

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **206470**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **378978**

(22) Data zgłoszenia: **14.02.2006**

(51) Int.Cl.
C03C 3/093 (2006.01)
C03C 4/00 (2006.01)

(54)

Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

20.08.2007 BUP 17/07

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.08.2010 WUP 08/10

(73) Uprawniony z patentu:

WASYŁAK JAN, Kraków, PL
GALEWICZ MAREK, Krosno, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JAN WASYŁAK, Kraków, PL
MAREK GALEWICZ, Krosno, PL

PL 206470 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest bezołowiowe szkło kryształowe o korzystnych właściwościach technologicznych i użytkowych, przeznaczone do maszynowego wytwarzania przedmiotów gospodarstwa domowego jak również innych wyrobów. Z polskiego opisu patentowego nr 171212 znane jest szkło kryształowe bez tlenku baru zawierające wagowo: SiO_2 50-75%, Na_2O 2-15%, K_2O 5-15%, CaO 3-12%, B_2O_3 do 10%, Al_2O_3 do 5%, Li_2O do 5%, MgO do 5%, SrO do 7%, ZnO do 7%, TiO_2 do 8%, ZrO_2 do 5%, Nb_2O_5 0,1-5%, Ta_2O_5 do 5%, F do 2%, przy czym zawiera ono $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ w ilości 0,3-12%, a suma alkaliów jest większa od 15% masowych. Powyższe szkło wykazuje korzystne niektóre właściwości optyczne jak np. współczynnik załamania światła, jednakże wobec braku informacji o zawartości żelaza i stopnia jego utlenienia, a także ze względu na wysoki udział TiO_2 , trudno odnieść się pozytywnie do poziomu bezbarwności, co jest jedną z najważniejszych właściwości kryształów. Podwyższona zawartość TiO_2 poprawia wprawdzie odporność chemiczną na działanie wody i kwasów, lecz w obecności Fe_2O_3 powodować będzie niebezpieczeństwo pojawiania się niekorzystnych żółtawo, zielonkawych odcieni barwnych. Ponadto ujemną stroną szkieł zawierających dużą ilość TiO_2 jest ich znacznie trudniejsze rzeźbienie, nacinanie i polerowanie kwasowe. Szkła z wysoką zawartością TiO_2 są przeważnie zbyt „krótkie” technologicznie, co stanowi niedogodność przy wytwarzaniu wyrobów o skomplikowanych kształtach wymagających dłuższego czasu stygnięcia.

Z opisu patentowego EP0575758 znane jest szkło na wyroby gospodarcze zawierające w procentach wagowych SiO_2 54-64%, BaO 8-13%, Li_2O 0-3%, Na_2O 0-6%, K_2O 0-7%, SrO 8-13%, ZnO 5,5-9%, przy czym ilość $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ wynosi 8-15%, a $\text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO}$ wynosi: 22-33%. Szkło może zawierać tlenki jak Al_2O_3 , B_2O_3 , Bi_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 w ilości 3-5%. Szkło to zawiera zbyt dużo ZnO i SrO , który podwyższa temperaturę krystalizacji szkła.

Z polskiego zgłoszenia patentowego nr P341808 znane jest bezołowiowe i bezbarwne szkło kryształowe do ręcznego i maszynowego wytwarzania przedmiotów szklanych o współczynniku refrakcji większym niż 1,52 i gęstości, co najmniej $2,45\text{g/cm}^3$. Składa się ono wagowo z: 59,0-71,8% SiO_2 , 0,001-8,0% TiO_2 , 0,01- 4,0% Al_2O_3 , 2,0-10,0% CaO , 0,5-8,0% MgO , 0,01-11,0% ZnO , 0,08-11% K_2O , 3,0-15,5% Na_2O , 0,001-1,5% Sb_2O_3 lub As_2O_3 , 0,001- 0,1% SrO , 0,01- 3,0% B_2O_3 , 0,01-2,0% LiO , 0,0008-1,2% SO_4 , 0,008-0,2% F^- , oraz z co najmniej dwóch składników ze zbioru obejmującego Er_2O_3 , Nd_2O_5 , CeO_2 , CoO , Pr_2O_3 , SeO , NiO , MnO i wykazuje zawartość 0,025-0,07% wody. Brak w składzie chemicznym tego szkła tlenków takich jak: ZrO_2 i SnO_2 szczególnie korzystnie wpływających na współczynnik załamania światła, odporność chemiczną szkła i współczynnik rozszerzalności cieplnej wymusza osiągnięcie wysokiego poziomu tych właściwości przez wysoki udział w składzie tlenkowym TiO_2 i (lub) ZnO , co czyni szkło „krótkim” technologicznie. Z opisu patentowego EP553586 znane jest szkło zawierające masowo: 53-58% SiO_2 , 4,5-7,5% Na_2O , 6,0-10,0% K_2O , 0-9,0% CaO , 0-1,5% Al_2O_3 , 16,0-21,0% ZnO , 0,0-2,0% TiO_2 , 0,0-1,2% B_2O_3 , 0,0-0,3% Li_2O , 0,0-12,0% SrO , 0,0-2,5% SnO_2 , 0,5-1-5% Sb_2O_3 , 0,0-3,0% siarczanów i chlorków. To bezbarowe szkło jest niezmiernie drogie (duża ilość ZnO) i przy niskiej zawartości SiO_2 jest zdecydowanie „krótkim” technologicznie.

Z polskiego opisu patentowego nr 193514 znane jest Ekologiczne Szkło Kryształowe składające się masowo z: 66,0- 73,0%, SiO_2 , 1,0-2,5% Al_2O_3 , 0,8-2,5% B_2O_3 , 0-2,0% ZrO_2 , 0,01-0,8% TiO_2 , 0-2,5% SnO_2 , 0-2,5% SrO , 8,0-14,0% Na_2O , 1,0-7,8% K_2O , 0-0,5%, Li_2O , 1,5-8,0% CaO , 0,1-4,0% MgO , 0-1,5% ZnO , 0,5-6,5 % BaO , przy czym ilość tlenków $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{BaO} + \text{ZnO} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO}$ występujących pojedynczo lub łącznie wynosi co najmniej 10,5%, a suma R_2O jest mniejsza niż 15,8%. Szkło to zawiera $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{CeO}_2$ łącznie lub pojedynczo w ilości 0,15-0,45% i ilość żelaza całkowitego w przeliczeniu na Fe_2O_3 do 0,02%. Szkło to nadaje się szczególnie dobrze do wytwarzania wyrobów metodą „ręcznego dmuchania”. Ze względu na ograniczony zakres czasu stygnięcia (cooling time 105-113 sek), podczas maszynowego wytwarzania wyrobów małych i o skomplikowanych kształtach mogą wystąpić utrudnienia.

Z czeskiego opisu patentowego nr CZ 2279603 znane jest bezbarowe szkło kryształowe zawierające w procentach masowych 50,0-75,0 SiO_2 , 5,0-16,0 Na_2O , 0,1-10,0 K_2O , 2,0-9,0 CaO , 0,05-10,0 Al_2O_3 , 0,05-10,0 ZnO , 0,0001- 5,0 TiO_2 , 0,05-15,0 ZrO_2 , 0,001- 6,0 MgO , 0,001-2,5 HfO_2 , 0,05-2,5 Sb_2O_3 , 0,005- 0,035 Fe_2O_3 , 0,001-1,25 siarczany i chlorki. Występuje w nim jeden ze zbioru składników: Er_2O_3 , Nd_2O_3 , CeO_2 , CoO , NiO , oraz tlenki Mn i Se w ilości 0,000005-0,8105%.

Ze słowackiego opisu patentowego nr SK 277737 znane jest szkło zawierające w procentach masowych: 50-65% SiO_2 , 10-22% K_2O i/ albo Na_2O , 2-10% CaO , i/ albo MgO , 0,1-10% Al_2O_3 , ślady - 1% TiO_2 , 0,5-17% ZrO_2 , ślady - 1% SnO_2 , 0,1-1% Sb_2O_3 , 0,01-0,025% Fe_2O_3 , 0,1-10% BaO , ZnO , B_2O_3 , Li_2O .

Z polskiego opisu patentowego nr 202242 znane jest Bezołowiowe szkło kryształowe składające się w procentach masowych z: SiO_2 48-58,8, K_2O 8-16, Na_2O 2-10, BaO 7-20, ZrO_2 1-10, SrO 0,3-7,5, B_2O_3 1-2, Al_2O_3 0,2-1,3, Bi_2O_3 0-15, ZnO 0-12, MgO 0-6, CaO 0-6, CeO_2 0,01-1, CoO 0,01-1,1, Li_2O 0-2, La_2O_3 0-3, Sb_2O_3 0,1-1,5, As_2O_3 0,1-1,5, Cr_2O_3 0,01-1,5, Ni_2O_3 0,01-0,2 z równoczesnym spełnieniem warunków: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SrO} + \text{BaO} < 25$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} < 4,9$, $\text{ZnO} + \text{ZrO}_2 + \text{CaO} < 22$, $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \text{Ni}_2\text{O}_3 < 1,8$, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O} > 13$, $\text{CoO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 < 1,8$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 + \text{Ni}_2\text{O}_3 < 2,7$.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr US 5270269 (1993) znane jest szkło zawierające w % mas: SiO_2 54-64, Li_2O 0-3, Na_2O 0-6,5, K_2O 0-7, SrO 8-13, BaO 8-13, ZnO 5,5-9, przy czym $\text{BaO} + \text{SrO} + \text{ZnO}$ wynosi 22-33.

Z publikacji Sengel H. i inni (Int.Symp.on Glass Problems, Sept 1996 Turkey) znane jest szkło kryształowe bezołowiowe (Toyo Glass-Japonia) zawierające w % mas.: SiO_2 50-60, Li_2O 0-1, Na_2O 8-10, K_2O 5-13, CaO 1-5, BaO 10-15, ZnO 5-10, B_2O_3 1-2, TiO_2 5-8, ZrO_2 0-2. Z tej samej publikacji znane jest szkło kryształowe bezołowiowe (Brit. Glass, Anglia) zawierające w % mas.: SiO_2 50-65, Na_2O 12-23, CaO 0-15, SrO 1-20, ZnO 0-15, B_2O_3 0-15, Al_2O_3 0-15, La_2O_3 0-15, Bi_2O_3 1-20, TiO_2 1-15, ZrO_2 0-15.

Z patentu rosyjskiego RU nr 2014292 (1994) znane jest szkło kryształowe bezołowiowe zawierające w % mas.: SiO_2 52-54, Na_2O 9,2-10,2, CaO 11-19, ZnO 6,5-11, B_2O_3 5-6, Al_2O_3 30,8-1,2, TiO_2 4,3-5,5, WO_3 1,5-2.

Celem wynalazku było opracowanie składu chemicznego szkła spełniającego wymagania dla szkieł kryształowych bezołowiowych ($\text{K}_2\text{O} + \text{ZnO} + \text{BaO} > 10\%$, $n_D > 1,52$, gęstość $> 2,45 \text{ g/cm}^3$, wg Dyrektywy 69/493/EEC), które wykazuje korzystne właściwości technologiczne w stanie płynnym i plastycznym jak: lepkość, czas stygnięcia, napięcie powierzchniowe umożliwiające efektywne maszynowe wytwarzanie przedmiotów o skomplikowanych kształtach i różnych gabarytach z równoczesnym zapewnieniem korzystnych właściwości użytkowych takich jak: odporność chemiczna, odporność termiczna, bardzo dobra bezbarwność i połysk gotowych wyrobów. Szkło według wynalazku nadaje się do obróbki mechanicznej (rzeźbienie) i polerowania chemicznego ze względu na bardzo ograniczone ilości TiO_2 i B_2O_3 . Osiągnięcie kompromisu wyżej wymienionych właściwości jest skomplikowane i w większości patentowanych rozwiązaniach pomijane bądź traktowane marginesowo, stąd niewiele z nich zostało wykorzystanych w praktyce.

Istotę wynalazku stanowi bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe przeznaczone do maszynowego wytwarzania naczyń stołowych i innego różnego przeznaczenia składające się masowo z: 66,0-72,0% SiO_2 , 0,15-0,95% Al_2O_3 , do 0,79% B_2O_3 , 0,001-2,45% ZrO_2 , 0,001-0,95% TiO_2 , do 2,0% SnO_2 do 0,5% Li_2O , 15,9-17,4% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 2,0-9,0% CaO , do 4,0% MgO , 1,55-3,5% ZnO , 0,11-7,9% BaO , 0,001-4,0% SrO , 0,01-2,0% Sb_2O_3 , 0,005-0,025% żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3 , 0,001-1,2% siarczanów w przeliczeniu na SO_4^{2-} , zawiera co najmniej 2 składniki ze zbioru: CeO_2 , CoO , SeO , Er_2O_3 , NiO , MnO . Ponadto szkło wykazuje ograniczoną ilość metali ciężkich: $\text{Pb} + \text{Cd} + \text{Cr}$ poniżej 60 ppm i ograniczoną od 0,03 do 0,06% ilość wody. Szkło wg. wynalazku odznacza się stosunkiem jonów $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ nie większym niż 0,16. W szkłe według wynalazku stosunek tlenków najbardziej zwiększających czas stygnięcia do tlenków najbardziej zmniejszających czas stygnięcia $S_{cs} = \text{R}_2\text{O} + \text{BaO} / -\text{CaO} + \text{ZnO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ zawiera się w przedziale 1,5-4,0. Pozwala to na uzyskiwanie czasu stygnięcia szkła w szerokim zakresie 99-120 sek w zależności od potrzeb wynikających z różnorodności gabarytów i kształtów wyrobów, oraz możliwości maszyn formujących. Szkło według wynalazku spełnia także formalne kryteria produktu ekologicznego gdyż ilość metali ciężkich ($\text{Cr} + \text{Cd} + \text{Pb} + \text{Hg}$) jest niższa od 60 ppm wobec wymagań EC Dyrektywy 94/62 określającej maksymalną dopuszczalną ilość metali ciężkich do 100 ppm. Ponadto do jego wytwarzania nie używa się trujących związków arsenu ani też szkodliwych związków fluoru.

Szczególną wersją wynalazku jest bezbarwne szkło kryształowe składające się masowo z: 66,0-71,0% SiO_2 , 0,15-0,95% Al_2O_3 , 0,3-0,75% B_2O_3 , 0,001-1,45% ZrO_2 , 0,001-0,95% TiO_2 , do 0,7% SnO_2 , 0,001-4,0% SrO , 2,0-5,0% CaO , 0,01-2,0 MgO , 1,55-2,55% ZnO , 4,5-7,9% BaO , 15,9-17,0% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, do 0,25% Li_2O , 0,01-2,0% Sb_2O_3 , 0,005-0,2% żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3 , 0,001-1,2% siarczanów w przeliczeniu na SO_4^{2-} , zawiera co najmniej dwa składniki ze zbioru: CeO_2 , CoO , SeO , Er_2O_3 , NiO , MnO .

Szkło wykazuje ograniczoną ilość metali ciężkich: $\text{Pb} + \text{Cd} + \text{Cr}$ poniżej 60 ppm i ograniczoną od 0,03 do 0,06% ilość wody. Szkło według tej szczególnej wersji odznacza się stosunkiem jonów $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ nie większym od 0,16. W szkłe według tej szczególnej wersji wynalazku wskaźnik $S_{cs} = 3,0-4,0$ co pozwala na uzyskiwanie czasu stygnięcia w zakresie 112-120 sek.

Drugą szczególną wersją wynalazku jest bezbarwne szkło kryształowe różniące się zasadniczo zawartością BaO, składające się masowo z: 67,0-72,0%) SiO₂, 0,15-0,95% Al₂O₃, do 0,75% B₂O₃, 0,001-2,45% ZrO₂, 0,001-0,95% TiO₂, do 2,0% SnO₂, 0,001-4,0% SrO, 3,5 -9,0% CaO, 0,1-4,0% MgO, 1,55-3,5% ZnO, 0,15-0,5% BaO, 16,3-17,4% Na₂O+K₂O, przy czym K₂O>8,2% i większe od Na₂O, do 0,5% Li₂O, 0,01-2,0% Sb₂O₃, 0,005-0,25% żelaza w przeliczeniu na Fe₂O₃, 0,001-1,2% siarczaków w przeliczeniu na SO₄²⁻ zawiera co najmniej 2 składniki ze zbioru; CeO₂, CoO, SeO, Er₂O₃, NiO, MnO. Szkło według drugiej szczególnej wersji wynalazku wykazuje ograniczoną ilość metali ciężkich Pb+Cd+Cr poniżej 60 ppm i ograniczoną ilość wody do 0,06%. Szkło według tej szczególnej wersji odznacza się stosunkiem jonów Fe²⁺:Fe³⁺ nie większym od 0,16. i wskaźnikiem S_{CS}=1,5-2,6 co pozwala na uzyskanie czasu stygnięcia w zakresie 99-111 sek.

Właściwości technologiczne szkła według drugiej szczególnej wersji wynalazku są bardziej zbliżone do właściwości zwykłego szkła krzemowo-wapniowo-sodowego, podczas gdy właściwości technologiczne szkła według pierwszej szczególnej wersji są bardziej zbliżone do właściwości kryształowego szkła z 24%>-ową zawartością PbO. Niewielka ilość BaO w drugiej szczególnej wersji szkła według wynalazku umożliwia korzystne zastosowanie do zestawu surowcowego salety barowej, jako środka utleniającego rozkładającego się w temperaturach wyższych niż temperatury rozkładu salety potasowej.

Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe charakteryzuje się bardzo dobrą bezbarwnością i połyskiem. Bardzo dobrą bezbarwność uzyskano dzięki ograniczonym zawartościom żelaza i chromu utleniającym warunkom topienia wewnątrz masy szklanej pozwalającym na utrzymywanie maksymalnej ilości żelaza w trzecim stopniu utlenienia. Nieoczekiwanie okazało się, że ograniczenie występującej w szkłe głównie w postaci grup hydroksylowych - wody wpływa korzystnie na warunki utleniające i stabilizację stanu redox. Korzystną bezbarwność szkła utrzymuje się kontrolując systematycznie jego współrzędne chromatyczne wobec źródła światła D₆₅ (X_s-0,3138, Y_s-0,3309) oraz stan redox. Wysoki połysk szkła uzyskano dzięki podwyższonej zawartości K₂O i BaO w pierwszej wersji.

Wymagany podwyższony współczynnik załamania światła (powyżej 1,52) osiągnięto poprzez zastosowanie kombinacji tlenków ZrO₂, SnO₂, TiO₂ i Sb₂O₃, jednakże każdy z nich działa odmiennie na kompleks właściwości technologicznych i użytkowych a ponadto SnO₂ i Sb₂O₃ są bardzo drogie. ZrO₂ i TiO₂ muszą być stosowane w ograniczonych ilościach, gdyż ZrO₂ nadmiernie zwiększa lepkość szkła i czyni szkło twardym, natomiast TiO₂, w większych ilościach może powodować niekorzystne zabarwienia, czyni szkło technologicznie „krótkim”, utrudnia rzeźbienie i polerowanie chemiczne szkła.

Niski, niespotykany w innych opisach patentowych zakres stosowania tlenków alkalicznych (Na₂O+K₂O 15,9-17,4%) wynika z kompromisu jaki należy zachować pomiędzy korzystnym wpływem alkali na łatwość topienia szkła i wydłużenia czasu stygnięcia, a negatywnym ich wpływem na odporność chemiczną szkła. Korzystną odporność chemiczną szkła; a mianowicie 3-cią klasę odporności na działanie wody, 2-gą klasę odporności na działanie zasad (wg obowiązujących norm ISO) uzyskano przez zastosowanie kombinacji tlenków B₂O₃, TiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZrO₂ wraz z ograniczeniem tlenków grupy R₂O.

Szkło według wynalazku posiada współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej $\alpha_{20-400}=9,40-9,85 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ co czyni go przydatnym na wyroby, które można używać w kontakcie z gorącymi płynami.

Istotne jest zastosowanie SrO, który posiada podobne właściwości jak CaO, jednak w przeciwieństwie do CaO nie podwyższa lepkości niskotemperaturowej, co wpływa na czas stygnięcia i tzw. „długość technologiczną szkła”.

Bezbarwne, bezołowiowe szkło według wynalazku charakteryzuje się stosunkowo niskimi temperaturami topienia, gdyż tzw. lepkościowy punkt topienia (log η =2) zawiera się w granicach 1435-1475°C co jest ważnym czynnikiem ekonomicznego procesu topienia i „żywołności” pieców, w których topione jest szkło. Szkło według wynalazku wykazuje obniżone działanie korozyjne w stosunku do materiałów ogniotrwałych pieca co znacząco zwiększa „żywołność” pieca, obniżając koszty produkcji.

Wynalazek ilustrują przykłady, które przedstawione są w tabeli.

Numer kolejny właściwości: 1	Skład chem. -% masowy	Przykład I	Przykład II	Przykład III	Przykład IV
1	2	3	4	5	6
	SiO ₂	68,5	67,5	70,0	69,5
	Al ₂ O ₃	0,8	0,8	0,8	0,8
	B ₂ O ₃	0,75	0,75	0,75	0,78
	BaO	5,4	6,7	0,15	0,4
	CaO	3,0	2,0	5,8	7,13
	ZnO	1,55	1,7	1,6	1,6
	SrO	2,0	1,5	0,01	1,5
	MgO	0,01	1,3	2,0	0,02
	Na ₂ O	8,6	8,1	7,5	7,45
	K ₂ O	7,7	7,9	9,5	9,0
	Li ₂ O	0,15	0,15	0,15	0,15
	ZrO ₂	0,40	0,40	0,002	0,30
	SnO ₂	0,03	0,30	0,62	0,30
	TiO ₂	0,71	0,50	0,50	0,70
	Sb ₂ O ₃	0,35	0,35	0,35	0,35
	Fe ₂ O ₃	0,018	0,016	0,02	0,021
	Siarczany (SO ₄ ²⁻)	0,01	0,02	0,25	0,01
	Woda (H ₂ O)	0,03	0,04	0,04	0,045
	Metale ciężkie- (Pb+Cd+Cr)	0,0038	0,0028	0,0030	0,0041
2	S _{CS} =R ₂ O+BaO/ CaO+TiO ₂ +ZnO + B ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ ,	3,22	3,95	1,83	1,54
3	Współcz. zała- mania światła n _D	1,523	1,524	1,522	1,525
4	Gęstość [g/cm ⁻³]	2,585	2,607	2,512	2,536
5	Wsp. cieplnej rozszerz. Liniowej α ₂₀₋₄₀₀ [1/K]	9,74 • 10 ⁻⁶	9,70 • 10 ⁻⁶	9,62 • 10 ⁻⁶	9,68 • 10 ⁻⁶
6	Odporność chem szkła na dział: wody zasad	III - klasa II - klasa	II - klasa II - klasa	III - klasa II - klasa	II - klasa II - klasa
7	Czas stygnięcia C _s dla zakresu lepk. od logη=3 do logη=7,6[s]	115,3	119,2	110,7	103,4
8	Lepk. punkt top.- logη=2[°C]	1451	1453	1463	1442

cd. tabeli

1	2	3	4	5	6
9	Terap. kropli $\log\eta=3[^\circ\text{C}]$	1181	1186	1202	1184
10	Temp. wyrobowa $\log\eta=5[^\circ\text{C}]$	887	890	909	901
11	Zakres temper, wyrobowych $[T_{\log\eta 3}-T_{\log\eta 5}] [\text{K}]$	294	296	293	283
12	Temp. punktu mięknienia $\log\eta=7,65[^\circ\text{C}]$	694	693	712	713
13	Napięcie pow. dla 900°C wg Dietze- la[N/m]	308,5	311,7	311,7	310,1
14	Stosunek jonów $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$	0,122	0,110	0,132	0,141
15		Nd_2O_3 , CeO_2	Er_2O_3 , CoO	SeO , CoO	MnO , SeO , CoO
		Ślady	Ślady	Ślady	ślady

Zastrzeżenia patentowe

1. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe, **znamienne tym**, że składa się masowo z: 66,0-72,0% SiO_2 , 0,15-0,95% Al_2O_3 , do 0,79% B_2O_3 , 0,001-2,45% ZrO_2 , 0,001-0,95% TiO_2 , do 2,0% SnO_2 , do 0,5% Li_2O , 15,9-17,4% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 2,0-9,0% CaO , do 4,0%, MgO , 1,55-3,5% ZnO , 0,11-7,9% BaO , 0,001-4,0% SrO , 0,01-2,0% Sb_2O_3 , 0,005-0,025%, żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3 , 0,01-1,2% siarczanów w przeliczeniu na SO_4^{--} , zawiera co najmniej dwa składniki ze zbioru: CeO_2 , CoO , SeO , Er_2O_3 , NiO , MnO

2. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe wg. zastrzeżenia 1, **znamienne tym**, że suma metali ciężkich $\text{Pb} + \text{Cr} + \text{Cd}$ jest ograniczona i wynosi maksimum 60 ppm.

3. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe według zastrzeżenia 1, **znamienne tym**, że zawiera ograniczoną od 0,03 do 0,06% ilość H_2O .

4. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe według zastrzeżenia 1, **znamienne tym**, że stosunek jonów $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ nie jest większy od 0,16.

5. Szkło kryształowe wg. zastrzeżenia 1, **znamienne tym**, że stosunek $\text{R}_2\text{O} + \text{BaO}$: $\text{CaO} + \text{ZnO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ zawiera się w przedziale 1,5-4,0.

6. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe, **znamienne tym**, że składa się masowo z: 66,0-71,0% SiO_2 , 0,15-0,95% Al_2O_3 , 0,3-0,75% B_2O_3 , 0,001-1,45% ZrO_2 , 0,001-0,95% TiO_2 , do 0,7% SnO_2 , 0,001-4,0% SrO , 2,0-5,0% CaO , 0,01-2,0% MgO , 1,55-2,55% ZnO , 4,5-7,9% BaO , 15,9-17,0% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, do 0,25% Li_2O , 0,01-2,0%, Sb_2O_3 , 0,005-0,2% żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3 , 0,001-1,2% siarczanów w przeliczeniu na SO_4^{--} , zawiera co najmniej dwa składniki ze zbioru: CeO_2 , CoO , SeO , Er_2O_3 , NiO , MnO .

7. Bezbarwne, ekologiczne szkło kryształowe według zastrzeżenia 6, **znamienne tym**, że suma metali ciężkich $\text{Pb} + \text{Cr} + \text{Cd}$ jest ograniczona i wynosi maksimum 60 ppm.

8. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe według zastrzeżenia 6, **znamienne tym**, że zawiera ograniczoną od 0,03 do 0,06% ilość H_2O .

9. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe według zastrzeżenia 6, **znamienne tym**, że stosunek jonów $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ nie jest większy od 0,16.

10. Szkło kryształowe wg. zastrzeżenia 6, **znamienne tym**, że stosunek $\text{R}_2\text{O} + \text{BaO}$: $\text{CaO} + \text{ZnO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ zawiera się w przedziale 3-4.

11. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe, **znamienne tym**, że składa się masowo z: 67,0-72,0% SiO_2 , 0,15-0,95% Al_2O_3 , do 0,75% B_2O_3 , 0,001-2,45% ZrO_2 , 0,001-0,95% TiO_2 , do 2,0% SnO_2 , 0,001-4,0% SrO , 3,5-9,0% CaO , 0,1-4,0% MgO , 1,55-3,5% ZnO , 0,15-0,5% BaO , 16,3-17,4% $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ przy czym $\text{K}_2\text{O}>8,2\%$ i większe od Na_2O , do 0,5% Li_2O , 0,01-2,0% Sb_2O_3 , 0,005-0,25% żelaza w przeliczeniu na Fe_2O_3 , 0,001-1,2% siarczanów w przeliczeniu na SO_4^{2-} i zawiera co najmniej dwa składniki ze zbioru : CeO_2 , CoO , SeO , Er_2O_3 , NiO , MnO .

12. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe według zastrzeżenia 11, **znamienne tym**, że suma metali ciężkich: $\text{Pb}+\text{Cr}$, $+\text{Cd}$ jest ograniczona i wynosi maksimum 60 ppm.

13. Bezbarwne szkło kryształowe według zastrzeżenia 1, **znamienne tym**, że zawiera ograniczoną od 0,03 do 0,06% ilość H_2O .

14. Bezbarwne, bezołowiowe szkło kryształowe według zastrzeżenia 11, **znamienne tym**, że stosunek jonów $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ jest nie większy niż 0,16.

15. Szkło bezbarwne kryształowe według zastrzeżenia 11, **znamienne tym**, że stosunek $\text{R}_2\text{O}+\text{BaO}:\text{CaO}+\text{ZnO}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ zawiera się w przedziale 1,5-2,6.

