i o powrót do normalnej transmisji światła, po usunięciu promieniowania aktywnego. Może być też w niektórych przypadkach stosowane do szklenia budynków i pojazdów.

Nadawanie własności fotochromowych szkłom wiąże się z tworzeniem kryształów halogenków srebra, które wbudowane są w sieć przestrzenną szkła i zachowują czułość na promieniowanie aktywne. Wytwórca szkła ma nie tylko dobrać tak skład zestawu, aby móc je stopić i uformować w warunkach, którymi dysponuje, lecz musi również otrzymać takie szkło, w którym powstanie światłoczułe kryształy halogenku srebra i końcowy produkt będzie miał zadowalające właściwości fotochromowe. Przedstawiono wiele hipotez wyjaśniających zachowanie się kryształów srebra wbudowanych w sieć przestrzenną szkła. W opisie patentu brytyjskiego nr 1 428 880 podaje się nawet, że w pewnych warunkach i w niektórych szklach fosforowych halogenek srebra występuje w postaci bezpostaciowej w sieci przestrzennej szkła.

Ze względu na dużą liczbę składników dających się umieścić w masie szklanej nie jest możliwe wyczerpujące zbadanie wpływu wszystkich permutacji tych składników nawet tylko wybranych grup mas szklanych jak to jest definiowane w zgłoszeniach patentowych na proste masy szklane bez uwzględniania wpływu innych dodatków. Zagad-

nienie staje się jeszcze trudniejsze, gdy domieszanie innych dodatków ma doprowadzić do powstania nowych właściwości fizycznych, tak jak w masie według wynalazku. Wykonaliśmy dużą ilość szkieł w trakcie badań z grup mas szklanych ujętych w zastrzeżeniach patentowych. Przykłady zebrane w powyższych tablicach wyjaśniają szczegółowo wynalazek oraz wskazują w jak szerokich granicach można zmieniać ilości głównych składników szkłotwórczych, którymi są Al_2O_3 , B_2O_3 i P_2O_5 , w poszczególnych kompozycjach zestawów. Przykłady te wykazują jak, mimo dużych różnorodności w składach zestawów, można otrzymywać szkła charakteryzujące się jednocześnie i odpowiednią gęstością optyczną i szybkim ciemnieniem pod wpływem naświetlania i szybkim blednięciem po jego przerwaniu.

Jak wyżej wskazano, zaleca się stosować Al_2O_3 jako główny składnik. Podano przykłady, w których zmieniano stosunek zawartości B_2O_3 do P_2O_5 od stężeń B_2O_3 większych od P_2O_5 do stężeń B_2O_3 równych P_2O_5 do przypadku stężeń P_2O_5 większych od stężeń B_2O_3 . Podano również przykłady wykazujące, że można sporządzić odpowiednie szkła, w których głównym składnikiem jest albo B_2O_3 , albo P_2O_5 . W dalszych przypadkach przedstawiono możliwość dopuszczalnych zmian w proporcjach tych składników jak np. gdy $\text{B}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5$ i $\text{B}_2\text{O}_3 > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3$ oraz $\text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{B}_2\text{O}_3$ i $\text{P}_2\text{O}_5 > \text{B}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

Zawartości SiO_2 w kompozycji zestawu nie ma wpływu na właściwości fotochromowe otrzymanego szkła lub wpływ ten jest niewielki. Od dostatecznej zawartości SiO_2 zależy jednak zdolność do formowania szkła w dalszej przeróbce oraz zdolność do utwardzania sposobami chemicznymi. Tak więc nastawianie zawartości SiO_2 w zestawie w celu wyrównania zmian stężeń innych głównych składników (Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3) jest kwestią odpowiedniego doświadczenia technologa i znajomości skutków we własnościach otrzymanego szkła, które mogą wywołać takie zmiany.

Przykłady przedstawione w tablicy I ilustrują dopuszczalne granice, w jakich można zmieniać stężenia głównych składników. Przedstawiono również kompozycje zestawów, w których stężenia głównych składników odbiegają od podanych granic, aby dać pożyteczną wskazówkę technologowi-praktykowi, w jaki sposób można otrzymać najodpowiedniejszy gatunek szkła. Przytoczone przykłady dużej liczby sporządzonych i zbadanych szkieł pozwalają obiektywnie ocenić istotę zgłaszanego wynalazku, polegającą na dobraniu w szerokich granicach najlepszego składu wsadów.

Przykłady podano w celu lepszego ogólnego scharakteryzowania wynalazku, a nie żeby jego szeroki sens sprowadzić do oderwanych przypadków. Mają one również wykazać, że skład masy szklanej może ulegać szerokim zmianom ze szczególnym zaleceniem stosowania przede wszystkim takich mas, w których Al_2O_3 stanowi główny składnik. Oprócz doboru podstawowego składu szkła równie istotną sprawą jest dobranie odpowiednich ilości dodatków fotochromowych: Ag_2O , CuO , Cl i Br . Możliwość zmian ilości tych dodatków przy tym sa-

mym podstawowym składzie masy szkła również zilustrowano odpowiednimi przykładami, np. masy od nr 43 do 49. Jeszcze inne zmiany w tych kompozycjach przedstawiono na przykładzie mas o nr 7, 8, 9, 57 i 58. Łatwo spostrzec, że na ogół zwiększeniu zawartości Ag_2O towarzyszy wzrost wzbudzonej gęstości optycznej. Przy wyborze podstawowego składu szkła należy eksperymentalnie dobrać zarówno rodzaj domieszek fotochromowych jak i ich stężenia aby otrzymać żadaną wartość gęstości optycznej w danym gatunku szkła.

Jak wspomniano wyżej można stosować końcową obróbkę cieplną. Czasem może zająć potrzeba zbadania wpływu czasu trwania takiej obróbki i temperatur, w których jest przeprowadzana. Parametry te mają bowiem zasadniczy wpływ na rozmieszczenie kryształów halogenku srebra w sieci przestrzennej szkła i tym samym na jakość otrzymanego gatunku szkła. Badanie takie najlepiej przeprowadzić z próbką szkła w kształcie pręta w piecu o stałym gradientcie temperaturowym. Wpływ zmian w temperaturze obróbki cieplnej i pewnych zmian w ilościach dodatków fotochromowych przy prawie niezmiennym podstawowym składzie szkła ilustrują przykłady mas nr 12, 50 do 56, 59 do 61 i 72 do 74.

Mogą okazać się potrzebne dodatkowe korekcje ilości dodatków fotochromowych oraz zmiany warunków obróbki cieplnej wtedy, gdy zachodzi konieczność zmian podstawowego składu zestawu, aby otrzymać produkt o odpowiednim współczynniku załamania taki jak 1,523. Masy według wynalazku umożliwiają otrzymanie szkieł optycznych o standardowej wartości współczynnika załamania $1,523 \pm 0,001$ przez dokonanie odpowiednich zmian w składzie wsadów. Z porównania mas przytoczonych w tablicy I wynika, że najłatwiej sporządzić szkła o współczynniku równym $1,523 \pm 0,001$ wtedy, gdy głównym składnikiem zestawu jest Al_2O_3 . Taki rodzaj masy posiada najlepsze właściwości do produkcji na skalę przemysłową szkieł do celów okulistycznych. Jednakże trzeba podkreślić, że taki sam współczynnik refrakcji ma szkło, wytworzone z masy, której głównym składnikiem jest B_2O_3 jak na przykład masa nr 173.

Zastrzeżenia patentowe

1. Masa szklana do wytwarzania czułych szkieł fotochromowych glinowo-fosforanowych, zawierająca SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 i R_2O , gdzie R_2O oznacza jeden lub kilka z tlenków Na_2O , K_2O i Li_2O jako składniki nie fotochromatyczne, oraz srebro, Cl i Br jako składniki chromatyczne, **znamienna tym**, że jako składniki niefotochromatyczne zawiera SiO_2 — 8,5—25% wagowych, Al_2O_3 — 13—36% wagowych, P_2O_5 — 11,5—33,5% wagowych, B_2O_3 — 7—28% wagowych, R_2O — 8,5—18% wagowych, przy czym zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , a w przypadku zawartości B_2O_3 7—8% wagowych zawiera 16 lub więcej % wagowych SiO_2 , oraz jako składniki fotochromatyczne w ilości wyrażonej w procentach wagowych ponad 100% łącznej zawartości składników niefotochromatycznych, srebro wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż 0,05% wagowych oraz $\text{Cl} + \text{Br}$ — 0,20—2,0% wagowych.

2. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera nie mniej niż 0,06% wagowych srebra.

3. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako R_2O zawiera sam K_2O .

4. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako R_2O zawiera 14% wagowych Na_2O .

5. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera do 6% wagowych TiO_2 .

6. Masa według zastrz. 5, **znamienna tym**, że zawiera nie więcej niż 3% wagowych TiO_2 .

7. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera do 10% wagowych ZrO_2 .

8. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera nie więcej niż 7% wagowych ZrO_2 .

9. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera Ag_2O — 0,06—0,60% wagowych, CuO — 0,005 do 1,0% wagowych, Cl — 0—1,0% wagowego, Br — 0,08—1,0% wagowego, przy czym podane wielkości procentowe odnoszą się do ilości ponad 100% łącznej zawartości składników niefotochromatycznych.

10. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera nie mniej niż 22% wagowych Al_2O_3 , przy jednoczesnej zawartości P_2O_5 nie przekraczającej 25,5% wagowych i B_2O_3 nie przekraczającej 24,5% wagowych.

11. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera nie mniej niż 25% wagowych B_2O_3 , przy jednoczesnej zawartości Al_2O_3 nie przekraczającej 20% wagowych i P_2O_5 nie przekraczającej 20% wagowych.

12. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera nie mniej niż 21,5% wagowych P_2O_5 , przy jednoczesnej zawartości Al_2O_3 nie większej niż 26% wagowych i B_2O_3 nie większej niż 17,5% wagowych.

13. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 1—21% wagowych składnika $R'O$, którym jest co najmniej jeden z tlenków MgO , CaO , SrO i BaO , przy czym dla składników tych stosuje się indywidualne limity, MgO — 0—4% wagowych, CaO — 0—6,5% wagowych, SrO — 0—10% wagowych i BaO — 0—21% wagowych.

14. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako R_2O zawiera mieszaninę K_2O z Na_2O i/albo Li_2O przy czym zawartość Na_2O albo Li_2O jest mniejsza niż 5% wagowych.

15. Masa według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera również PbO w ilości do 8% wagowych.

16. Masa szklana do wytwarzania czułych szkieł fotochromowych glinowo-fosforanowych, zawierająca SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 i R_2O , gdzie R_2O oznacza jeden lub kilka tlenków Na_2O , K_2O i Li_2O jako składniki niefotochromatyczne oraz srebro, Cl i Br jako składniki fotochromatyczne, **znamienna tym**, że jako składniki niefotochromatyczne zawiera SiO_2 — 8,5—25% wagowych, Al_2O_3 — 36,01—36,5% wagowych, P_2O_5 — 7,5—33,5% wagowych, B_2O_3 — 7—28% wagowych, R_2O — 7—20,5% wagowych, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych zawiera 16 lub więcej % wagowych SiO_2 , oraz jako składniki fotochromatyczne zawiera srebro, wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż

0,05% wagowych i $Cl+Br$ — 0,20—2,0% wagowych, przy czym powyższe procenty wagowe odnoszą się do ilości ponad 100% wszystkich składników niefotochromatycznych.

17. Masa szklana do wytwarzania czułych szkieł fotochromowych glinowo-fosforanowych, zawierająca SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 i R_2O , gdzie R_2O oznacza jeden lub kilka tlenków Na_2O , K_2O , Li_2O jako składniki niefotochromatyczne oraz srebro, Cl i Br jako składniki fotochromatyczne, **znamienna tym**, że jako składniki niefotochromatyczne zawiera SiO_2 — 8,5—25% wagowych, Al_2O_3 — 13—36,5% wagowych, P_2O_5 — 7,5—11,49% wagowych, B_2O_3 — 7—28% wagowych, R_2O — 7—20,5% wagowych, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej % wagowych SiO_2 , oraz jako składniki fotochromatyczne zawiera srebro, wyrażone jako Ag_2O nie więcej niż 0,05% wagowego i $Cl+Br$ — 0,2—2,0% wagowych, przy czym powyższe procenty wagowe odnoszą się do ilości ponad 100% wszystkich składników niefotochromatycznych.

18. Masa szklana do wytwarzania czułych szkieł fotochromowych glinowo-fosforanowych, zawierająca SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 i R_2O , gdzie R_2O oznacza jeden lub kilka tlenków Na_2O , K_2O i Li_2O jako składniki niefotochromatyczne, oraz srebro, Cl i Br jako składniki fotochromatyczne, **znamienna tym**, że jako składniki niefotochromatyczne zawiera SiO_2 — 8,5—25% wagowych, Al_2O_3 — 13—36,5% wagowych, P_2O_5 — 7,5—33,5% wagowych, B_2O_3 — 7—28% wagowych, R_2O — 18,01—20,5% wagowych, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O , oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej % wagowych SiO_2 , oraz jako składniki fotochromatyczne zawiera srebro wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż 0,05% wagowego i $Cl+Br$ — 0,20—2,0% wagowych, przy czym powyższe procenty wagowe odnoszą się do ilości ponad 100% wszystkich składników niefotochromatycznych.

19. Masa szklana do wytwarzania czułych szkieł fotochromowych glinowo-fosforanowych, zawierająca SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 i R_2O , gdzie R_2O oznacza jeden lub kilka tlenków Na_2O , K_2O i Li_2O jako składniki niefotochromatyczne oraz srebro, Cl i Br jako składniki fotochromatyczne, **znamienna tym**, że jako składniki niefotochromatyczne zawiera SiO_2 — 8,5—25% wagowych, Al_2O_3 — 13—36,5% wagowych, P_2O_5 — 7,5—33,5% wagowych, B_2O_3 — 7—28% wagowych, R_2O — 7—8,49% wagowych, przy czym jako R_2O zawiera maksymalnie 5% wagowych Li_2O oraz w przypadku gdy zawartość B_2O_3 wynosi 7—8% wagowych, zawiera 16 lub więcej % wagowych SiO_2 , oraz jako składniki fotochromatyczne zawiera srebro wyrażone jako Ag_2O nie mniej niż 0,05% wagowego i $Cl+Br$ — 0,20—2,0% wagowych, przy czym powyższe procenty wagowe odnoszą się do ilości ponad 100% wszystkich składników niefotochromatycznych.

Tablica I

Masa nr Skladnik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	23,1	23,1	21,7	20,4	21,2	17,9	17,0	17,0	17,0	22,2	22,5	21,5	21,2
Al ₂ O ₃	19,8	13,9	19,0	23,5	25,6	15,6	19,6	19,6	19,6	27,4	30,7	29,5	25,6
P ₂ O ₅	12,8	19,4	26,5	32,8	25,9	21,8	27,3	27,3	27,3	17,8	22,3	21,3	25,9
B ₂ O ₃	27,5	26,8	17,1	8,4	11,9	14,1	7,0	7,0	7,0	16,6	12,6	12,0	11,9
Li ₂ O											8,2		
Na ₂ O	0,1												
K ₂ O	15,4	15,2	14,3	13,5	14,0	9,8	9,3	9,3	9,3	14,6	2,3	14,2	14,0
MgO	1,3	1,5	1,4	1,3	1,4					1,4	1,5	1,4	1,4
CaO													
SrO													
BaO						20,8	19,8	19,8	19,8				
PbO													
TiO ₂													
ZrO ₂													
HfO ₂													
ZnO													
Ag ₂ O	0,27	0,17	0,08	0,09	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,10	0,12	0,18	0,16
CuO	0,013	0,029	0,031	0,035	0,035	0,036	0,033	0,045	0,040	0,029	0,038	0,030	0,035
Cl	0,13	0,37	0,22	0,17	0,13	0,35	0,40	0,49	0,48	0,18	0,17	0,27	0,29
Br	0,39	0,40	0,28	0,22	0,17	0,44	0,41	0,49	0,40	0,22	0,27	0,26	0,24
$\frac{1}{2}$ OD FT	3	20	20	20	10	7	8,5	12	20	2	2	1	12
ODd	0,307	0,334	0,283	0,202	0,261	0,184	0,223	0,226	0,33	0,071	0,666	0,094	0,308
HT°C	625	520	620	550	660	635	640	630	630	705	705	750	640
nD	1,480	1,478	1,482	1,484	1,483	1,519	1,519	1,519	1,519	1,482	1,487	1,482	1,483

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
SiO ₂	20,4	19,9	20,0	20,0	20,0	19,6	19,4	18,8	18,8	18,0	20,0	20,8
Al ₂ O ₃	25,5	22,9	23,0	23,0	23,0	22,6	22,3	21,6	21,6	20,7	23,0	23,9
P ₂ O ₅	32,7	31,9	32,0	32,0	32,0	31,4	31,1	30,1	30,1	28,8	32,0	33,3
B ₂ O ₃	8,4	8,2	8,2	8,2	8,2	8,1	8,0	7,7	7,7	7,4	8,2	8,5
Li ₂ O												
Na ₂ O	13,6											4,8
K ₂ O		13,1	13,2	13,2	13,2	12,9	12,8	12,4	12,4	11,8	13,2	7,4
MgO	1,3	3,9										1,3
CaO			3,6	3,6	3,6	5,3					3,6	
SrO							6,5	9,4				
BaO												
PbO												
TiO ₂									9,3	13,3		
ZrO ₂ HfO ₂ ZnO												
Ag ₂ O	0,08	0,07	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,07	0,09	0,15
CuO	0,045	0,043	0,043	0,045	0,036	0,045	0,041	0,040	0,043	0,043	0,047	0,036
Cl	0,34	0,17	0,24	0,41	0,40	0,34	0,27	0,25	0,30	0,31	0,28	0,30
Br	0,45	0,21	0,27	0,46	0,28	0,33	0,34	0,35	0,32	0,34	0,34	0,35
ODd	0,100	0,281	0,217	0,283	0,243	0,200	0,187	0,190	0,146	0,181	0,294	0,203
$\frac{1}{2}$ OD FT	24	30	13,5	15	10	16	10	18	12	33	15	18
HT°C	610	665	645	645	645	630	610	615	610	680	670	550
n _D		1,478	1,491	1,491	1,491	1,491	1,499	1,494	1,498	1,507	1,491	1,485

c.d. tablicy 1

Masa nr Skladnik	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
SiO ₂	20,4	20,1	19,7	20,3	20,6	20,7	19,9	20,2	20,6	23,4	23,1	23,2
Al ₂ O ₃	23,5	23,1	22,7	23,3	23,7	23,8	22,9	23,3	23,7	19,2	19,0	19,1
P ₂ O ₅	32,7	32,1	31,6	32,5	32,9	33,2	31,9	32,4	33,0	12,5	12,3	12,4
B ₂ O ₃	8,4	8,3	8,1	8,3	8,5	8,5	8,2	8,3	8,5	27,0	26,8	26,9
Li ₂ O								0,6				
Na ₂ O	5,4	6,0	6,6	4,0	6,9	8,4	4,6	7,5	4,9			
K ₂ O	8,3	9,1	10,0	10,3	6,2	4,1	11,2	7,1	7,4	15,4	15,2	15,3
MgO	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5
CaO												
SrO												
BaO												
PbO												
TiO ₂										1,0	2,0	
ZrO ₂												1,54
HfO ₂												
ZnO												
Ag ₂ O	0,09	0,07	0,09	0,06	0,08	0,08	0,07	0,06	0,08	0,15	0,15	0,12
CuO	0,041	0,038	0,039	0,044	0,044	0,042	0,039	0,036	0,042	0,026	0,026	0,026
Cl	0,25	0,30	0,29	0,54	0,35	0,28	0,24	0,27	0,26	0,34	0,31	0,35
Br	0,35	0,35	0,38	0,33	0,24	0,40	0,24	0,32	0,33	0,33	0,29	0,33
ODd	0,231	0,238	0,214	0,271	0,226	0,170	0,279	0,275	0,172	0,127	0,118	0,041
$\frac{1}{2}$ ODFT	18	33	24	10	12	15	15	15	8	3	3	1
HT°C	610	610	610	610	555	555	600	510	600	560	560	630
n _D	1,485	1,486	1,486	1,485	1,487	1,486	1,486	1,487	1,489	1,4865	1,4915	1,4860

[illegible]

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63
SiO ₂	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	21,4	17,0	17,0	21,4	21,4	21,4	22,9	22,3
Al ₂ O ₃	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,4	29,3	19,6	19,6	29,3	29,3	29,3	18,9	18,4
P ₂ O ₅	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,2	27,3	27,3	21,2	21,2	21,2	12,2	11,9
B ₂ O ₃	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	7,0	7,0	12,0	12,0	12,0	26,6	25,9
Li ₂ O Na ₂ O														
K ₂ O	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	9,3	9,3	14,2	14,2	14,2	15,1	14,7
MgO	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4			1,4	1,4	1,4	1,5	1,4
CaO SrO														
BaO								19,8	19,8					
PbO						0,25	0,5			0,5	0,5	0,5	2,8	5,4
TiO ₂ ZrO ₂ HfO ₂ ZnO														
Ag ₂ O	0,37	0,56	0,31	0,24	0,29	0,27	0,31	0,36	0,35	0,25	0,27	0,36	0,13	0,10
CuO	0,038	0,036	0,038	0,039	0,19	0,038	0,044	0,16	0,18	0,035	0,075	0,038	0,030	0,032
Cl	0,26	0,21	0,35	0,12	0,25	0,22	0,19	0,53	0,33	0,12	0,28	0,19	0,28	0,22
Br	0,18	0,18	0,09	0,23	0,16	0,19	0,18	0,08	0,09	0,26	0,17	0,15	0,22	0,14
ODd	0,212	0,308	0,232	0,121	0,05	0,616	0,617	0,636	0,579	0,372	0,390	0,861	1,17	0,90
$\frac{1}{2}$ OD FT	1	2	2	1	1	18	14	63	24	10	8	24	400	140
HT°C	662	685	685	705	705	725	720	640	640	745	735	720	580	570
n _D	1,482	1,482	1,482	1,482	1,482	1,486	1,491	1,519	1,519	1,491	1,491	1,491	1,4815	1,4915

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
SiO ₂	21,8	21,4	21,2	20,5	19,9	22,0	22,5	22,2	21,6	21,2	20,8	17,5	13,7	18,0
Al ₂ O ₃	17,9	18,8	18,6	18,0	17,4	19,3	30,7	30,3	29,5	28,9	28,4	32,9	35,5	29,3
P ₂ O ₅	11,6	26,1	25,8	25,0	24,2	26,8	22,3	22,0	21,4	21,0	20,6	22,8	24,7	21,2
B ₂ O ₃	25,2	16,8	16,6	16,1	15,6	17,3	12,7	12,5	12,1	11,8	11,6	11,7	11,4	16,0
Li ₂ O						11,7	9,8	11,1	5,4	6,0	6,6			
Na ₂ O														
K ₂ O	14,3	14,1	13,9	13,5	13,1				8,1	9,2	10,1	13,7	13,3	14,1
MgO	1,4	2,8				2,9	1,47	1,45	1,41	1,38	1,36	1,36	1,32	1,39
CaO			3,8											
SrO				6,85										
BaO					9,8									
PbO	7,8						0,5	0,5	0,5	0,5	0,5			
TiO ₂														
ZrO ₂														
HfO ₂														
ZnO														
Ag ₂ O	0,18	0,095	0,099	0,12	0,13	0,13	0,32	0,31	0,29	0,27	0,26	0,26	0,28	0,24
CuO	0,030	0,038	0,036	0,044	0,039	0,048	0,041	0,048	0,037	0,037	0,037	0,036	0,036	0,036
Cl	0,21	0,23	0,22	0,34	0,38	0,32	0,21	0,25	0,24	0,28	0,32	0,31	0,27	0,33
Br	0,17	0,25	0,26	0,34	0,39	0,34	0,23	0,25	0,26	0,23	0,25	0,25	0,23	0,22
ODd	1,09	0,196	0,183	0,234	0,26	0,10	0,184	0,228	0,319	0,336	0,453	0,152	0,199	0,115
$\frac{1}{2}$ OD FT	840	8	8	8	15	6	5	4	12	12	30	2	3	2
HT°C	600	645	645	645	615	630	745	745	720	710	710	720	720	720
n _D	1,497	1,483	1,488	1,496	1,499	1,487	1,487	1,489	1,487	1,488	1,490	1,484	1,484	1,483

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
SiO ₂	14,4	10,9	17,7	14,0	10,5	11,2	10,7	10,5	10,2	9,9	10,4	10,2	9,7	9,3	9,4
Al ₂ O ₃	29,2	19,0	31,6	33,2	34,7	29,7	28,4	27,7	27,1	26,2	27,6	26,8	25,6	24,5	24,8
P ₂ O ₅	21,1	21,0	22,0	23,2	24,3	21,5	20,5	20,1	19,6	19,0	20,0	19,4	18,7	17,8	18,1
B ₂ O ₃	19,9	23,8	13,4	14,7	15,9	24,3	23,3	22,7	22,2	21,5	22,6	22,0	21,0	20,1	20,3
Li ₂ O															
Na ₂ O						4,7									
K ₂ O	14,0	13,9	13,9	13,6	13,3	7,1	13,6	13,3	13,1	12,6	13,6	13,5	13,5	11,8	13,1
MgO	1,38	1,38	1,37	1,34	1,32	1,41									
CaO							0,94	1,53	2,09	2,89	1,56	2,17	3,08	4,43	3,87
SrO															
BaO							2,56	4,17	5,71	7,89	4,25	5,93	8,42	12,1	10,6
PbO															
TiO ₂															
ZrO ₂															
ZnO															
Ag ₂ O	0,25	0,25	0,24	0,29	0,28	0,28	0,26	0,26	0,27	0,21	0,23	0,21	0,21	0,27	0,22
CuO	0,037	0,037	0,036	0,033	0,036	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038
Cl	0,30	0,31	0,30	0,26	0,28	0,26	0,40	0,44	0,32	0,37	0,38	0,34	0,39	0,46	0,60
Br	0,28	0,28	0,24	0,27	0,29	0,32	0,43	0,37	0,39	0,32	0,37	0,33	0,35	0,33	0,38
ODd	0,13	0,144	0,119	0,135	0,122	0,10	0,168	0,144	0,208	0,311	0,167	0,24	0,418	0,383	0,727
$\frac{1}{2}$ ODFT	2	2	1	2	1	2	5	3	4	7	4	4	10	11	18
HT°C	720	710	725	725	725	640	640	640	640	640	640	640	620	605	660
nd	1,483	1,483	1,484	1,485	1,486		1,454	1,491	1,496	1,515	1,491	1,496	1,505	1,519	1,514

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
SiO ₂	9,1	9,4	9,7	10,1	10,4	9,9	9,9	9,9	9,9	9,9	10,35	9,68	10,12	10,21
P ₂ O ₅	17,5	18,1	18,6	19,4	20,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,89	18,60	19,44	19,61
Al ₂ O ₃	24,0	25,0	25,7	26,8	27,6	26,2	26,2	26,2	26,2	26,3	27,47	25,69	26,85	27,09
B ₂ O ₃	19,7	20,5	21,0	22,0	22,6	21,5	21,5	21,5	21,5	21,5	22,51	21,05	22,00	22,00
Li ₂ O														
Na ₂ O										2,05	7,85		4,19	3,88
K ₂ O	12,6	12,0	12,3	12,9	13,3	12,6	12,6	12,6	12,6	10,04		14,43	6,37	5,89
MgO														
CaO	4,61		1,63	4,23	6,11	2,59	2,89	2,89	2,89	2,89	3,00	2,82	2,95	2,98
SrO														
BaO	12,61	15,1	11,1	4,66		7,89	7,89	7,89	7,89	7,89	8,2	7,72	8,07	8,14
PbO														
TiO ₂														
ZrO ₂														
ZnO														
Ag ₂ O	0,23	0,27	0,22	0,23	0,28	0,27	0,20	0,17	0,21	0,26	0,29	0,22	0,26	0,26
CuO	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,035	0,037	0,037	0,037	0,037
Cl	0,52	0,46	0,34	0,36	0,40	0,38	0,50	0,29	0,38	0,60	0,43	0,39	0,49	0,49
Br	0,33	0,35	0,37	0,38	0,34	0,31	0,32	0,31	0,31	0,37	0,32	0,28	0,39	0,39
ODd	0,549	0,52	0,382	0,280	0,203	0,36	0,396	0,255	0,321	0,376	0,547	0,452	0,226	0,421
$\frac{1}{2}$ OD FT	17	22	12	5	4	8	8	5	9	7	12	12	20	33
HT°C	635	615	615	640	640	640	640	649	640	640	680	610	660	680
n _D	1,519	1,51	1,507	1,502	1,499	1,505	1,505	1,505	1,505	1,506	1,513	1,505	1,509	1,508

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
SiO ₂	10,30	10,43	9,38	9,08	8,81	9,61	9,53	10,6	10,2	10,0	9,8	9,5	10,0	9,1
Al ₂ O ₃	27,33	27,67	24,80	24,02	23,28	25,41	25,19	33,6	34,0	33,3	32,6	31,6	33,2	30,1
P ₂ O ₅	19,79	20,03	18,09	17,52	16,98	18,54	18,38	24,9	23,8	23,2	22,7	22,0	23,2	21,0
B ₂ O ₃	22,39	22,67	20,33	19,68	19,08	20,83	20,65	16,1	15,6	15,2	14,9	14,5	15,2	13,8
Li ₂ O														
Na ₂ O	3,56	7,85												
K ₂ O	5,40	13,01		13,01	12,21	13,33	13,22	13,5	13,1	12,8	12,5	12,1	13,0	11,5
MgO								1,33						
CaO	3,01	3,04	2,98	2,98	2,80	3,05	3,03		0,9	1,46	2,00	2,8	1,46	
SrO														
BaO	8,22	8,32	11,41	14,21	16,83	8,35	8,28		2,45	4,00	5,48	7,58	4,0	14,5
PbO														
TiO ₂						0,87	1,73							
ZrO ₂														
ZnO														
Ag ₂ O	0,29	0,26	0,26	0,22	0,25	0,23	0,23	0,30	0,26	0,36	0,26	0,25	0,27	0,24
CuO	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038	0,038
Cl	0,55	0,34	0,65	0,47	0,44	0,53	0,43	0,2	0,33	0,30	0,31	0,36	0,30	0,41
Br	0,39	0,36	0,51	0,31	0,36	0,38	0,26	0,37	0,38	0,34	0,32	0,31	0,28	0,31
ODd	0,556	0,451	0,445	0,498	0,638	0,402	0,277	0,214	0,193	0,225	0,270	0,403	0,234	0,572
$\frac{1}{2}$ OD FT	15	21	16	18	21	10	9	3	4	3	8	15	6	70
HT°C	680	680	625	640	595	617	617	690	695	695	695	680	690	615
nd	1,509	1,511	1,513	1,519	1,524	1,511	1,518	1,481	1,494	1,494	1,498	1,505	1,493	1,51

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134
SiO ₂	10,0	9,5	9,5	9,5	9,5	9,75	9,31	17,6	17,2	9,6	13,6	16,5	10,1	16,1
Al ₂ O ₃	33,1	31,6	31,6	31,6	31,6	32,4	30,92	29,3	28,6	32,0	28,7	26,7	30,3	27,1
P ₂ O ₅	23,1	22,0	22,0	22,0	22,0	22,6 •	21,59	11,1	10,8	18,5	13,7	7,9	14,6	14,2
B ₂ O ₃	15,2	14,5	14,8	14,5	14,5	14,8	14,17	17,1	16,7	21,0	16,1	19,5	21,9	14,2
Li ₂ O								1,5	1,5					
Na ₂ O					1,97	6,73				3,3			5,7	
K ₂ O	12,7	12,1	12,1	12,1	9,98	6,73	13,87	10,5	12,5	5,1	13,3	14,1	5,4	13,7
CaO	5,86	2,8	2,8	2,8	2,78	2,84	2,72	3,5	3,4	2,8	3,1	3,2	3,2	3,1
MgO														
SrO														
BaO		7,58	7,58	7,58	7,59	7,78	7,43	9,5	9,3	7,7	8,3	8,8	8,8	8,6
PbO				0,05										
TiO ₂												1,26		1,23
ZrO ₂												1,95		1,89
ZnO														
Ag ₂ O	0,24	0,22	0,21	0,21	0,24	0,22	0,22	0,33	0,33	0,31	0,40	0,29	0,33	0,26
CuO	0,038	0,038	0,038	0,038	0,037	0,037	0,037	0,035	0,035	0,036	0,029	0,036	0,037	0,03
Cl	0,36	0,39	0,38	0,38	0,40	0,27	0,39	0,46	0,45	0,48	0,45	0,44	0,47	0,49
Br	0,25	0,24	0,31	0,31	0,30	0,35	0,29	0,26	0,25	0,38	0,27	0,26	0,39	0,30
ODd	0,293	0,492	0,321	0,403	0,335	0,167	0,545	0,53	0,90	0,208	1,07	0,71	0,57	0,96
$\frac{1}{2}$ OD FT	4	24	9	15	12	14	45	15	27	27	36	24	18	60
HT°C	660	680	640	640	626	627	617	620	620	700	670	660	680	660
n _D	1,501	1,505	1,505	1,505	1,508	1,513	1,506	1,523	1,522	1,511	1,524	1,528	1,517	1,524

c.d. tablicy I

Masa nr Składnik	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148
SiO ₂	21,1	18,4	17,0	16,6	18,7	13,1	15,9	17,3	8,5	17,9	18,5	13,57	13,20	9,2
Al ₂ O ₃	28,8	29,5	27,9	32,8	22,1	32,4	28,3	28,3	27,8	13,03	36,5	33,61	29,46	24,5
P ₂ O ₅	20,9	13,6	14,6	22,9	18,6	22,6	20,8	14,9	16,5	21,76	25,5	23,48	14,24	17,7
B ₂ O ₃	11,8	13,4	13,9	7,0	10,5	11,0	9,8	14,1	18,7	16,68	8,0	11,40	17,46	20,1
Li ₂ O		1,4	1,4	0,66		3,0	1,3	1,4			2,2	3,79	3,04	
Na ₂ O				3,73										
K ₂ O	13,9	9,7	9,7	5,69	12,3	5,1	10,1	11,0	15,0	9,82	9,3	3,22	4,07	18,5
MgO														
CaO	0,95		3,2	2,9	4,5	2,8		3,3	2,6			2,85	3,13	2,7
SrO														
BaO	2,6	14,1	12,3	7,8	12,3	7,8	11,9	8,9	16,0	20,08		8,08	15,40	7,4
PbO														
TiO ₂					0,91	0,89		0,92						
ZrO ₂						1,36								
HfO ₂														
ZnO														
Ag ₂ O	0,20	0,26	0,25	0,22	0,25	0,26	0,26	0,24	0,24	0,12	0,29	0,35	0,31	0,27
CuO	0,038	0,03	0,03	0,037	0,035	0,036	0,032	0,032	0,032	0,03	0,037	0,03	0,03	0,035
Cl	0,48	0,57	0,58	0,43	0,6	0,37	0,42	0,46	0,58	0,43	0,23	0,44	0,44	0,62
Br	0,27	0,28	0,26	0,32	0,29	0,30	0,29	0,26	0,48	0,41	0,19	0,36	0,34	0,55
ODd	0,4	0,51	0,762	0,26	0,642	0,232	0,622	0,646	0,959	0,315	0,11	0,108	0,403	0,721
$\frac{1}{2}$ ODFT	14	24	18	30	54	6	27	27	185	18	4	3	12	72
HT°C	670	630	620	640	610	650	640	580	585	680	700	660	660	610
n _D	1,518	1,518	1,524	1,519	1,522	1,530	1,521	1,523	1,521		1,492			1,505

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161
SiO ₂	22,21	8,8	9,36	8,5	20,8	9,5	17,3	17,1	16,3	14,1	14,4	9,4	12,0
Al ₂ O ₃	27,36	28,0	33,98	29,4	28,4	26,1	30,7	30,4	29,0	27,3	27,5	26,0	26,4
P ₂ O ₅	15,77	17,0	17,98	20,5	20,6	16,7	14,9	14,7	14,0	12,2	19,9	16,7	19,1
B ₂ O ₃	18,60	19,0	20,35	13,5	11,6	20,5	14,2	14,0	13,3	19,8	17,8	20,4	19,3
Li ₂ O							2,1	2,1	1,3				
Na ₂ O			3,23		6,6						3,6		2,1
K ₂ O	14,61	12,1	4,91	12,2	11,4	13,1	8,8	9,8	9,3	13,2	5,4	13,1	10,4
MgO	1,44												
CaO		2,2	2,73	4,24		3,0	3,3	3,2		3,1	3,0	3,0	2,9
SrO													
BaO		16,7	7,46	11,6		8,2	8,9	8,8	16,8	8,4	8,3	8,2	7,9
PbO					0,5								
TiO ₂						3,0						2,54	
ZrO ₂		1,30										1,68	
HfO ₂													
ZnO													
Ag ₂ O	0,12	0,23	0,25	0,19	0,26	0,39	0,28	0,25	0,25	0,27	0,25	0,30	0,26
CuO	0,03	0,035	0,03	0,038	0,037	0,034	0,036	0,037	0,033	0,034	0,037	0,035	0,039
Cl	0,38	0,79	0,24	0,49	0,32	0,51	0,55	0,44	0,38	0,60	0,47	0,43	0,40
Br	0,31	0,44	0,32	0,29	0,25	0,53	0,32	0,26	0,26	0,32	0,40	0,25	0,36
ODd		0,083	0,008	0,621	0,453	0,662	0,403	0,581	0,736	0,637	0,12	0,687	0,29
$\frac{1}{2}$ ODFT		21	2	210	30	18	12	24	114	30	5	12	12
HT°C		660	660	700	710	660	610	590	610	665	640	670	640
n _D		1,525		1,520	1,490	1,523	1,523	1,523	1,523	1,524	1,509	1,522	1,508

c.d. tablicy I

Masa nr Skladnik	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174
SiO ₂	13,3	17,3	17,2	13,6	13,1	13,8	21,4	9,57	9,91	9,5	8,9	8,9	17,6
Al ₂ O ₃	27,4	28,4	27,0	28,7	32,5	30,9	29,3	25,30	31,94	26,3	25,5	19,2	28,9
P ₂ O ₅	17,6	14,9	14,8	13,7	22,7	14,9	21,1	18,46	11,15	16,7	14,3	17,2	15,2
B ₂ O ₃	17,6	14,2	14,1	16,1	11,1	18,3	12,0	20,74	21,48	20,6	19,2	22,3	4,52
Li ₂ O		1,7	1,4		0,66	2,1	0,7						1,42
Na ₂ O	2,8				3,71								
K ₂ O	9,5	9,9	9,8	13,3	5,64	7,7	14,0	13,27	13,69	16,5	12,3	12,4	19,02
MgO							1,4	1,31					
CaO	3,2		3,3	3,1	2,9	3,3		3,04	3,14	2,8	2,8	2,8	3,33
SrO													
BaO	8,6	12,5	12,5	8,3	7,8	8,97		8,32	8,58	7,6	16,97	17,1	9,11
PbO													
TiO ₂		0,95		1,20									0,94
ZrO ₂				1,84									
HfO ₂													
ZnO													
Ag ₂ O	0,35	0,27	0,30	0,50	0,23	0,26	0,24	0,24	0,32	0,25	0,20	0,29	
CuO	0,037	0,030	0,030	0,029	0,037	0,04	0,037	0,037	0,037	0,035	0,032	0,035	
Cl	0,53	0,40	0,50	0,40	0,49	0,45	0,25	0,53	0,48	0,40	0,54	0,43	
Br	0,29	0,24	0,30	0,25	0,40	0,29	0,18	0,36	0,28	0,31	0,33	0,40	
ODd	0,55	0,568	0,551	1,0	0,437	0,371	0,651	0,378	0,928	0,89	0,903	0,545	
$\frac{1}{2}$ OD FT	21	18	24	36	10	8	36	12	24	14	38	18	
HT°C	670	585	655	620	585	690	630	630	640	635	665	600	
np	1,512	1,520	1,523	1,524	1,514	1,524	1,486	1,507	1,515	1,505	1,526	1,522	1,518

Masa nr Składnik	175	176	177	178	179	180
SiO ₂	22,3	10,7	12,0	13,1	15,0	15,5
Al ₂ O ₃	30,5	35,6	32,1	32,4	28,1	27,5
P ₂ O ₅	22,1	24,8	21,7	22,6	17,6	20,2
B ₂ O ₃	12,5	16,3	14,3	11,0	11,6	9,5
Li ₂ O			1,83	2,0		1,3
Na ₂ O	11,1	4,5	1,4		6,1	
K ₂ O		6,8	5,8	8,3	9,3	9,8
MgO	1,45	1,35				
CaO			2,9	2,9	2,7	
SrO						
BaO			8,0	7,8	7,4	16,2
PbO	0,5					
ZrO ₂					1,29	
TiO ₂					0,84	
Ag ₂ O	0,31	0,28	0,25	0,20	0,28	0,27
CuO	0,048	0,036	0,037	0,037	0,037	0,035
Cl	0,25	0,28	0,45	0,38	0,52	0,50
Br	0,25	0,29	0,34	0,34	0,35	0,28
Sprężenie kg/cm ²	1694	1694	3332	1673	3128	2383
Głębokość u	55	85	28	76	60	65
ODd	0,228	0,135	0,14	0,234	1,1	0,536
$\frac{1}{2}$ OD FT	4	4	4	15	20	35