

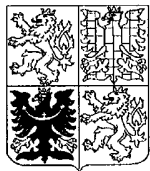
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 -2871

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04.08.2000**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.08.1999**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1999/19936699**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.08.2001**
(Věstník č. 8/2001)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 03 C 3/118

(71) Přihlašovatel:

F. X. NACHTMANN BLEIKRISTALLWERKE
GMBH, Neustadt an der Waldnaab, DE;

(72) Původce:

Lenhart Armin prof. dr., Neunkirchen, DE;

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Křišťálové sklo

(57) Anotace:

Bezolovnaté a bezbaryové sklo pro ruční nebo strojní výrobu vysoce jakostních skleněných předmětů s indexem lomu vyšším než 1,52 a hustotu alespoň 2,45 g/cm³, které obsahuje, v procentech hmotnostních SiO₂ 59,0 - 71,0; TiO₂ 0,001 - 8,0; Al₂O₃ 0,01 - 4,0; CaO 2,0 - 10,0; MgO 0,5 - 8,0; ZnO 0,01 - 11,0; K₂O 0,08 - 11,0; Na₂O 3,0 - 15,5; Sb₂O₃ nebo As₂O₃ 0,001 - 1,5; SrO 0,001 - 0,1; B₂O₃ 0,01 - 3,0; Li₂O 0,01 - 2,0; SO₄₂₋ 0,0008 - 1,2; F⁻ 0,008 - 0,2 a alespoň dvě složky ze skupiny Er₂O₃, Nd₂O₃, CeO₂, CoO, Pr₂O₃, SeO, NiO, MnO a obsah vody 0,025 až 0,07 % hmotnostních.

CZ 2000 - 2871 A3

Křišťálové sklo

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká bezolovnatého a bezbaryového křišťálového skla pro ruční nebo strojní výrobu vysoce jakostních
5 skleněných předmětů s indexem lomu vyšším než 1,52 a hustotou alespoň 2,45 g/cm³.

Dosavadní stav techniky

Z důvodů toxicity i velmi malých množství olova a barya, které
10 jsou obsaženy v běžných křišťálových sklech, a které se z vyrobených skleněných předmětů mohou již po krátké době vyluhovat a mohou se dostat do lidského organismu, stoupá zájem o bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo. Aby bylo možno nahradit olovo a baryum, které se v křišťálovém skle nacházejí ve formě PbO a BaO, přidávají
15 se u známých bezbaryových a bezolovnatých křišťálových skel ve zvýšeném množství K₂O a/nebo ZnO, jak se například popisuje v DE 43 03 474 C2. Tak je možno vytavit například bezolovnaté a bezbaryové sklo, které má na jedné straně v podstatě stejné fyzikální a chemické vlastnosti jako křišťál s obsahem olova a barya,
20 a na druhé straně splňuje zákonné požadavky kladené na bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo, totiž index lomu vyšší než 1,52 a hustotu alespoň 2,45 g/cm³. Fyzikální a chemické vlastnosti známých bezolovnatých a bezbaryových křišťálových skel v podstatě odpovídají vlastnostem dosud známých křišťálů s obsahem olova a barya, a totéž
25 platí také pro podmínky při zpracování, tzn., že také teploty tavení a zpracování dosud známých bezolovnatých a bezbaryových křišťálových skel jsou v rozmezí známých „obyčejných“ křišťálových skel. Teplota tání je zpravidla přibližně 1450 °C, teplota zpracování při

viskozitě $\eta = 10^4 \text{ dPas}$ je v rozmezí výše než 1000°C . Na jedné straně je třeba dosáhnout požadované minimální viskozity pro dostatečnou zpracovatelnost, na druhé straně nemá být teplota skla příliš vysoká z hlediska zatížení zařízení pro zpracování.

- 5 Dále je třeba uvést jako stav techniky DE 693 20 994 T2, kde se popisuje bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo s indexem lomu více než 1,52, které je určeno pro ručně nebo strojně vyráběné užité skleněné zboží s vysokým leskem a vysokou světelnou propustností. Popisovaná složení skla se musí v podstatě zpracovávat při výše
- 10 popsaných podmínkách.

Cílem předkládaného vynálezu je poskytnout bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo, které je možno zpracovávat zlepšeným způsobem.

15 **Podstata vynálezu**

Tohoto požadavku se dosahuje u bezolovnatého a bezbaryového křišťálového skla popsaného typu, které se vyznačuje tím, že je složeno z následujících složek (hodnoty v procentech hmotnostních).

20

SiO_2	59,0 - 71,0
TiO_2	0,001 - 8,0
Al_2O_3	0,01 - 4,0
CaO	2,0 - 10,0
MgO	0,5 - 8,0
ZnO	0,01 - 11,0
K_2O	0,08 - 11,0

Na ₂ O	3,0 - 15,5
Sb ₂ O ₃ nebo As ₂ O ₃	0,001 - 1,5
SrO	0,001 - 0,1
B ₂ O ₃	0,01 - 3,0
Li ₂ O	0,01 - 2,0
SO ₄ ²⁻	0,0008 - 1,2
F ⁻	0,008 - 0,2

a alespoň dvou složek ze skupiny Er₂O₃, Nd₂O₃, CeO₂, CoO, Pr₂O₃, SeO, NiO, MnO,
a které má obsah vody 0,025 až 0,07 % hmotnostních.

Křišťálové sklo podle předkládaného vynálezu se zvýšeným
5 obsahem vody v rozmezí 0,025 až 0,07 % hmotnostních má proti
křišťálovému sklu s nižším obsahem vody významně změněnou
viskozitu. Voda, která je ve struktuře skla vestavěna ve formě
silanolových skupin způsobuje, že sklo vykazuje při určité teplotě nižší
viskozitu ve srovnání se známými křišťálovými skly s nižším obsahem
10 vody. Sklo je také tekutější. To přináší významnou výhodu, že dochází
k zesílenému vyzařování tepla při procesu formování zpracovávaného
skla, tzn. dochází k rychlejšímu odvádění tepla do formy pro sklo.
Navíc je možno pozorovat rychlejší chladnutí. Na základě nižší
viskozity mohou stroje pracovat rychleji, protože zařízení může rychleji
15 dodávat zpracovatelné sklo. To znamená, že při zachování
dosavadních teplot zpracování může být sklo na základě nižší
viskozity dosažené zvýšeným obsahem vody účinněji zpracováváno.
Alternativně také přirozeně existuje možnost snížit teplotu zpracování
skla, protože obvyklé zpracovací viskozity $\eta = 10^4$ dPas je možno
20 dosáhnout při zřetelně nižších teplotách. Teplotní rozdíl je
 $\Delta T \approx x \cdot 10$ °C, a závisí jednak na obsahu vody, jednak na konkrétním

zvoleném složení skla. To se výhodně projeví na zatížení strojů a tím jejich trvanlivosti.

Zvýšení obsahu vody ve skle, navrhované předkládaným vynálezem, může být jednak dosaženo použitím ohřevu v oxidační atmosféře při tavení skleněné hmoty, s výhodou spolu s použitím surovin obsahujících vodu. Jako „vlhké“ suroviny mohou být použity například NaOH, Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ apod. Ve spojení s vodou vznikající spalováním topného plynu bohatého na kyslík je možno jednoduše dosáhnout zvýšení obsahu vody. Alternativně také existuje možnost dosáhnout zvýšení obsahu vody pouze odpovídajícím prováděním zahřívání v oxidační atmosféře. Nakonec je, v případě použití vany pro tavení skleněné hmoty s elektrickým ohřevem, také možno zavádět do prostoru vany vodní páru a tak zvlhčovat atmosféru v peci. Voda proniká taveninou a váže se na ni.

Z výše uváděných složek skla působí SiO_2 jako látka vytvářející prostorovou mřížku. TiO_2 působí jako chromofor na základě vytvářejících se komplexů Fe-Ti oxidů a na rozdíl od SiO_2 také přispívá ke zvýšení indexu lomu.

Al_2O_3 slouží pro zvýšení chemické odolnosti a pro stabilizaci prostorové mřížky. Dále snižuje korozi vany.

CaO , MgO a SrO zvyšují chemickou odolnost a ovlivňují viskozitu skla. Zatímco CaO vede ke „krátkému“ sklu, způsobují MgO a SrO tvorbu „dlouhého“ skla.

ZnO působí jako mezioxid a způsobuje zvýšení indexu lomu. Funkci změny prostorové mřížky (tavidla) vykonávají Li_2O , Na_2O a K_2O . Z nich způsobuje Li_2O zvýšení indexu lomu. Sb_2O_3 nebo As_2O_3 působí jako čeřící prostředky pro snížení tvorby bublin a šmouh. Obě látky jsou vzájemně zaměnitelné.

B_2O_3 je silné tavidlo, které zvyšuje chemickou odolnost.

Nakonec je obsažen ještě sulfát (SO_4^{2-}), který působí rovněž jako čerčící prostředek. Vedle toho je obsaženo malé množství fluoridu (F^-), který slouží po odbarvení a ruší tvorbu výše uvedených komplexů oxidů Fe-Ti. Obsah F^- by však měl zůstat na nízké úrovni z důvodu
5 možné tvorby plynného HF ve vaně. Sklo podle předkládaného vynálezu obsahuje dále alespoň dvě složky ze skupiny

Er_2O_3	0,00001 - 0,01
Nd_2O_3	0,00001 - 0,01
CeO_2	0,001 - 0,2
CoO	0,00001 - 0,01
Pr_2O_3	0,00001 - 0,01
SeO	0,0001 - 0,02
NiO	0,00001 - 0,01
MnO	0,001 - 0,05

přičemž tyto sloučeniny slouží jako odbarvovací činidla. Cílem je získat čiré a průhledné křišťálové sklo. Zvláště je třeba vyzdvihnout
10 úlohu oxidu praseodymitého. Praseodym má na základě fluorescenčních vlastností mírně fialové zbarvení a přidává se normálně jako komplementární barva k zelenému zbarvení způsobenému ionty železa. Vedle toho umožňují fluorescenční vlastnosti také to, že sklo při dostatečně vysokém obsahu praseodymu
15 mírně fluoreskuje, což je z optického hlediska přínosné, protože sklo má potom mírný dosvit.

Zvláště výhodné je, když je obsah vody mezi 0,035 a 0,06 % hmotnostními.

Jako výhodné se dále ukázalo, když křišťálové sklo obsahuje, v hmotnostních procentech

La_2O_3	0,001 - 4,0 a
SnO	0,001 - 3,0

- 5 La_2O_3 způsobuje zvýšení indexu lomu. SnO působí jako čeřící prostředek a snižuje rovněž tvorbu bublin a šmouh.

- Jako výhodné se dále ukázalo, jestliže obsahy složek skla použitých jako odbarvovacích prostředků, ze kterých se pro výrobu průhledného, křišťálově čirého skla předpokládá použití alespoň dvou,
10 s výhodou ale více složek, leží v dále uvedených rozmezích.

Er_2O_3	0,00001 - 0,01
Nd_2O_3	0,00001 - 0,01
CeO_2	0,001 - 0,2
CoO	0,00001 - 0,01
Pr_2O_3	0,00001 - 0,01
SeO	0,0001 - 0,02
NiO	0,00001 - 0,01
MnO	0,001 - 0,05

Příklady provedení vynálezu

- Dále se uvádějí tři příklady skel podle vynálezu, přičemž pro
15 každé sklo je uvedena hustota φ (g/cm^3), index lomu n_d při 589 nm,

- teploty pro viskozity $\eta = 10^2$ dPas, $\eta = 10^4$ dPas, $\eta = 10^6$ dPas a Abbeho číslo v . Určení obsahu vody ve skle bylo prováděno infračervenou spektroskopií. Přitom se vyhodnocovaly absorpční pásy v infračerveném spektru charakteristické pro vodu. Byl použit přístroj
- 5 Lambda-9-Spektrometer firmy Perkin-Elmer. Stanovení hmotnosti se provádí na zařízení typu Sink-float firmy Ceast. Viskozita byla stanovena způsobem podle Vogela-Fulchera-Tammanna.

Příklad 1

Složky skla	Obsah v procentech hmotnostních
SiO ₂	69,0880
TiO ₂	0,3000
Al ₂ O ₃	0,3000
CaO	5,7000
MgO	4,5000
ZnO	0,7000
K ₂ O	1,4000
Na ₂ O	14,1000
Sb ₂ O ₃	0,4000
SrO	0,1000
Fe ₂ O ₃	0,0200
B ₂ O ₃	1,8000
Li ₂ O	0,5000
La ₂ O ₃	0,8000
SnO	0,3000
SO ₄ ²⁻	0,0200

Cl ⁻	0,0400
F ⁻	0,0010
H ₂ O	0,0300
Er ₂ O ₃	0,0002
CoO	0,0003
Pr ₂ O ₃	0,0001

Vlastnosti:

Hustota ρ v g/cm³ 2,539

Index lomu n_d při 589 nm 1,525

Viskozita $\eta = 10^2$ dPas při $T = 1387$ °C

5 Viskozita $\eta = 10^4$ dPas při $T = 982$ °C

Viskozita $\eta = 10^6$ dPas při $T = 787$ °C

Abbeho číslo v : 59,1

Jak je vidět z tabulky, mělo sklo obsah vody 0,03 %
10 hmotnostních. Hustota skelné směsi byla 2,539 g/cm³ a leží proto
v požadovaném rozmezí. Totéž platí pro index lomu, který byl
stanoven jako 1,525. Změřené teploty pro viskozity $\eta = 10^2$ dPas, $\eta =$
 10^4 dPas, $\eta = 10^6$ dPas jsou významně nižší než u odpovídajících
známých srovnávacích hodnot. Zvláště viskozita $\eta = 10^4$ dPas, při
15 které se zpravidla provádí zpracování, je dosažena již při $T = 982$ °C.
Ve srovnání s odpovídajícími skelnými směsemi, které nemají zvýšený
obsah vody, mohly být zjištěny pro uvedené stupně viskozity teplotní
rozdíly $\Delta T = 20$ až 40 °C. Pro praxi to znamená, že za obvyklých teplot
při zpracování má sklo vytažené z taveniny a přivedené do
20 zpracovacího stroje při teplotě více než 1000 °C ještě nízkou viskozitu

- a je tedy dostatečně kapalné. Je tedy možno dosáhnout vyšší výkonnosti strojů, z důvodů nižší viskozity je sklo lépe tvarovatelné a zlepší se také odvod tepla, takže se získají celkově lepší podmínky zpracování. Alternativně také existuje možnost přivádět sklo do strojů
- 5 při poněkud nižší teplotě, při které je uvedena viskozita při zpracování, takže teplotní zatížení strojů je nižší než bylo dosud.

Příklad 2

Složky skla	Obsah v procentech hmotnostních
SiO ₂	66,8000
TiO ₂	4,3200
Al ₂ O ₃	0,6200
CaO	5,4900
ZnO	4,5000
K ₂ O	1,4300
Na ₂ O	13,5000
As ₂ O ₃	0,4600
Fe ₂ O ₃	0,0066
B ₂ O ₃	0,5800
La ₂ O ₃	1,1300
SnO	0,8800
SO ₄ ²⁻	0,0010
Cl ⁻	0,0200
F ⁻	0,0200
H ₂ O	0,0400
Nd ₂ O ₃	0,0002

Pr_2O_3

0,0003

Vlastnosti:

Hustota ρ v g/cm^3 2,598Index lomu n_d při 589 nm 1,5507Viskozita $\eta = 10^2$ dPas při $T = 1,408$ °C5 Viskozita $\eta = 10^4$ dPas při $T = 982$ °CViskozita $\eta = 10^6$ dPas při $T = 782$ °CAbbeho číslo v : 49,75

Také zde je hustota s hodnotou ρ 2,598 g/cm^3 a index lomu
10 1,5507 v požadovaném rozmezí. I při tomto složení skla se dosáhne
požadovaných viskozit již při dostatečně nízkých teplotách,
s teplotními rozdíly v rozmezí $\Delta T = 20$ až 40 °C ve srovnání se
srovnávacími směsami, což rovněž souvisí se zvýšeným obsahem
vody v popisované skelné směsi. Ve srovnání s příkladem 1 zde byl
15 použit jako čerčící prostředek namísto Sb_2O_3 As_2O_3 . Vedle toho byly
jako odbarvovací prostředek použity Nd_2O_3 a Pr_2O_3 .

Příklad 3

Složky skla	Obsah v procentech hmotnostních
SiO_2	66,051
TiO_2	2,100
Al_2O_3	1,400
CaO	8,400
MgO	2,500

ZnO	0,500
K ₂ O	4,900
Na ₂ O	13,140
Sb ₂ O ₃	0,400
SrO	0,200
Fe ₂ O ₃	0,009
SnO	0,400
SO ₄ ²⁻	0,080
Cl ⁻	0,050
F ⁻	0,010
H ₂ O	0,050
CeO ₂	0,0001
Pr ₂ O ₃	0,0003
NiO	0,0001

Vlastnosti:

Hustota ρ v g/cm³ 2,487

Index lomu n_d při 589 nm 1,521

Viskozita $\eta = 10^2$ dPas při $T = 1,405$ °C

5 Viskozita $\eta = 10^4$ dPas při $T = 998$ °C

Viskozita $\eta = 10^6$ dPas při $T = 800$ °C

Abbeho číslo v : 53,58

Také zde leží hustota $\rho = 2,487$ g/cm³ a index lomu 1,521
10 v požadovaném rozmezí. Požadovaných viskozit se i v případě tohoto

5 skla dosahuje při nižších teplotách ve srovnání se sklem bez zvýšeného obsahu vody. Příčina vyšších teplot než u skel podle příkladů 1 a 2, kde se vyskytovalo vždy menší množství vody, by mohla souviset s rozdílným složením skla. V případě skla podle příkladu 3 byl jako čerňicí prostředek použit opět Sb_2O_3 , nebyl však přítomen žádný B_2O_3 , Li_2O a La_2O_3 jako ve směsích podle příkladů 1 a 2. Dále zde byly jako odbarvovací prostředky použity CeO_2 , Pr_2O_3 a NeO . Stejně jako v případě jiných směsí zde působí jako nečistota Fe_2O_3 .

10 Závěrem je možno říci, že křišťálové sklo složené z výše popsaných komponent, které obsahuje zvýšený podíl vody, má na základě výhodného ovlivnění vlastností z hlediska viskozity lepší zpracovatelnost, což je možno výhodně využít zvláště při strojní výrobě skleněných předmětů.

15

Zastupuje:

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo pro ruční nebo strojní výrobu vysoce kvalitních předmětů ze skla s indexem lomu vyšším než 1,52 a hustotou alespoň 2,45 g/cm³, vyznačující se tím, že obsahuje, v procentech hmotnostních,

SiO ₂	59,0 - 71,0
TiO ₂	0,001 - 8,0
Al ₂ O ₃	0,01 - 4,0
CaO	2,0 - 10,0
MgO	0,5 - 8,0
ZnO	0,01 - 11,0
K ₂ O	0,08 - 11,0
Na ₂ O	3,0 - 15,5
Sb ₂ O ₃ nebo As ₂ O ₃	0,001 - 1,5
SrO	0,001 - 0,1
B ₂ O ₃	0,01 - 3,0
Li ₂ O	0,01 - 2,0
SO ₄ ²⁻	0,0008 - 1,2
F ⁻	0,008 - 0,2

- 10 a alespoň dvě složky ze skupiny Er₂O₃, Nd₂O₃, CeO₂, CoO, Pr₂O₃, SeO, NiO, MnO a má obsah vody 0,025 až 0,07 % hmotnostních.

2. Bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo podle nároku 1, vyznačující se tím, že má obsah vody mezi 0,035 a 0,06 % hmotnostními.
- 5 3. Bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se tím, že navíc obsahuje, v procentech hmotnostních,
- | | |
|-------------------------|---------------|
| La_2O_3 | 0,001 - 4,0 a |
| SnO | 0,001 - 3,0. |
- 10 4. Bezolovnaté a bezbaryové křišťálové sklo podle některého z předcházejících nároků, vyznačující se tím, že obsahuje, v procentech hmotnostních,
- | | |
|-------------------------|----------------|
| Er_2O_3 | 0,00001 - 0,01 |
| Nd_2O_3 | 0,00001 - 0,01 |
| CeO_2 | 0,001 - 0,2 |
| CoO | 0,00001 - 0,01 |
| Pr_2O_3 | 0,00001 - 0,01 |
| SeO | 0,0001 - 0,02 |
| NiO | 0,00001 - 0,01 |
| MnO | 0,001 - 0,05. |

Zastupuje: