

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2011-176
(22) Přihlášeno: 30.03.2011
(40) Zveřejněno: 11.04.2012
(Věstník č. 15/2012)
(47) Uděleno: 01.03.2012
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 11.04.2012
(Věstník č. 15/2012)

(11) Číslo dokumentu:

303 117

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.:
C03C 4/00 (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:
CZ 278892; EP 553586 A1; CZ 302142.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6,
CZ

(72) Původce:
Kloužek Jaroslav Doc. Ing. CSc., Senohraby, CZ
Polák Miroslav Ing., Jablonec nad Nisou, CZ
Hřebíček Milan Ing. CSc., Valašské Meziříčí, CZ
Kaiser Karel, Valašské Meziříčí, CZ
Tonarová Vladislava Ing. Ph.D., Žďár nad Sázavou, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Marie Smrčková, patentový zástupce, Velflíkova 10,
Praha 6, 16000

(54) Název vynálezu:
**Křišťálové bezolovnaté a bezbarnaté sklo, s
obsahem oxidů lanthanu a niobu**

(57) Anotace:
Křišťálové bezolovnaté a bezbarnaté sklo s obsahem oxidů
lanthanu a niobu, s indexem lomu vyšším než 1,54 a měrnou
hmotností nejméně 2,58 g.cm⁻³, obsahuje v % hmotn.

63,0 ± 2,5 SiO₂

až 2,0 Al₂O₃ a/nebo až 2,0 B₂O₃

3,0 ± 2,5 La₂O₃

4,0 ± 3,5 Nb₂O₅

3,0 ± 2,0 SrO

7,0 ± 2,0 CaO

1,0 ± 1,0 MgO

2,0 ± 2,0 ZnO

5,0 ± 2,0 Na₂O

10,0 ± 2,0 K₂O

0,4 ± 0,2 Sb₂O₃

0,05 ± 0,02 Er₂O₃ + Nd₂O₃

přičemž

suma Al₂O₃ a B₂O₃ je do 4 % hmotn.,

suma K₂O a ZnO je vyšší než 10 % hmotn., a

suma La₂O₃, a Nb₂O₅ je v rozmezí 4 až 12 % hmotn.

CZ 303117 B6

Křišťálové bezolovnaté a bezbarbaté sklo, s obsahem oxidů lanthanu a niobuOblast techniky

Vynález se týká křišťálového bezolovnatého a bezbarbatého skla s obsahem oxidů lanthanu a niobu, s indexem lomu vyšším než 1,54 a s měrnou hmotností nejméně 2,58 g.cm⁻³, vhodného zejména pro ruční výrobu vysoce kvalitního užitkového skla, vyráběného v plynových a elektrických tavicích zařízeních. Toto bezolovnaté křišťálové sklo rovněž neobsahuje oxidy barya.

Dosavadní stav techniky

Křišťálová skla jsou skupinou skel, na jejichž vlastnosti jsou kladeny značné požadavky. Především jsou požadovány vynikající optické vlastnosti, přinášející vysokou brilanci a lesk výrobků. Základním předpokladem je proto vysoká homogenita skla a zanedbatelná četnost výskytu vad ve formě bublin a kamínků. Křišťálové sklo musí dále vykazovat vysokou „bělost“ – nebarevnost, vyžadující použití vysoce čistých vstupních surovin, které do skla vnášejí minimální množství barvicích látek, zejména oxidu železitého. Dalším požadavkem je vysoká propustnost světla ve viditelné oblasti spektra. Hodnota celkové propustnosti není doposud normativně stanovena. Za přijatelnou lze považovat 90% celkovou propustnost ve viditelné oblasti spektra při tloušťce skla 5 mm. Nejvýznamnější optickou vlastností, která slouží jako kritérium pro kategorizaci křišťálových skel v technické legislativě, je hodnota indexu lomu. V České republice je tato kategorizace začleněna do vyhlášky č. 379/2000 Sb., která stanovuje podmínky pro určování jednotlivých druhů křišťálového skla, včetně názvů těchto druhů a jejich vlastností.

Olovnatá křišťálová skla s obsahem PbO vyšším než 30, resp. 24 % hmotn., jsou zmíněnou vyhláškou zařazeny do 1., resp. 2. skupiny křišťálových skel, s indexem lomu vyšším než 1,545. Obě skupiny skel se však potýkají s velkými odbytovými problémy vyvolanými toxicitou sloučenin olova.

Sodnodraselný (český) křišťál, s obsahem K₂O vyšším než 10 % hmotn., spadá dle zmíněné vyhlášky do nejnižší, 4. skupiny křišťálů s označením „křišťálové sklo“, která zahrnuje skla s indexem lomu nižším než 1,52 a měrnou hmotností vyšší než 2,40 g.cm⁻³.

Nevýhodou tohoto typu křišťálového skla je obvykle nižší chemická odolnost, odpovídající obvykle čtvrté hydrolytické třídě dle ČSN ISO 719.

Výrobci olovnatých i sodnodraselných křišťálů se již proto řadu let věnují vývoji nových typů skel, které mají odpovídající optické vlastnosti, index lomu vyšší než 1,52, a které zároveň silně omezují, či zcela eliminují použití sloučenin olova. Skla s těmito vlastnostmi splňují podmínky citované vyhlášky pro zařazení do 3. skupiny křišťálových skel s označením „křišťálové sklo krystalin“. Těmito podmínkami jsou index lomu vyšší než 1,52, měrná hmotnost vyšší než 2,45 g.cm⁻³ a celkový obsah oxidů K₂O, ZnO, BaO a PbO vyšší než 10 % hmotn. Již zmíněný požadavek eliminace sloučenin olova, obsažených ve skle, potom přináší nutnost přidavku dalších oxidů, které index lomu zvyšují. Tento problém byl v minulosti řešen řadou tradičních výrobců křišťálových skel, jak ukazuje následně popsáný stav techniky.

V patentu CZ 279 603 B6 a v korespondujícím EP 738 243 B1, majitele VŠCHT Praha, je popsáno křišťálové bezolovnaté sklo s indexem lomu vyšším než 1,52 a obsahujícím v % hmotn.:

50	až	75 SiO ₂
5	až	16 Na ₂ O
2	až	9 CaO
0,1	až	10 K ₂ O

	0,05	až	10	Al_2O_3
	0,05	až	15	ZrO_2
	0,05	až	10	ZnO
	0,001	až	6	MgO
5	0,001	až	5	TiO_2
	0,001	až	2,5	HfO_2
	0,05	až	2,5	Sb_2O_3

10 Celkový obsah železa vyjádřený jako Fe_2O_3 je v rozmezí 0,05 až 0,035 % hmotn. Sklo může obsahovat sírany a chloridy jakožto další čerivka, a jako barviva či odbarviva alespoň jednu sloučeninu ze skupiny Er_2O_3 , Nd_2O_3 , CeO_2 , CoO , NiO , oxidy Mn a sloučeniny Se. Užitécké a technologické vlastnosti mohou být modifikovány alespoň jedním z oxidů BaO , B_2O_3 , P_2O_5 , LiO_2 , SnO_2 , La_2O_3 , Bi_2O_3 , MoO_3 a WO_3 .

15 Tento bezolovnatý sodno-vápenatý křišťál definovaný v poměrně širokém rozmezí ve všech příkladných provedeních obsahuje ZrO_2 , HfO_2 , též s možností přídavku BaO . Sklo vykazuje podle příkladných provedení třetí třídu hydrolytické odolnosti. Má velmi příznivé vlastnosti k broušení, rytí skla a dá se chemicky i mechanicky leštit. Při vysokém obsahu ZrO_2 však může 20 docházet při tavení skla k separaci na nemísitelné fáze a ke vzniku šlirovitého skla následkem vyšší koroze žáromateriálů pánví. Problémy mohou rovněž přinášet nečistoty vstupních surovin pro ZrO_2 , zejména oxid železitý, udělující sklu nežádoucí zbarvení, které se obtížně odbarvuje.

25 Patent SK 285 523 B6 majitele RONA, Lednické Rovne, SK uvádí rovněž křišťálové sklo bez obsahu olova a barya, s indexem lomu vyšším než 1,52 a měrnou hmotností alespoň $2,45 \text{ g.cm}^{-3}$, určené pro ruční i strojový způsob zpracování. Sklo obsahuje v % hmotn.:

	50	až	75	$\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$
	0,01	až	2,1	ZrO_2
	0,8	až	14,0	Na_2O
	8,6	až	13,0	CaO
30	6,5	až	9,9	K_2O
	0,01	až	3,0	Al_2O_3
	0,5	až	3,6	ZnO
	0,001	až	6	MgO

35 Autoři navrhují zvýšit čistotu vstupních surovin pro ZrO_2 jejich rafinací roztoky kyseliny dusičné a chlorovodíkové.

40 Patent CZ 286 934 B6 a korespondující EP 564 802 B1 původního majitele Schott Glass, Mainz, DE, nyní Zwiesel Kristallglass AG, Zwiesel AG, DE, popisuje křišťálové sklo prosté olova a barya, obsahující v % hmotn.:

	50	až	75	SiO_2
	6	až	12	Na_2O
	> 10	až	15	K_2O ,
	3	až	12	CaO
45	0,4	až	3	Al_2O_3
	0,3	až	8	TiO_2
	stopy	až	12	B_2O_3

50 a popřípadě další složky ze skupiny LiO_2 , MgO , SrO , ZnO , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , fluoridy. Celkové množství $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ je v rozmezí 0,3 až 12 % hmotn.

Tento typ bezolovnatého křišťálu prostého BaO je zejména vhodný pro výrobu nápojového skla. Má měrnou hmotnost alespoň $2,45 \text{ g.cm}^{-3}$ a propustnost světla alespoň 85 %. Hydrolytická odol-

nost se pohybuje v příkladných provedeních ve třídách IV, též III i II. Jako nejvýhodnější skla jsou uváděna skla s ZrO_2 a TiO_2 v množství do 4 % hmotn.

5 Křišťálové sklo bez obsahu oxidu olovnatého nebo barnatého, uvedené v patentu CZ 294 797 majitele MOSER, Karlovy Vary, je určeno především pro vysoce kvalitní stolní a užitkové sklo. Patentované složení je následující, v % hmotn.:

	74,0	±	2,5	SiO_2
	1,1	±	1,0	Al_2O_3
	7,0	±	2,0	Na_2O
10	10,0	±	2,0	K_2O
	7,0	±	2,0	CaO
	1,0	±	0,9	MgO
	2,0	±	1,5	B_2O_3
	2,0	±	1,5	ZnO
15	0,4	±	0,2	Sb_2O_3
	0,05	±	0,02	$Er_2O_3 + Nd_2O_3$

kde suma $K_2O + ZnO$ je vyšší než 10 % hmotn. a
suma $Na_2O + K_2O + CaO$ je alespoň 20 % hmotn.

20 Toto sklo může být porovnáno se složením křišťálových skel jiných výrobců především z hlediska ekologické nezávadnosti.

25 Patent CZ 302 412 B6 spolumajitelů, kterými jsou Moravské sklárny Květná s.r.o., Strání-Květná; Ústav anorganické chemie Akademie věd ČR, v.v.i., Praha; a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, popisuje křišťálové sklo bez obsahu olova a barya. Toto sklo obsahuje v % hmotn.:

	68,0	±	2,5	SiO_2
	1,0	±	1,0	Al_2O_3 a/nebo $1,0 \pm 1,0 B_2O_3$
	3,0	±	2,5	La_2O_3
30	3,0	±	2,0	SrO
	7,0	±	2,0	CaO
	1,0	±	1,0	MgO
	2,0	±	2,0	ZnO
	8,0	±	2,0	Na_2O
35	10,0	±	2,0	K_2O
	0,4	±	0,2	Sb_2O_3
	0,05	±	0,02	$Er_2O_3 + Nd_2O_3$

40 Sklo podle tohoto technického řešení má středně vysoké tavicí teploty, podle příkladů provedení 1411 až 1420 °C, index lomu 1,524 až 1,528 a měrnou hmotnost 1,524 až 1,528.

45 Cílem předloženého technického řešení je návrh složení křišťálového skla, prosté sloučenin olova a barya, při snaze o snížení tavicích teplot, a schopného dalšího zušlechťování, broušení a rytí a povrchových úprav, které bude splňovat náročné hygienické a ekologické požadavky.

Podstata vynálezu

50 Uvedené nevýhody se odstraní nebo omezí u křišťálového skla, které neobsahuje sloučeniny olova a barya, podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje v % hmotn.:

	63,0,0	±	2,5	SiO_2
	až 2,0	Al_2O_3 a/nebo	až 2,0	B_2O_3
	3,0	±	2,5	La_2O_3

	4,0	±	3,5	Nb ₂ O ₅
	3,0	±	2,0	SrO
	7,0	±	2,0	CaO
	1,0	±	1,0	MgO
5	2,0	±	2,0	ZnO
	5,0	±	2,0	Na ₂ O
	10,0	±	2,0	K ₂ O
	0,4	±	0,2	Sb ₂ O ₃
	0,05	±	0,02	Er ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃
10	příčemž		suma Al ₂ O ₃ a B ₂ O ₃ je do 4 % hmotn. a	
			suma K ₂ O a ZnO je vyšší než 10 % hmotn.	
			suma La ₂ O ₃ , a Nb ₂ O ₅ je v rozmezí 4 až 12 % hmotn.	

15 Je výhodné, když křišťálové sklo bez obsahu sloučenin olova a barya podle tohoto vynálezu obsahuje v % hmotn.

	61,69	až	65,48	SiO ₂
	0,14	až	0,91	Al ₂ O ₃
	0,75	až	2,36	B ₂ O ₃
	2,07	až	3,81	La ₂ O ₃
20	2,07	až	5,71	Nb ₂ O ₅
	1,03	až	3,94	SrO
	6,62	až	8,20	CaO
	0,05	až	0,98	MgO
	0,01	až	1,9	ZnO
25	5,43	až	6,24	Na ₂ O
	9,29	až	10,27	K ₂ O
	0,52	až	0,57	Sb ₂ O ₃
	0,05	±	0,06	Er ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃

30	příčemž		suma Al ₂ O ₃ a B ₂ O ₃ je do 4 % hmotn. a
			suma K ₂ O a ZnO je vyšší než 10 % hmotn.
			suma La ₂ O ₃ , a Nb ₂ O ₅ je v rozmezí 4 až 12 % hmotn.

35 Hlavní výhodou skla podle tohoto vynálezu, mimoto že neobsahuje toxické prvky jako je Pb a Ba, jsou vysoce příznivé optické vlastnosti výsledného skla, a to index lomu vyšší než 1,54 a světelná propustnost vyšší než 90 % na 5 mm tloušťky skla, a mají vyšší disperzi než běžná sodnodraselná nebo barnatá křišťálová skla. Přítomnost oxidu niobického ve skle snižuje tendenci skla k solarizaci. Definovaný optimální rozsah složení skla dovoluje v provozních podmínkách použití maximálních tavicích teplot nepřesahujících 1410 °C, což umožňuje úsporu energie ve srovnání s výrobou běžného sodnodraselného křišťálu. Snižená maximální tavicí teplota se rovněž příznivě projeví na zvýšené kvalitě výrobků v důsledku nižší koroze žáruvzdorných materiálů tavicího zařízení. Výsledné sklo má zvýšenou chemickou odolnost povrchu výrobků, a tím splňuje nároky na mytí skla pomocí alkalických mycích prostředků. Měrná hmotnost skla podle tohoto vynálezu je vyšší než 2,58 g.cm⁻³. Koeficient délkové teplotní roztažnosti α_{20} až 300 °C u těchto skel je $9,0 \pm 1,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Skla je možné vyrábět v plynu i v elektricky otápených vsázkových tavicích zařízeních. Definovaný rozsah složení skla umožňuje použití obvyklých zušlechťovacích technik, např. leštění, rytí, broušení, nanášení kovových dekorativních vrstev aj. Sklo lze barvit běžnými přísadkami sklářských barviv.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5

Bezolovnaté a bezbarvé křišťálové sklo, obsahující oxidy SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , SrO , CaO , MgO , ZnO , Na_2O , K_2O , dále obsahuje oxidy lanthanu a niobu. Vykazuje index lomu vyšším než 1,54 a měrnou hmotnost nejméně $2,58 \text{ g.cm}^{-3}$. Tento typ křišťálového skla je zejména určený pro ruční výrobu luxusního a vysoce kvalitního užitkového skla. Lze ho tavit v plynových i elektrických tavicích zařízeních. Tavicí teploty nepřesahují $1410 \text{ }^\circ\text{C}$.

10

15

Návrhy složení skel sledují dosažení vysokých optických vlastností, určenými indexem lomu vyšším než 1,54 a střední světelnou propustností pro viditelné světlo vyšší než 90 % při tloušťce vzorku 5 mm, a s vyšší disperzí než běžné sodnodraselná nebo barnatá křišťálová skla. Složení skla muselo dále splňovat dodatečnou podmínku pro zařazení do třídy "křišťálové sklo krystalin" dle vyhlášky č. 379/2000 Sb.

20

Byla provedena řada laboratorních, poloprovozních i provozních taveb skel s různým složením. Na základě hodnocení technologických i užitkových vlastností skel bylo stanoveno rozmezí složení v rozsahu nároků na ochranu podle tohoto vynálezu.

Bezolovnaté a bezbarvé křišťálové sklo s obsahem oxidů lanthanu a niobu, podle tohoto vynálezu, obsahuje v % hmotn.

25

63,0 ± 2,5 SiO_2
 až 2,0 Al_2O_3 a/nebo až 2,0 B_2O_3
 3,0 ± 2,5 La_2O_3
 4,0 ± 3,5 Nb_2O_5
 3,0 ± 2,0 SrO
 7,0 ± 2,0 CaO
 1,0 ± 1,0 MgO
 2,0 ± 2,0 ZnO
 5,0 ± 2,0 Na_2O
 10,0 ± 2,0 K_2O
 0,4 ± 0,2 Sb_2O_3
 0,05 ± 0,02 $\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$

30

35

přičemž suma Al_2O_3 a B_2O_3 je do 4 % hmotn. a
 suma K_2O a ZnO je vyšší než 10 % hmotn.,
 suma La_2O_3 , a Nb_2O_5 je v rozmezí 4 až 12 % hmotn.

40

Je výhodné, když bezolovnaté a bezbarvé křišťálové sklo s obsahem oxidů lanthanu a niobu, podle tohoto vynálezu, obsahuje v % hmotn.

45

50

61,69 až 65,48 SiO_2
 0,14 až 0,91 Al_2O_3
 0,75 až 2,36 B_2O_3
 2,07 až 3,81 La_2O_3
 2,07 až 5,71 Nb_2O_5
 1,03 až 3,94 SrO
 6,62 až 8,20 CaO
 0,05 až 0,98 MgO
 0,01 až 1,9 ZnO
 5,43 až 6,79 Na_2O
 9,29 až 10,27 K_2O
 0,52 až 0,57 Sb_2O_3

0,05 ± 0,06 Er₂O₃ + Nd₂O₃

přičemž suma Al₂O₃ a B₂O₃ je do 4 % hmotn. a
 suma K₂O a ZnO je vyšší než 10 % hmotn.,
 suma La₂O₃ a Nb₂O₅ je v rozmezí 4 až 12 % hmotn.

5

Příklady 2 až 5

10 Příkladná konkrétní provedení složení skel jsou uvedena v tabulce 1, kde jednotlivé složky skla jsou v % hmotn.

Významné vlastnosti skel příkladných provedení shrnuje tabulka 2.

15 Tabulka 1 - Příklady složení skel

Pří- klad	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CaO	SrO	ZnO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Sb ₂ O ₃	Er ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃
2	64,43	0,15	0,75	2,86	3,80	8,20	2,20	1,01	0,05	9,73	6,24	0,52	0,06
3	65,17	0,15	2,36	2,07	2,07	6,97	3,94	0,01	0,98	10,27	5,43	0,53	0,05
4	61,69	0,14	1,29	3,81	5,71	6,62	1,90	1,90	0,93	9,29	6,12	0,55	0,05
5	65,48	0,91	0,75	2,38	4,87	6,84	1,03	0,92	0,05	9,35	6,79	0,57	0,06

20 Tabulka 2 - Vlastnosti skel o složení dle Tabulky 1

Pří- klad	Teplota pro logaritmus viskozity v dPa.s (°C)			Hydrolyt. odolnost (ml 0,01 M HCl.g ⁻¹)	α_{20-300} (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Index lomu	Měrná hmotnost (g.cm ⁻³)	Barevné souřadnice dle ČSN 011718 (tloušťka vzorku 5 mm)		
	2	3	7,65					L	a	b
2	1365	1142	740	0,80	9,2	1,545	2,607	93,60	0,17	0,77
3	1412	1170	719	0,72	9,0	1,541	2,586	94,56	0,20	0,54
4	1358	1138	742	0,75	8,9	1,549	2,649	93,44	0,40	-0,22
5	1372	1169	746	0,84	9,1	1,540	2,581	96,85	0,19	-0,50

25 Transformační teploty příkladných provedení skel se pohybují v rozmezí 540 až 570°C. Teploty logaritmů viskozity v dPas rovné 2, které odpovídají teplotám tavení, nepřesahují hodnoty 1410 °C. Tento výsledek dokládá příznivý vliv přídavku Nb₂O₅ na snížení maximálních tavicích teplot, které se u běžných sodnovápenatých křišťálových skel pohybují obvykle nad teplotou 1450 °C. Tabulka 2 uvádí rovněž teploty odpovídající logaritmu 3 a 7,65 charakterizuje viskozitní křivku skel v oblasti zpracování skloviny.

30

35 Indexy lomu skel převyšující hodnotu 1,54 ukazují příznivý vliv oxidů La₂O₃ a Nb₂O₅ na zlepšení optických vlastností skel. Barevnost příkladných křišťálových skel byla stanovena dle ČSN 011718 „Měření barev“. Z vychlazených vzorků laboratorně nebo provozně tavených skel byly připraveny oboustranně vyleštěné destičky tloušťky 5,0 mm. Spektra propustnosti skel byla měřena v rozmezí vlnových délek 350 až 1100 nm. Výpočet barevných souřadnic v kolorimetrické soustavě *L-a-b* probíhal postupem uvedeným ve výše zmíněné normě pro normovaný typ světla C a pozorovací úhel 10°. Stanovené barevné souřadnice dokládají vysokou světelnou propustnost příkladných skel (souřadnice *L* je větší než 93) a nebarevnost (souřadnice *a*, *b* jsou menší než 1).

Pro příkladná provedení byla jako odbarvovací činidlo použita kombinace oxidů Nd_2O_3 a Er_2O_3 , jejichž výhodou je značná nezávislost na změny oxidačně redukčního stavu skloviny při procesu tavení a zpracování skloviny, s běžným malým přídavkem CoO do 0,001 % hmotn. Obsah Fe není uváděn, pochází pouze z nečistot, a jeho množství vyjádřené jakožto Fe_2O_3 nepřesahuje obvykle 0,02 % hmotn.

Střední koeficient délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20 \text{ až } 300}$ se u příkladných provedení skel pohybuje v blízkém okolí hodnoty $9,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, která je požadována pro kombinaci základního křišťálového skla s běžným sortimentem barevných skel aplikovaných při tvarovací technologii tzv. přejímání nebo podjímání.

Hydrolytická odolnost těchto skel, dle ČSN ISO 719 vyjádřená spotřebou 0,01 M HCl na gram skleněné drtě, zařazuje příkladná skla do 3. třídy odolnosti proti vodě. Zvýšenou chemickou odolnost přináší především přídavky ZnO a B_2O_3 nebo Al_2O_3 uvedené v příkladných složením 2 až 4. Přídavek ZnO přináší rovněž zlepšení opracovatelnosti skla rytím nebo broušením a zvyšuje přilnavost vrstev drahých kovů, např. zlata a platiny, na povrch výrobků při zušlechťování. Přítomnost B_2O_3 ve skle též snižuje maximální tavicí teploty. Viskozitní křivku skel je možné v oblasti zpracování vhodně upravit přídavkem MgO .

Průmyslová využitelnost

Bezolovnaté a bezbarvé křišťálové sklo s La_2O_3 a Nb_2O_5 je určené pro vysoce kvalitní a luxusní stolní, užitková a nápojová skla.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Křišťálové bezolovnaté a bezbarvé sklo s obsahem oxidů lanthanu a niobu, s indexem lomu vyšším než 1,54 a měrnou hmotností nejméně $2,58 \text{ g.cm}^{-3}$, vhodného zejména pro ruční výrobu vysoce kvalitního užitkového skla, vyráběného v plynových a elektrických tavicích zařízeních, a dále obsahující oxidy SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , SrO , CaO , MgO , ZnO , Na_2O , K_2O , Sb_2O_3 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 , **vyznačující se tím**, že obsahuje v % hmotn.

63,0 ± 2,5 SiO_2
až 2,0 Al_2O_3 a/nebo až 2,0 B_2O_3
3,0 ± 2,5 La_2O_3
4,0 ± 3,5 Nb_2O_5
3,0 ± 2,0 SrO
7,0 ± 2,0 CaO
1,0 ± 1,0 MgO
2,0 ± 2,0 ZnO
5,0 ± 2,0 Na_2O
10,0 ± 2,0 K_2O
0,4 ± 0,2 Sb_2O_3
0,05 ± 0,02 $\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$

přičemž suma Al_2O_3 a B_2O_3 je do 4 % hmotn. a
suma K_2O a ZnO je vyšší než 10 % hmotn.,
suma La_2O_3 , a Nb_2O_5 je v rozmezí 4 až 12 % hmotn.

2. Křišťálové sklo podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % hmotn.

	61,69	až	65,48	SiO ₂
	0,14	až	0,91	Al ₂ O ₃
	0,75	až	2,36	B ₂ O ₃
5	2,07	až	3,81	La ₂ O ₃
	2,07	až	5,71	Nb ₂ O ₅
	1,03	až	3,94	SrO
	6,62	až	8,20	CaO
	0,05	až	0,98	MgO
10	0,01	až	1,9	ZnO
	5,43	až	6,79	Na ₂ O
	9,29	až	10,27	K ₂ O
	0,52	až	0,57	Sb ₂ O ₃
	0,05	±	0,06	Er ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃

- 15 přičemž suma Al₂O₃ a B₂O₃ je do 4 % hmotn.,
 suma K₂O a ZnO je vyšší než 10 % hmotn., a
 suma La₂O₃, a Nb₂O₅ je v rozmezí 4 až 12 % hmotn.

3. Křišťálové sklo podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % hmotn.

20	64,43	SiO ₂
	0,15	Al ₂ O ₃
	0,75	B ₂ O ₃
	2,86	La ₂ O ₃
	3,80	Nb ₂ O ₅
25	8,20	CaO
	2,20	SrO
	1,01	ZnO
	0,05	MgO
	9,73	K ₂ O
30	6,24	Na ₂ O
	0,52	Sb ₂ O ₃
	0,06	Er ₂ O ₃ + Nd ₂ O ₃

přičemž toto křišťálové sklo vykazuje následující vlastnosti :

teplotu 1365 °C pro logaritmus viskozity = 2 (dPa.s);

35 teplotu 1142 °C pro logaritmus viskozity = 5 (dPa.s);

teplotu 740 °C pro logaritmus viskozity = 7,65 (dPa.s);

hydrolytickou odolnost = 0,80 ml 0,01 M HCl.g⁻¹ na 1 g skelné drtě;

měrnou hmotnost 2,607 g.cm⁻³;

koeficient střední délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20-300} = 9,2 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$;

40 index lomu = 1,545.

4. Křišťálové sklo podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % hmotn.

	65,17	SiO ₂
	0,15	Al ₂ O ₃
45	2,36	B ₂ O ₃
	2,07	La ₂ O ₃
	2,07	Nb ₂ O ₅
	6,97	CaO
	3,94	SrO
50	0,01	ZnO
	0,98	MgO

10,27 K₂O
 5,43 Na₂O
 0,53 Sb₂O₃
 0,05 Er₂O₃ + Nd₂O₃,

- 5 přičemž toto křišťálové sklo vykazuje následující vlastnosti :
 teplotu 1412 °C pro logaritmus viskozity = 2 (dPa.s);
 teplotu 1170 °C pro logaritmus viskozity = 5 (dPa.s);
 teplotu 719 °C pro logaritmus viskozity = 7,65 (dPa.s);
 hydrolytickou odolnost = 0,72 ml 0,01 M HCl.g⁻¹ na 1 g skelné drtě;
 10 měrnou hmotnost = 2,586 g.cm⁻³;
 koeficient střední délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20 \text{ až } 300} = 9,0 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$;
 index lomu = 1,541.

5. Křišťálové sklo podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje v hmotn.%

- 15 61,69 SiO₂
 0,14 Al₂O₃
 1,29 B₂O₃
 3,81 La₂O₃
 5,71 Nb₂O₅
 20 6,62 CaO
 1,90 SrO
 1,90 ZnO
 0,93 MgO
 9,29 K₂O
 25 6,12 Na₂O
 0,55 Sb₂O₃
 0,05 Er₂O₃ + Nd₂O₃,

- přičemž toto křišťálové sklo vykazuje tyto následující vlastnosti :
 teplotu 1358 °C pro logaritmus viskozity = 2 (dPa.s);
 30 teplotu 1138 °C pro logaritmus viskozity = 5 (dPa.s);
 teplotu 742 °C pro logaritmus viskozity = 7,65 (dPa.s);
 hydrolytickou odolnost = 0,75 ml 0,01 M HCl.g⁻¹ na 1 g skelné drtě;
 měrnou hmotnost = 2,649 g.cm⁻³;
 koeficient střední délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20 \text{ až } 300} = 8,9 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$;
 35 index lomu = 1,549.

6. Křišťálové sklo podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že obsahuje v % hmotn.

- 40 65,48 SiO₂
 0,91 Al₂O₃
 0,75 B₂O₃
 2,38 La₂O₃
 4,87 Nb₂O₅
 6,84 CaO
 1,03 SrO
 45 0,92 ZnO
 0,05 MgO
 9,35 K₂O
 6,79 Na₂O
 0,57 Sb₂O₃
 50 0,06 Er₂O₃ + Nd₂O₃,

příčemž toto křišťálové sklo vykazuje následující vlastnosti :

teplotu 1372 °C pro logaritmus viskozity = 2 (dPa.s);

teplotu 1169 °C pro logaritmus viskozity = 5 (dPa.s);

teplotu 746 °C pro logaritmus viskozity 7,65 (dPa.s);

5 hydrolytickou odolnost = 0,84 ml 0,01 M HCl.g⁻¹ na 1 g skelné drtě;

měrná hmotnost = 2,581 g.cm⁻³;

koefficient střední délkové teplotní roztažnosti $\alpha_{20 \text{ až } 300} = 9,1 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$;

index lomu = 1,540.

10

Konec dokumentu

15