



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101994900399114</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>27/10/1994</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>27/04/1996</b>

<b>Priorità</b>	P4338128.6
<b>Nazione Priorità</b>	DE
<b>Data Deposito Priorità</b>	

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
C	03	C		

Titolo

VETRO DI BOROSILICATO CON ELEVATA TRASMISSIONE DEL CAMPO UV CON BASSA DILATAZIONE TERMICA ED ELEVATA RESISTENZA CHIMICA.
--

## DESCRIZIONE

del brevetto per Invenzione Industriale  
di JENAer Glaswerk GmbH  
di nazionalità tedesca,  
a 07745 Jena (Germania), Otto-Schott-Str. 13  
Inventori: WATZKE Eckhart, KLOSS Thomas

\*\*\*\*

TO 94A000867

\*\*

Il vetro dell'invenzione è un vetro di borosilicato con elevata trasmissione nel campo di UV, con bassa dilatazione termica e con elevata resistenza chimica, la sua produzione e il suo impiego.

I vetri con una elevata permeabilità agli UV trovano numerose possibilità di impiego. Essi vengono impiegati ad esempio quali finestre Eprom e per i vetri in UV, quali finestre nei fotomoltiplicatori e negli apparecchi di analisi spettrale come pure sottoforma di tubi di protezione delle lampade a UV nei reattori a UV.

I reattori con ossidazione a UV vengono impiegati per diminuire o per eliminare le sostanze dannose nelle acque rese impure dal punto di vista chimico e/o biologico nelle maniere più diverse oppure per eliminare i batteri dall'acqua potabile.

La diminuzione dei composti chimici come ad esempio

**CERBARO Elena**  
(iscrizione Albo nr. 426)

CKW, FCKW, AOX o BTX o lo sterminio per via essiccativa di batteri nell'acqua è favorito dalla radiazione UV- soprattutto nella lunghezza d'onda di 253,7 nm-. Un tubo di protezione per i raggi UV, che deve venire impiegato in maniera universale in tutti i punti dei reattori di ossidazione UV, deve quindi avere oltre ad un'elevata trasmissione di UV a 254 nm una resistenza chimica molto buona, dal momento che è esposto all'attacco di soluzioni acquose per un tempo molto lungo ed eventualmente a temperature elevate. Dal momento che i reattori di ossidazione a UV possono essere esposti anche a sollecitazioni termiche elevate durante il loro funzionamento, il tubo di protezione contro i raggi deve avere una resistenza il più possibile elevata alle variazioni di temperatura, la quale si può ottenere con una ridotta dilatazione termica.

Il vetro di quarzo è di per se molto adatto quale vetro permeabile ai UV, però viene impiegato, a causa del suo prezzo elevato e della sua difficile possibilità di lavorazione solamente in casi eccezionali, nel quale sono necessarie caratteristiche idrolitiche particolarmente favorevoli. Nel caso del vetro di quarzo è inoltre svantaggiosa la cattiva possibilità di fusione con

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

substrati ceramici ( ad esempio  $Al_2O_3$ ), con le leghe NI-FE-CO o con molibdeno a causa del coefficiente di dilatazione troppo basso.

E' noto sul mercato il vetro di "Borosilicato 3.3", un vetro di borosilicato con dilatazione minima - con la resistenza chimica massima possibile - e quindi con elevata resistenza alle variazioni di temperatura.

A causa della sua ridotta dilatazione termica pari a  $\alpha_{20/300} = 3,3 \times 10^{-6} K^{-1}$  e della sua elevata resistenza chimica, questo vetro assume in campo mondiale una straordinaria posizione ad esempio nel settore degli apparecchi da laboratorio, delle apparecchiature chimiche, dei condotti tubolari dei raccordi e del vetro per uso domestico.

Esso viene commercializzato con diversi marchi di fabbrica - come ad esempio Duran, Pyrex, Rasotherm e Simax ed ha una composizione chimica molto simile, che si trova in un campo pari a circa ( per cento in peso)  $SiO_2$  80-81%;  $B_2O_3$  12-13%;  $Al_2O_3$  2-3% e  $Na_2O+K_2O$  4-5%.

Per il Duran<sup>R</sup> viene implicata dal produttore secondo il catalogo dei vetri da laboratorio numero 50020/1991 la seguente composizione (in per cento in peso):

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

SiO<sub>2</sub> 81%; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2%; Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 4%.

Il "vetro di borosilicato 3:3" presenta però una permeabilità troppo ridotta agli UV nel campo UV-B (280-315 nm), dovuta alla sua composizione. Per le lunghezze d'onda inferiori a circa 300 nm esso è troppo poco permeabile, anche quando si fonde il vetro con materie prive di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nel passato durante lavori di sviluppo sul "vetro di borosilicato 3,3" non è stato manifestamente rilevato il fatto che è possibile influenzare in maniera determinante la sua insufficiente permeabilità agli Uv dovuta a fattori strutturali mediante ad una variazione mirata della struttura.

Così dal DE-PS 767 476 è da lungo tempo noto un vetro di borosilicato avente la seguente composizione (in per cento in peso), SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 72,5-83; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-15; ossidi alcalini e alcalino ferrosi 4-16.

Dal US PS 3,258,352 il tecnico è a conoscenza di un vetro per (in mol per cento) SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 75; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-20; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-50; Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 0-20; MgO+CaO+SrO+BaO 0-30; PbO 0-20.

Il JP-AS 92-33741 B2 indica una composizione di un vetro (in per cento in peso) SiO<sub>2</sub> 68-82; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5-5; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10-18; Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 3,5-8; CaO+MgO 0-

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

3; metodo di depurazione 0,05-1.

Dallo stato della tecnica non si può derivare il fatto che esista un vetro di Borosilicato del tipo "borosilicato 3.3" con una elevata trasmissione nel campo degli UV.

L'unico materiale fortemente permeabile agli UV con ridotta dilatazione e con elevata resistenza chimica è sino ad ora il vetro di quarzo o il vetro di silice.

Questo vetro ha un singolo componente però, come è già stato ricordato all'inizio, è molto costoso, si può produrre con molta difficoltà o addirittura non si riesce a produrre secondo dimensioni geometriche complicate e con tolleranze ristrette.

Lo scopo dell'invenzione consiste quindi nel fatto di provare in un vetro di borosilicato del tipo "vetro di borosilicato 3,3" con caratteristiche analoghe della dilatazione termica, viscosità, resistenza chimica, possibilità di fusione e resistenza alla cristallizzazione, il quale però presenta inoltre una elevata trasmissione di UV pari almeno alla 80% con una lunghezza d'onda di 254 nm e con densità dello strato di 2mm, il quale ha una resistenza idrolitica da buona a molto buona della classe 1 secondo DIN 12 111, mostra un

**CERBARO Elena**  
(iscrizione Albo nr. 426)

coefficiente di dilatazione termico lineare  $\alpha_{20/300}$  di  $3.2-3.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e si può fondere facilmente soprattutto per quanto riguarda la buona permeabilità agli UV, ossia per il fatto che ridotte modifiche delle condizioni di riduzione per lo ione di ferro (III) non hanno effetto o hanno un effetto estremamente ridotto sulla trasmissione degli UV. Questo problema viene risolto mediante il vetro presentato nella rivendicazione 1 (in per cento in peso in base ossido)

Vetrificatore	<	96
$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	<	98
Ossido alcalino	>	2
$\text{K}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O}$	2:1 -	1:1
Ossidi alcalini ferrosi	<	0.3
Mezzi di riduzione	0.025 -	2
Mezzi di depurazione non ossidanti	0 -	3

E' stato sorprendentemente riscontrato che il noto "vetro di borosilicato 3,3" si deve modificare strutturalmente modificando il suo contenuto di ossido alcalino in modo da realizzare una matrice o tenute permeabili agli UV la quale permetta trasparenze agli UV pari a  $\gamma_{250 \text{ nm}/2\text{mm}} > 80\%$  e nello stesso tempo è in grado di mantenere la particolare combinazione delle caratteristiche di

**CERBARO Elena**  
 (iscrizione Albo nr. 426)

una ridotta dilatazione termica e di una elevata resistenza chimica.

Nei vetri di borosilicato la permeabilità agli UV con un contenuto di impurezze assegnate viene determinata su assorbitori di UV mediante rapporto tra i gruppi di coordinazione da  $BO_3$  a  $BO_4$ .

Una elevata permeabilità agli UV richiede una struttura nella quale esistono un numero il più possibile elevato di atomi di boro quali elementi della struttura di  $BO_3$  e negli anelli di boroxolo ( $B_3O_6$ ).

Dal momento che in alcune ricerche per mezzo della spettroscopia RAMAN è stato stabilito che soltanto una tale costellazione garantisce una tale permeabilità agli UV, si è dovuto cercare di modificare a tale proposito la struttura del "vetro di borosilicato 3,3".

Una tale ottimizzazione della struttura si è ottenuta in maniera sorprendente con l'impiego di quantità indefinite di  $K_2O$  e  $Li_2O$  con contenuti pressoché non modificati di  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  e  $Al_2O_3$ . In prove di laboratorio è stato determinato che l'impiego di 2,0-3,5 per cento in peso di  $K_2O$  e di 1,0-2,0 per cento in peso di  $Li_2O$  mantenendo i rapporto tra  $K_2O$  e  $Li_2O$  compreso tra circa 2:1 a

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

circa 1:1 si ricava un vetro il quale si avvicina nelle sue caratteristiche fisico chimiche più significative - sino alla migliorata permeabilità ai UV - al "vetro di borosilicato 3,3".

La dilatazione termica si deve regolare nel campo  $\alpha_{20/300} = 3,2-3,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e la resistenza chimica corrisponde anch'essa con la classe idrolitica 1 o con la classe degli acidi 1 al "vetro di borosilicato 3,3".

Per quanto riguarda il comportamento nella fusione di comportamento di purificazione, la viscosità alle elevate temperatura, la resistenza alla cristallizzazione e la possibilità di lavorazione, il vetro conforme all'invenzione è anche molto simile al vetro di confronto Duran<sup>R</sup>.

Il vetro di borosilicato secondo l'invenzione presenta inoltre una composizione (un per cento intesa su base ossido) di  $\text{SiO}_2$  79.0-81.0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  12.5-13.0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.0-4.0;  $\text{K}_2\text{O}$  2.0-3.5;  $\text{Li}_2\text{O}$  1.0-2.0 mezzi di riduzione 0,025 e mezzi di depurazione non ossidanti 0-3.0.

E' stato verificato mediante prove, che è necessario al fine di raggiungere dei gradi molto elevati di trasmissione di UV pari a  $\tau_{250 \text{ nm}/2\text{mm}} > 80\%$ , utilizzare delle materie prime prive di ferro

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

per cui nel vetro non è contenuto più di 5 ppm  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Si possono impiegare quali mezzi di riduzione tutti gli agenti che riducono  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Fe}^{2+}$ .

Nel caso della fusione in laboratorio all'atmosfera ambiente in un forno riscaldato elettricamente, si sono raggiunte le migliori permeabilità ai UV con silicio metallico quale mezzo di riduzione, il quale è stato impiegato in un ordine di grandezza di circa 300 ppm di Si.

Ciascun processo di fusione richiede in tal caso un tipo e una quantità di mezzo di riduzione adattato in funzione delle condizioni specifiche.

Il potenziale REDOX necessario per la riduzione del  $\text{Fe}^{3+}$  si può sorprendentemente regolare in modo costante con relativa semplicità a causa della basicità dei vetri secondo l'invenzione, ciò significa che elevata permeabilità ai UV la quale come Y254 compreso fino a circa 87/88% presenta il livello dei vetri EPROM, è relativamente incensibile nei riguardi delle variazioni di tecnologia di colata.

Da una parte una quantità intensiva di mezzi di riduzione non provoca degli assorbimenti non voluti e da altra parte il ferro  $\text{Fe}^{2+}$  ridotto malgrado

CERBARO Elena  
(Iscrizione Albo nr. 426)

l'emissione di aria può venire mantenuto secondo il valore voluto.

Questa stabilità della elevata permeabilità ai UV rappresenta un grande vantaggio in confronto agli altri tipi di vetri.

La depurazione del vetro è stata effettuata con dei cloruri, di preferenza con cloruro di potassio (KCl in parte con ridotte quantità di cloruro di sodio, NaCl).

A lato della scelta dei mezzi di depurazione di deve tenere conto che vengano impiegati degli agenti non ossidanti, i quali inoltre non devono anche contenere alcuna sostanza che assorbe UV, per cui non si devono utilizzare nitrati, solfati, As O , Sb O e CeO .

Nella tabella 1 sono riportate le composizioni dei vetri secondo l'invenzione e le materie prime impiegate per la fusione.

Le materie prime sono state impiegate sotto forma di farina di quarzo (nome commerciale di Sipur Yotaquarz), acido borico, idrogeno di alluminio, carbonato di potassio, carbonato di litio e cloruri in qualità osside molto pure con ridotti contenuti Fe O .

Per la colata si sono scelti dei crogioli con una

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

capacità di circa un litro e con agitatori in vetro di quarzo. Le temperature della colata non sono da laboratorio riscaldato elettricamente erano pari a 1630-1650°C, e la durata della colata è stata pari a circa 6-7 ore.

Le colate sono state effettuate alla maniera tradizionale all'atmosfera ambiente, sono state versate negli stampi e raffreddate per arrivare alla distensione.

Nella tabella 2 sono messe a rapporto importanti caratteristiche fisico-chimiche di un vetro secondo l'invenzione in confronto con il "vetro di borosilicato 3,3" in base dell'esempio del Duran<sub>R</sub> 8330.

Appare evidente che il vetro secondo l'invenzione presenta sino ad una maggiore permeabilità agli UV delle caratteristiche uguali o del tutto uguali a quelle del Duran<sub>R</sub>.

Per il confronto della trasmissione degli UV si devono scegliere livelli analoghi di impurezze che assorbono gli UV. Per questo motivo il Duran<sub>R</sub> è stato colato in quantità da laboratorio con materie prime osside prive di ferro - quindi molto pure - nelle medesime condizioni del vetro secondo l'invenzione, così che la permeabilità agli UV

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

aumentata bruscamente si può attribuire  
effettivamente all'ottimizzazione di struttura del  
vetro.

Il confronto della tabella 2 mostra inoltre che il  
vetro secondo l'invenzione ha viscosità minori, per  
cui esso si può colare con meno energia e con  
migliore qualità.

**CERBARO Elena**  
(iscrizione Albo nr. 426)

Tabella 1

Composizione dei vetri secondo l'invenzione

Ossido	Vetro 1 Per cento in peso	Vetro 2 Per cento in peso	Materie Prime
SiO <sub>2</sub>	79,50	80,50	Sipur/Yota
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,70	12,70	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	2,40	Al(OH) <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> O	1,40	2,0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> O	1,50	-	KCl
Li <sub>2</sub> O	1,50	1,50	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Na <sub>2</sub> O	-	0,9	NaCl
Si*	0,03	0,03	silicio metallico
	100,03	100,03	

**CERBARO Elena**  
(iscrizione Albo nr. 426)

Tabella 2

Caratteristiche fisico-chimiche del vetro secondo  
l'invenzione in confronto con il Duran<sup>R</sup> 8330

	Esempio 2	Duran 8330
$\alpha_{20/300} (10^{-6} K^{-1})$	3,3	3,25
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,2	2,23
T <sub>g</sub> (°C)	520	530
E <sub>w</sub> (°C)	785	815
V <sub>A</sub> (°C)	1250	1270
Classe idrolitica DIN 12111, ISO 719	1	1
Classe acida DIN 12116, ISO 1776	1	1
Classe basica DIN 52322, ISO 675	3	2
Cristallizzazione campo (°C) KG <sub>max</sub> (um/h)	680-1040 40	680-1030 40
Gradi di trasmissione in % (materie prime purissime)		
T <sub>250 nm</sub> 2 mm	86	30
T <sub>250 nm</sub> 10 mm	63	10

**CERBARO Elena**  
 (iscrizione Albo nr. 426)

## RIVENDICAZIONI

1. Vetro di borosilicato con elevata trasmissione nel campo UV, con bassa dilatazione termica e con elevata resistenza chimica, caratterizzato da

una composizione in per cento in peso su base ossido

Vetrificante	<	96
$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	<	98
Ossidi alcalini	>	2
$\text{K}_2\text{O} : \text{Li}_2\text{O}$	2:1	1:1
Ossidi di alcali ferrosi	<	0,3
Mezzo di riduzione		0,025-2
Mezzi di depurazione non ossidanti		0 - 3

2. Vetro di borosilicato secondo la rivendicazione 1,

caratterizzato da

una composizione in per cento in peso su base ossido

$\text{SiO}_2$	79,0	-	81,0
$\text{B}_2\text{O}_3$	12,5	-	13,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,0	-	4,0
$\text{K}_2\text{O}$	2,0	-	3,5
$\text{Li}_2\text{O}$	1,0	-	2,0
Mezzo di riduzione	0,025	-	2,0
Mezzi di depurazione non ossidanti	0	-	3,0

**CERBARO Elena**  
 (iscrizione Albo nr. 426)

3. Vetro di borosilicato secondo le rivendicazioni  
1 e 2,

caratterizzato da

un contenuto massimo di ossidi di ferro sottoforma  
di impurezze di 5 ppm.

4. Vetro di borosilicato secondo le rivendicazioni  
da 1 a 3,

caratterizzato da

- una trasmissione di almeno 80% con una lunghezza  
d'onda di 254 nm e con uno spessore dello strato di  
2mm,

- un coefficiente di dilatazione termica lineare  $\alpha$   
20/300 di  $3.3 - 3.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e

- una resistenza idrolitica della classe 1 secondo  
DIN 12111.

5. Procedimento per la produzione di un vetro di  
borosilicato secondo le rivendicazioni da 1 a 4,  
caratterizzato da,

che il vetro viene fuso con l'impiego di mezzi che  
riducono  $\text{Fe}^{3+}$ , in particolare con l'impiego di  
silicio metallico quale mezzo di riduzione.

6. L'impiego di un vetro di borosilicato secondo le  
rivendicazioni da 1 a 4, prodotto secondo il  
procedimento conforme alla rivendicazione 5  
quale sostituto di un vetro di quarzo in un campo

CERBARO Elena  
(iscrizione Albo nr. 426)

di lunghezze d'onda fino circa 250 nm, in particolare modo per la produzione di lampade a UV, di tubi di protezione per lampade a UV nei reattori di ossidazione a UV, quale materiale permeabile agli UV per finestre Eprom, fotomoltiplicatori, apparecchi per analisi spettrale o per reattori solari.

p.i.: JENAer Glaswerk GmbH

*Elena Cerbaro*  
**CERBARO Elena**

(iscrizione Albo nr. 426)

**CERBARO Elena**  
(iscrizione Albo nr. 426)

