



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0033428

(51)^{2016.01} C03B 5/00; C03C 1/00; C03C 3/102; (13) B
C03C 3/087; C03C 3/089; C03B 9/13;
C03C 3/078

(21) 1-2017-03863

(22) 24/03/2016

(86) PCT/US2016/024001 24/03/2016

(87) WO 2016/160507 06/10/2016

(30) 14/676,372 01/04/2015 US

(45) 26/09/2022 414

(43) 25/01/2018 358A

(73) OWENS-BROCKWAY GLASS CONTAINER INC. (US)

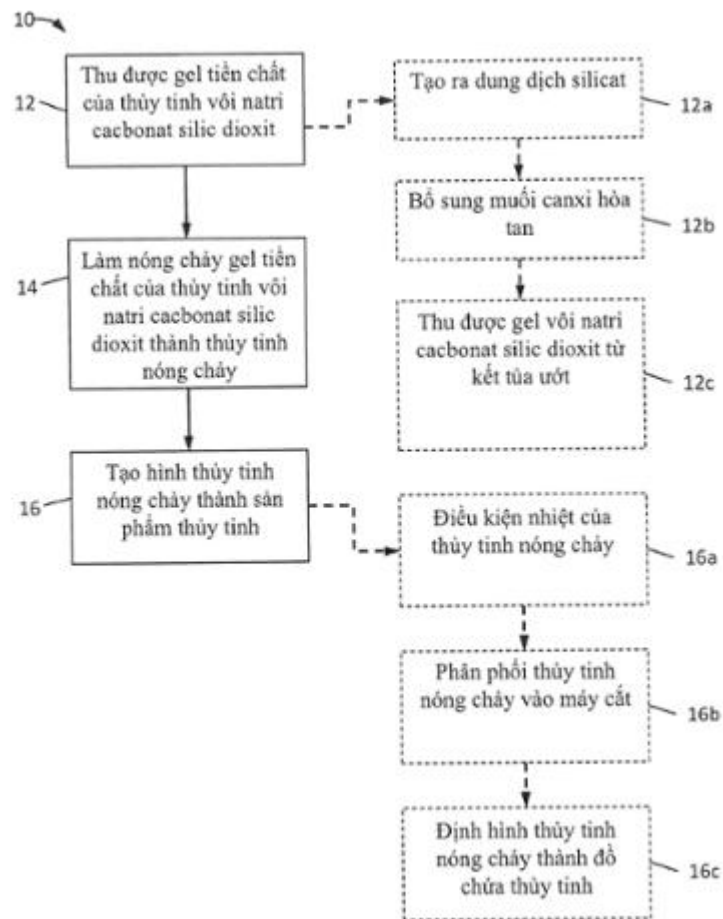
One Michael Owens Way, Perrysburg, OH 43551, United States of America

(72) COOPER, Scott, P. (US); WEIL, Scott (US); REMINGTON, Michael, P. (US);
BHADURI, Sutapa (US); GULLINKALA, Tilak (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT SẢN PHẨM THỦY TINH

(57) Sáng chế đề cập đến gel tiền chất của thủy tinh và phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh từ gel tiền chất của thủy tinh. Gel tiền chất của thủy tinh bao gồm nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn mà được phối trộn đồng nhất về mặt hóa học và bao gồm 30%mol đến 90%mol silic dioxit và ít nhất một trong số sau: (A) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm trong tổng số, (B) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm thổ trong tổng số, (C) 1%mol đến 20%mol bo oxit, (D) 5%mol đến 80%mol chì oxit, hoặc (E) 0,1%mol đến 10%mol nhôm oxit. Phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh từ gel tiền chất của thủy tinh bao gồm các bước: thu được gel tiền chất của thủy tinh, làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh thành thủy tinh nóng chảy, và tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến gel tiền chất của thủy tinh để sản xuất các sản phẩm thủy tinh và, cụ thể hơn là, gel tiền chất của thủy tinh mà nhanh chóng chuyển hóa thành thủy tinh nóng chảy khi gia nhiệt.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Từ lâu, các sản phẩm thủy tinh được sản xuất từ nguyên liệu đã được hình thành trước đó (đôi khi còn gọi là hỗn hợp thủy tinh) mà được đưa vào lò nung thủy tinh và được làm nóng chảy để tạo ra thủy tinh nóng chảy cho việc tạo thành sản phẩm thủy tinh mong muốn sau đó. Nguyên liệu thông thường bao gồm hỗn hợp vật liệu thô mới tinh vật lý và, tùy ý, vật liệu thủy tinh tái sinh được biết đến trong công nghiệp là “vụn thủy tinh”. Vật liệu thô mới tinh chứa cát thạch anh (SiO_2 tinh thể) và các thành phần khác, như natri cacbonat khan (Na_2CO_3) và đá vôi (CaCO_3) đối với thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit, ví dụ, và vụn thủy tinh chủ yếu bao gồm các mảnh vỡ thủy tinh do người dùng tạo ra trước đó hoặc sản phẩm thủy tinh thương phẩm. Thành phần vụn thủy tinh của nguyên liệu có thể thay đổi dựa vào quy trình tạo thủy tinh được thực hiện và các đặc điểm mong muốn của thành phẩm thủy tinh (ví dụ, màu sắc, độ trong, v.v.). Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, nguyên liệu có thể chứa đến khoảng 80 phần trăm khối lượng thủy tinh vụn, với phần còn lại là vật liệu thô mới tinh mà ngoài các thành phần nêu trên có thể hoặc không thể bao gồm lượng nhỏ tính theo phần trăm các thành phần khác bao gồm thành phần hình thành mạng lưới thủy tinh, thành phần biến đổi mạng lưới, chất nhuộm màu, chất tẩy màu, chất làm trong, và chất oxy hóa khử, v.v..

Thời gian lưu của nguyên liệu thủy tinh thông thường trong lò nung thủy tinh là tương đối dài. Điều này có thể do một số yếu tố. Thứ nhất, thành phần lớn nhất của vật liệu thô mới tinh, cát thạch anh, và một số thành phần vật liệu thô mới tinh khác thông thường—ví dụ, natri cacbonat khan và đá vôi đối với thủy tinh vôi natri cacbonat silic

dioxit—là vật liệu tinh thể. Cấu trúc tinh thể của chúng, bao gồm các pha tinh thể trung gian, thường có mặt cho đến khoảng 1200°C, vì quá trình nóng chảy và phân hủy của các vật liệu này không xảy ra ngay. Thứ hai, nguyên liệu thủy tinh cần được phân tán và được trộn đồng đều bằng cách đối lưu sau khi được làm nóng chảy để sản xuất thủy tinh nóng chảy, là quy trình tốn nhiều thời gian. Cụ thể là, cát thạch anh có sự phân tán lâu nhất do tốc độ hòa tan chậm của nó và có xu hướng tích tụ thành các vùng giàu SiO₂ trong thủy tinh nóng chảy đã biết đến ở dạng “sợi”. Sự có mặt của dạng sợi này cho thấy thủy tinh không đồng đều và có thể dẫn đến việc không hoàn thiện hoặc các khuyết tật có trong thành phẩm thủy tinh. Thứ ba, một số thành phần vật liệu thô mới tinh—ví dụ, natri cacbonat khan và đá vôi đối với thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit—là các vật liệu chứa cacbonat mà, khi nóng chảy, giải phóng cacbon dioxit (CO₂). Việc tỏa ra cacbon dioxit trong quá trình nóng chảy nguyên liệu đưa bọt khí vào thủy tinh nóng chảy thu được, mà, kết quả là, có thể gây ra khuyết tật bọt khí hoặc đốm mỏng trong thành phẩm thủy tinh. Bọt khí bất kỳ thường được loại bỏ khỏi thủy tinh nóng chảy trong quy trình “lọc sạch thủy tinh” đã biết. Để giải quyết thách thức liên quan đến việc làm nóng chảy và làm đồng đều vật liệu thô dạng tinh thể và để loại bỏ bọt khí do sự thoát khí cacbon dioxit gây ra, trong số các yếu tố khác, nguyên liệu thủy tinh thông thường thường chịu được nhiệt độ cao và thời gian gia nhiệt là 24 giờ hoặc lâu hơn trong lò nung thủy tinh để thu được thủy tinh nóng chảy được lọc sạch thích hợp và được đồng nhất về mặt hóa học.

Có thể tiến hành làm nóng chảy nguyên liệu thủy tinh ít vất vả nếu một số vật liệu thô mới tinh được thay thế bằng vụn thủy tinh trong nguyên liệu. Vụn thủy tinh thúc đẩy việc làm nóng chảy nguyên liệu và mức tiêu thụ năng lượng lò nung thấp hơn so với nguyên liệu chứa tất cả vật liệu thô mới tinh. Vụn thủy tinh có tác dụng này vì nó đã được nóng chảy, được trộn, và được tạo thành sản phẩm thủy tinh và sẽ không giải phóng cacbon dioxit khi làm nóng chảy lại vì nó thực chất không phải là vật liệu chứa cacbonat. Nhưng vụn thủy tinh là mặt hàng không có sẵn nhiều trong một số vùng và, ngay cả khi mua số lượng lớn vật liệu tái sinh để các vật liệu này trải qua quá trình thay đổi lớn về màu sắc và các đặc điểm khác mà có thể giới hạn sự lựa chọn cho quá trình sản xuất thủy tinh. Vụn thủy tinh sau khi dùng cũng có xu hướng lẫn kim loại,

keo dán, và các chất hữu cơ khác, và đôi khi thật khó để trộn đồng đều với vật liệu thô mới tinh trong lò nung thủy tinh khi nóng chảy. Hơn nữa, ngay cả khi bổ sung vụn thủy tinh, thực tế sản xuất thủy tinh hiện nay vẫn thường bao gồm bước làm nóng chảy nguyên liệu thủy tinh và bước đồng nhất/lọc sạch thủy tinh nóng chảy trong lò nung thủy tinh ở nhiệt độ khoảng 1400°C hoặc cao hơn trong ít nhất khoảng 24 giờ. Thời gian xử lý dài ở các nhiệt độ tăng cao đòi hỏi nhiều năng lượng và làm chậm toàn bộ quá trình sản xuất thủy tinh.

Một hoặc nhiều phương án nêu trong sáng chế có thể đạt được mục đích bất kỳ trong số các mục đích khác nhau bao gồm, ví dụ, thu được gel tiền chất của thủy tinh mà có thể được làm nóng chảy mà không yêu cầu thời gian lưu trong lò nung thủy tinh dài để thu được thủy tinh nóng chảy được lọc sạch và đồng đều. Gel tiền chất của thủy tinh có nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn bao gồm hỗn hợp hóa học đồng nhất của các oxit thành phần chính và vật liệu thứ cấp bất kỳ của thành phẩm thủy tinh theo các tỷ lệ mong muốn. Hơn nữa, khi gel tiền chất của thủy tinh được gia nhiệt và được làm nóng chảy, nó giải phóng ra không nhiều hơn lượng cacbon dioxit không đáng kể do thực tế là nó không chứa cacbonat. Bởi vì gel tiền chất của thủy tinh bao gồm hỗn hợp hóa học đồng nhất sẵn có của các oxit thành phần chính, cũng như lượng tương đối nhỏ các vật liệu thứ cấp khác bất kỳ, và vì nó không chứa cacbonat, nên không cần quy trình lọc sạch dài; đúng hơn là, chỉ cần được gia nhiệt trong thời gian tương đối ngắn để thu được thủy tinh nóng chảy đồng nhất và không chứa bọt khí mà sẵn có để sản xuất tiếp thành sản phẩm thủy tinh.

Sáng chế thể hiện một số khía cạnh mà có thể được thực hiện riêng rẽ hoặc kết hợp với nhau.

Theo một khía cạnh, sáng chế đề xuất gel tiền chất của thủy tinh chứa nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn. Nền gốc oxit vô định hình được phối trộn đồng nhất về mặt hóa học và bao gồm 30%mol đến 90%mol silic dioxit và ít nhất một trong số sau: (A) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm (%mol là tính trên tổng số), (B) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm thổ (%mol là tính trên tổng số), (C) 1%mol đến 20%mol bo oxit (B_2O_3), (D) 5%mol đến 80%mol chì oxit

(PbO), hoặc (E) 0,1%mol đến 10%mol nhôm oxit (Al_2O_3). Gel tiền chất của thủy tinh có tỷ trọng nhỏ hơn $2,0 \text{ g/cm}^3$.

Theo khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh. Phương pháp này bao gồm bước thu được gel tiền chất của thủy tinh mà chứa nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn được trộn đồng nhất về mặt hóa học và chất làm trương mở rộng. Nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn có mạng lưới chất vô cơ chứa thành phần chính là oxit. Oxit thành phần chính bao gồm 30%mol đến 90%mol silic đioxit và một hoặc nhiều trong số sau: (A) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm (%mol là tính trên tổng số), (B) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm thổ, (C) 1%mol đến 20%mol bo oxit, (D) 5%mol đến 80%mol chì oxit, hoặc (E) 0,1%mol đến 10%mol nhôm oxit. Phương pháp này còn bao gồm việc làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh thành thủy tinh nóng chảy và tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh.

Theo khía cạnh khác nữa, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh. Phương pháp này bao gồm bước tạo ra dung dịch silicat bao gồm natri silicat hòa tan có tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$. Muối canxi hòa tan được bổ sung vào dung dịch silicat để thay thế một số natri oxit trong natri silicat hòa tan bằng canxi oxit và thu được chất kết tủa ướt có tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$. Sau đó, dung môi được loại bỏ khỏi chất kết tủa ướt để thu được gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic đioxit mà bao gồm nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn được trộn đồng nhất về mặt hóa học có mạng lưới chất vô cơ gồm 60%mol đến 85%mol silic đioxit, 8%mol đến 18%mol natri oxit, và 5%mol đến 15%mol canxi oxit. Gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic đioxit được nóng chảy thành thủy tinh nóng chảy mà, kết quả là, tạo thành sản phẩm thủy tinh.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế, với các mục đích, đặc điểm, ưu điểm và khía cạnh bổ sung của nó, sẽ được hiểu rõ hơn nhờ phần mô tả dưới đây, các yêu cầu bảo hộ và hình vẽ kèm theo, trong đó:

FIG. 1 là sơ đồ khối mô tả phương pháp sản xuất và sử dụng gel tiền chất của thủy tinh, cụ thể là gen tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit, tạo thành sản phẩm thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit (“soda-lime-silica: SLS”);

FIG. 2 là bảng liệt kê một số chế phẩm có thể có khác nhau chứa nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn gel tiền chất của thủy tinh phụ thuộc vào loại thủy tinh mong muốn được tạo thành; và

FIG. 3 là đồ thị mô tả % độ truyền sáng so với chiều dài bước sóng của thủy tinh trong thương phẩm được làm từ nguyên liệu thủy tinh vôi natri cacbonat thông thường cũng như thủy tinh trong được làm từ gen tiền chất SLS được thảo luận trong sáng chế này.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến gel tiền chất của thủy tinh mà có thể được sử dụng thay thế cho hỗn hợp nguyên liệu thủy tinh truyền thống để tạo ra thủy tinh nóng chảy. Gel tiền chất của thủy tinh bao gồm nền gốc oxit vô định hình (nghĩa là, không phải tinh thể) có khối lượng lớn được đặc trưng bởi mạng lưới chất vô cơ chứa ít nhất là các oxit thành phần chính của chế phẩm thủy tinh thành phẩm. Oxit thành phần chính có mặt trong nền gốc oxit vô định hình ở tỷ lệ mong muốn của chế phẩm thủy tinh thành phẩm. Đặc biệt hơn là, các oxit thành phần chính tạo hình thủy tinh có trong nền gốc oxit vô định hình là 30%mol đến 90%mol silic dioxit và một hoặc nhiều trong số sau: (A) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm (%mol là tính trên tổng số); (B) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm thổ (%mol là tính trên tổng số); (C) 1%mol đến 20%mol bo oxit (B_2O_3); (D) 5%mol đến 80%mol chì oxit (PbO), hoặc (E) 0,1%mol đến 10%mol nhôm oxit (Al_2O_3). Một hoặc nhiều oxit kiềm có thể được chọn từ nhóm bao gồm lithi oxit (Li_2O), natri oxit (Na_2O), kali oxit (K_2O), rubidi oxit (Rb_2O), xeri oxit (Cs_2O), và tổ hợp của chúng, và một hoặc nhiều oxit kiềm thổ có thể được chọn từ nhóm bao gồm magie oxit (MgO), canxi oxit (CaO), stronti oxit (SrO), bari oxit (BaO), và tổ hợp của chúng.

Theo một phương án, nền gốc oxit vô định hình có thể bao gồm ít nhất 60%mol đến 85%mol silic dioxit (SiO_2), 8%mol đến 18%mol natri oxit (Na_2O), và 5%mol đến 15%mol canxi oxit (CaO) ở dạng oxit thành phần chính, trong trường hợp gel được dùng để sản xuất thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit. Theo phương án khác, gel tiền chất của thủy tinh có thể được dùng để sản xuất các loại thủy tinh khác bao gồm thủy tinh borosilicat và thủy tinh bít kín bằng chì. Đối với thủy tinh borosilicat, nền gốc oxit vô định hình có thể bao gồm ít nhất 30%mol đến 85%mol silic dioxit và 1%mol đến 20%mol bo oxit, cùng với ít nhất một trong số 2%mol đến 25%mol canxi oxit hoặc 2%mol đến 20%mol natri oxit, làm oxit thành phần chính phụ thuộc vào mục đích sử dụng cuối cùng dự kiến. Đối với thủy tinh bít kín bằng chì, nền gốc oxit vô định hình có thể bao gồm ít nhất 30%mol đến 70%mol silic dioxit, 15%mol đến 60%mol chì oxit, và ít nhất một trong số 3%mol đến 15%mol kali oxit, 2%mol đến 10%mol natri oxit, hoặc 4%mol đến 10%mol bo oxit, làm oxit thành phần chính.

Ngoài oxit thành phần chính, nền gốc oxit vô định hình có thể tùy ý bao gồm một số vật liệu thứ cấp mà thường được sử dụng trong ngành công nghiệp sản xuất thủy tinh. Ví dụ về các vật liệu thứ cấp này là có đến 25%mol tổng số thành phần hình thành mạng lưới thủy tinh khác, đến 2%mol tổng số chất tạo màu và/hoặc chất tẩy màu, và đến 20%mol tổng số các vật liệu khác mà có thể ảnh hưởng đến các tính chất vật lý và/hoặc trạng thái oxy hóa khử của chế phẩm thủy tinh thành phẩm. Các thành phần hình thành mạng lưới thủy tinh cụ thể khác mà có thể được bổ sung bao gồm một hoặc nhiều trong số phospho oxit (P_2O_5) và germani oxit (GeO_2). Các chất nhuộm màu và chất tẩy màu cụ thể mà có thể được bổ sung bao gồm các dạng cơ bản hoặc các dạng hợp chất oxit của một hoặc nhiều trong số selen, crom, mangan, sắt, coban, niken, đồng, niobi, molyden, bạc, catmi, indi, thiếc, vàng, xeri, prazeodym, neodim, europi, gadolini, ebiri, và urani. Và các vật liệu cụ thể mà có thể ảnh hưởng đến các tính chất vật lý và/hoặc trạng thái oxy hóa khử của thủy tinh bao gồm một hoặc nhiều trong số cacbon (0%mol đến 3%mol), nitrat (0%mol đến 3%mol), selen (0%mol đến 1%mol), titan oxit (TiO_2) (0%mol đến 5%mol), asen oxit (As_2O_3) (0%mol đến 2%mol), vanadi oxit (V_2O_5) (0%mol đến 5%mol), flo (0%mol đến 2%mol), clo (0%mol đến 2%mol), và sulfat (0%mol đến 2%mol).

Chế phẩm chính xác của nền gốc oxit vô định hình bao gồm tỷ lệ của các oxit thành phần chính và vật liệu thứ cấp tùy ý có thể được thay đổi để thu được loại bất kỳ trong số nhiều loại hóa học thủy tinh rộng lớn mà có thể được mong muốn trong thành phẩm thủy tinh. Cả tính chất vật lý và hóa học của thủy tinh thu được có nguồn gốc từ gel tiền chất của thủy tinh đều có thể bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi tỷ lệ tương đối của oxit thành phần chính cũng như việc bao gồm hoặc không bao gồm một số vật liệu thứ cấp nhất định trong nền gốc oxit vô định hình. Ví dụ, một số sự hình thành hóa học nhất định của thủy tinh gồm các loại thủy tinh thành phẩm khác nhau được liệt kê trên FIG. 2. Do đó, để thu được các loại thành phẩm thủy tinh này từ gel tiền chất của thủy tinh, nền gốc oxit vô định hình có thể được điều chế để có cùng tỷ lệ oxit thành phần chính và vật liệu thứ cấp sao cho, khi nóng chảy, thủy tinh nóng chảy thu được có thể được tạo thành sản phẩm thủy tinh bằng các công nghệ chuẩn.

Trong nền gốc oxit vô định hình, oxit thành phần chính và vật liệu thứ cấp bất kỳ, có thể có mặt hoặc có thể không có mặt, được trộn đồng nhất về mặt hóa học. Thuật ngữ “trộn đồng nhất về mặt hóa học” và các cải biến về mặt ngữ pháp của nó, như được sử dụng ở đây, nghĩa là nhiều mẫu gel khác nhau sẽ có cùng phần trăm mol của ba oxit thành phần chính có mặt trong nền gốc oxit vô định hình với các lượng lớn nhất. Các mẫu khác nhau có thể có cùng phần trăm mol của ba oxit thành phần chính khi phần trăm mol mỗi oxit thành phần chính trong mỗi mẫu nằm trong khoảng $\pm 3\%$ của trung bình cộng [nghĩa là, $(0,97) \cdot (\text{trung bình}) < \text{mẫu} < (1,03) \cdot (\text{trung bình})$] của oxit tương ứng của nó như được xác định từ các mẫu khác nhau thu được. Ví dụ, thông qua huỳnh quang tia x đã phát hiện được năm mẫu gel tiền chất của thủy tinh ngẫu nhiên, khác nhau có phần trăm mol của ba oxit thành phần chính như sau (ở đây, silic dioxit, natri oxit, và canxi oxit):

Bảng 1: Chế phẩm chứa mẫu

Mẫu #	Phần trăm mol của:		
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
1	72,3	14,2	12,1

2	72,2	14,1	12,2
3	71,8	14,2	12,5
4	72,1	14,1	12,4
5	72,5	13,9	12,3
Trung bình	72,2	14,1	12,3

Như có thể thấy, trong nhóm các mẫu này, trung bình cộng của silic dioxit, natri oxit, và canxi oxit như được xác định từ năm mẫu lần lượt là 72,2%mol, 14,1%mol, và 12,3%mol. Sau đó, khoảng $\pm 3\%$ của trung bình cộng đối với mỗi oxit thành phần chính có thể tính được là 70,03–74,34%mol đối với silic dioxit, 13,68–14,52%mol đối với natri oxit, và 11,93–12,67%mol đối với canxi oxit. Phần trăm mol của mỗi oxit thành phần chính trong mỗi mẫu rõ ràng là nằm trong các khoảng đã nêu, và do đó xác nhận là nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh được phối trộn đồng nhất về mặt hóa học.

Nền gốc oxit vô định hình là nhẹ, xốp, và hút nước, mà tính cả chất làm trương mở rộng, như nước, được giữ trong mạng lưới các oxit vô cơ. Thật vậy, nước thường được giữ lại trong gel tiền chất của thủy tinh ở lượng tương đối cao so với vụn thủy tinh. Cụ thể là, vụn thủy tinh làm bay hơi nước đến nhiệt độ khoảng 125°C khi gia nhiệt ở tốc độ 5°C mỗi phút bắt đầu từ STP (áp suất 1 atm và 20°C), và được làm khô hoàn toàn hầu hết các phần ở nhiệt độ 150°C, mà thường là nước bị cuốn vào về mặt vật lý. Mặt khác, gel tiền chất của thủy tinh tiếp tục làm bay hơi nước—bổ sung 1–10% khối lượng—trên 125°C và lên đến 400°C khi đưa vào gia nhiệt tăng dần, và có thể còn giữ lại lượng nước nhiều bằng 0,5% khối lượng nước ở 400°C, mà biểu thị nước có liên kết hóa học với nền gốc oxit vô định hình ở dạng chất làm trương. Sự có mặt của nước liên kết hóa học còn lại trong nền gốc oxit vô định hình có thể có lợi trong một số trường hợp vì nó đóng vai trò làm chất nóng chảy có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ xử lý thủy tinh nóng chảy, đặc biệt là ở nhiệt độ thấp. Và mặc dù thực tế là gel tiền chất của thủy tinh thường bao gồm nước được cuốn về mặt hóa học trong nền gốc oxit vô định hình của nó, gel tiền chất của thủy tinh có tỷ trọng nhỏ hơn 2,0 g/cm³, tốt hơn là nằm

trong khoảng từ $1,6 \text{ g/cm}^3$ đến $1,85 \text{ g/cm}^3$ bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó, và diện tích bề mặt ít nhất $20 \text{ m}^2/\text{g}$, tốt hơn là khoảng $25 \text{ m}^2/\text{g}$ đến khoảng $40 \text{ m}^2/\text{g}$ bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó, khi đo bằng phương pháp hấp thụ nitơ BET. Do đó, gel tiền chất của thủy tinh có mật độ thấp và diện tích bề mặt cao hơn vụn thủy tinh.

Chế phẩm gel tiền chất của thủy tinh tạo thuận lợi cho quá trình nóng chảy thành thủy tinh nóng chảy diễn ra nhanh trong khi tránh thời gian lưu lâu trong lò nung thủy tinh. Gel tiền chất của thủy tinh không bao gồm lượng lớn vật liệu tinh thể và, đáng chú ý nhất là, nền gốc oxit vô định hình không chứa vật liệu silic dioxit tiền chất tinh thể bất kỳ như, ví dụ, cát thạch anh. Đáng chú ý là ở đây không có mặt cát thạch anh. Không giống nguyên liệu thủy tinh thông thường mà chứa lượng cát thạch anh khá lớn, lại có tốc độ hòa tan chậm, gel tiền chất của thủy tinh không được giữ ở trạng thái nóng chảy ở nhiệt độ cao trong thời gian dài để thu được độ phân tán của SiO_2 vừa ý. Nền gốc oxit vô định hình còn bao gồm vật liệu gần như không chứa cacbonat và, như vậy, sẽ không tạo ra nhiều lượng CO_2 so với lượng CO_2 không đáng kể khi nóng chảy và do đó không tạo ra nhiều lượng bọt khí so với lượng bọt khí không đáng kể trong thủy tinh nóng chảy. Do đó, thủy tinh nóng chảy thu được từ gel tiền chất của thủy tinh không được lọc bằng cách loại bỏ lượng đáng kể bọt khí bị cuốn vào trong thời gian gia nhiệt kéo dài. Nền gốc oxit vô định hình đã được trộn đồng nhất về mặt hóa học và không chứa vật liệu tiền chất dạng tinh thể chứa oxit thành phần chính hoặc nhiều hơn lượng không đáng kể nguyên liệu chứa cacbonat, gel tiền chất của thủy tinh không được gia nhiệt đến nhiệt độ cao hoặc duy trì ở nhiệt độ cao trong khoảng thời gian dài như đối với nguyên liệu thủy tinh thông thường để thu được thủy tinh nóng chảy thích hợp để xử lý đầu ra tạo thành sản phẩm thủy tinh.

Như nêu trên, để đảm bảo, nguyên liệu thủy tinh với natri cacbonat silic dioxit thông thường thường được nóng chảy trong lò và duy trì ở 1400°C hoặc cao hơn trong ít nhất khoảng 24 giờ để thu được thủy tinh nóng chảy đã lọc hoặc đồng nhất thích hợp. Gel tiền chất của thủy tinh nêu trong sáng chế không đòi hỏi—mặc dù đương nhiên là không loại trừ—yêu cầu về chu trình nhiệt. Thực tế, gel có thể được gia nhiệt cao hơn

hiệt độ nóng chảy của nó trong thời gian ngắn bằng 30 phút và vẫn thu được thủy tinh nóng chảy mà được lọc, được đồng nhất, và sẵn sàng để xử lý thủy tinh tiếp (ví dụ, tạo hình thành đồ chứa thủy tinh trong máy cắt riêng lẻ). Chẳng hạn như, có khả năng gia nhiệt gel tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit đến khoảng 1450°C trong thời gian ngắn từ 30 phút đến 4 giờ để làm nóng chảy gel thành thủy tinh nóng chảy đến mức độ mong muốn. Theo cách khác, nếu nhiệt độ gia nhiệt thấp hơn được ưu tiên, thì gel tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit có thể được gia nhiệt đến khoảng 1200°C trong 16 giờ đến 24 giờ. Mỗi tùy chọn gia nhiệt này tạo ra sự tiết kiệm năng lượng đáng kể so với việc nóng chảy nguyên liệu thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit thông thường.

Gel tiền chất của thủy tinh có thể được tổng hợp hóa học. Bằng cách này, ba bước tạo ra thủy tinh thông thường có giới hạn tốc độ—sự phân tán của cát thạch anh, loại bỏ bọt khí, và đồng thể hóa/pha trộn các oxit thành phần chính—được thực hiện ở nhiệt độ thấp bằng các phản ứng hóa học, không phải quy trình chuẩn trong đó vật liệu thô dạng tinh thể (và tùy ý một số vụn thủy tinh) được trộn lẫn vật lý, làm nóng chảy, và duy trì ở trạng thái nóng chảy để tạo thuận lợi cho sự phân tán. Đặc biệt là, gel tiền chất của thủy tinh có thể được tổng hợp hóa học ở nhiệt độ dưới 300°C, là thấp hơn nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của cát thạch anh. Và, khi được tạo ra, gel tiền chất của thủy tinh có thể được làm nóng chảy thành thủy tinh nóng chảy, mà sau đó có thể được tạo thành sản phẩm thủy tinh như, ví dụ, đồ chứa thủy tinh hoặc kính phẳng hoặc bộ đồ ăn, v.v.. Việc làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh có thể đạt được nhanh hơn so với nguyên liệu thủy tinh thông thường bởi vì quá trình tổng hợp hóa học của gel được trộn đồng nhất về mặt hóa học được thực hiện nhờ các phản ứng hóa học bên ngoài lò nung thủy tinh hoặc thiết bị khác trước khi làm nóng chảy. Cuối cùng, quá trình tổng hợp hóa học trước khi làm nóng chảy gel ở nhiệt độ thấp có thể làm tiêu tốn ít năng lượng nung hơn và giảm về cơ sở hạ tầng và khung lò nung đặc trưng cho mỗi sản phẩm thủy tinh được tạo ra.

Gel tiền chất của thủy tinh có thể được tổng hợp hóa học, sẽ được mô tả tiếp và được chứng minh dưới đây trong nội dung về gel tiền chất của vôi natri cacbonat silic

dioxit, bằng cách kết tủa gel từ silicat kiềm hòa tan. Nói chung, dung dịch silicat chứa silicat kiềm hòa tan được điều chế đầu tiên. Một phương pháp để điều chế dung dịch silicat, ví dụ, là hòa tan thủy nhiệt cát thạch anh trong dung môi gốc kiềm ăn da chứa nước. Tỷ lệ của SiO_2 với oxit kiềm trong silicat kiềm có thể được điều chỉnh trong dung dịch nếu cần. Tiếp theo, silicat kiềm được kết tủa ra khỏi dung dịch với muối kiềm thổ để tạo ra chất kết tủa ướt mà, bằng cách thiết kế, có tỷ lệ các oxit thành phần chính giống như chế phẩm thủy tinh thành phẩm mong muốn. Và cuối cùng, dung môi có thể được loại bỏ khỏi chất kết tủa ướt thu được gel tiền chất của thủy tinh.

Gel tiền chất của thủy tinh có thể được sử dụng để tạo ra sản phẩm thủy tinh như được thể hiện trên FIG. 1 dưới dạng biểu đồ. Ở đây, phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh được minh họa, và được mô tả trong nội dung tương ứng, đặc biệt là trong phần sử dụng một loại gel tiền chất của thủy tinh—là, gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic dioxit (“SLS”). Phương pháp này được nhận biết bởi số tham chiếu 10 và bao gồm các bước sau: thu được gel tiền chất của thủy tinh SLS (bước 12); làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS thành thủy tinh nóng chảy (bước 14); và tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh (bước 16). Tốt hơn là, phương pháp này được sử dụng để tạo ra các đồ chứa thủy tinh như chai và lọ. Các loại đồ chứa này có thể bao gồm thân bằng thủy tinh mà định rõ phần phía trong để đựng một số thành phần. Phần phía trong thường hở ở miệng mà được đặt ở một đầu trục của thân thủy tinh. Miệng có thể được cấu tạo để nhận nút hoặc nắp. Ngoài đồ chứa, các loại sản phẩm thủy tinh khác có thể được tạo ra từ gel tiền chất của thủy tinh SLS. Trong khi phương pháp được thể hiện và mô tả dựa vào FIG. 1 được tập trung vào việc điều chế và sử dụng gel tiền chất của thủy tinh SLS, thì người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ biết và hiểu được cách thức để áp dụng các kiến thức sau cho các loại gel tiền chất của thủy tinh khác như gel dùng để sản xuất, ví dụ, thủy tinh borosilicat hoặc thủy tinh bít kín bằng chì.

Gel tiền chất của thủy tinh SLS bao gồm nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn mà chứa ít nhất silic dioxit (SiO_2), natri oxit (Na_2O), và canxi oxit (CaO) làm oxit thành phần chính, và nước cuốn vào về mặt hóa học ở dạng chất làm trương mở

rộng. Nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh SLS, ví dụ, tốt hơn là chứa 60%mol đến 85%mol silic dioxit, 8%mol đến 18%mol natri oxit, và 5%mol đến 15%mol canxi oxit. Nền gốc oxit vô định hình có thể còn tùy ý chứa đến khoảng 10%mol gồm nhôm oxit, magie oxit (MgO), và/hoặc kali oxit (K_2O) làm các oxit thành phần chính bổ sung, và vật liệu thứ cấp bất kỳ khác nêu trên bao gồm tác nhân tạo mạng lưới thủy tinh khác, chất nhuộm màu như sắt oxit (Fe_2O_3), các tác nhân khác (ví dụ, chất oxy hóa, chất khử, chất làm trong, v.v.), và các tạp chất thông thường trong công nghiệp thủy tinh. Hơn nữa, như đã mô tả ở trên, nước được cuốn vào về mặt hóa học trong nền gốc oxit vô định hình sao cho, khi gel được gia nhiệt ở tốc độ 5°C mỗi phút bắt đầu từ STP (áp suất 1 atm và 20°C), thì hơi nước tiếp tục bay hơi ở nhiệt độ trên 125°C và đến 400°C , và có thể còn giữ lại 0,5% khối lượng nước ở 400°C . Gel tiền chất của thủy tinh SLS xốp và toi, có tỷ trọng nhỏ hơn khoảng $2,0 \text{ g/cm}^3$ và diện tích bề mặt lớn hơn khoảng $20 \text{ m}^2/\text{g}$, như đã mô tả ở trên, và các thành phần mà tạo thành nền gốc oxit vô định hình đã được trộn đồng nhất về mặt hóa học trước khi được nóng chảy theo bước 14.

Gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể thu được trong bước 12 theo nhiều cách. Theo một phương án, như được mô tả trên FIG. 1 ở đây, gel tiền chất của thủy tinh SLS thu được bằng cách (1) tạo ra dung dịch silicat bao gồm natri silicat hòa tan (bước 12a); (2) bổ sung muối canxi hòa tan vào dung dịch silicat để tạo ra chất kết tủa ướt mà có cùng tỷ lệ các oxit thành phần chính như nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh SLS (bước 12b); và (3) thu được gel tiền chất của thủy tinh SLS từ chất kết tủa ướt (bước 12c). Quy trình cụ thể thực hiện các bước 12a–12c sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây. Tuy nhiên, cần hiểu rằng gel tiền chất của thủy tinh SLS cũng có thể thu được thông qua các phương pháp khác không được mô tả rõ ràng, nhưng đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này, bao gồm các cách thay thế để tạo ra dung dịch silicat trong bước 12a như bằng cách mua dung dịch silicat hoặc điều chế dung dịch về mặt hóa học bằng cách làm nóng chảy hỗn hợp chứa cát thạch anh và natri cacbonat khan và sau đó hòa tan sản phẩm thu được trong nước.

Dung dịch silicat có thể được tạo ra theo bước 12a bằng cách hòa tan thủy nhiệt cát thạch anh trong dung môi gốc natri ăn da chứa nước. Dung môi gốc natri ăn da chứa nước có thể là gốc natri mạnh, như natri hydroxit (NaOH), mà tốt hơn là được cô đặc đến nhiều hơn 10% khối lượng (của gốc natri) sao cho tạo ra sự phân tán của cát thạch anh. Một ví dụ về gốc bazơ mạnh thích hợp là 18% khối lượng NaOH. Sự phân tán thủy nhiệt của cát thạch anh có thể được thực hiện trong thùng chứa chịu áp suất ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển. Tại đó, cát thạch anh có thể được hòa tan trong dung môi gốc natri ăn da chứa nước ở nhiệt độ nằm trong khoảng 25°C đến 300°C bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó, tốt hơn là nằm trong khoảng 200°C đến 300°C, và áp suất khoảng từ 10 atmôtphe (atm) đến khoảng 100 atm bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó, tốt hơn là khoảng 30 atm đến khoảng 50 atm, trong thời gian khoảng 3 giờ đến khoảng 24 giờ bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó. Dung dịch silicat tạo thành trong điều kiện thủy nhiệt này chứa natri silicat pha rắn hòa tan. Natri silicat hòa tan tạo thành có công thức hóa học chung $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ với x nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,75 bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó.

Tỷ lệ của Na_2O với SiO_2 trong natri silicat hòa tan có thể được điều chỉnh để đảm bảo nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh SLS có phần trăm mol thích hợp của silic dioxit, natri oxit, và canxi oxit. Cụ thể là, tỷ lệ phần trăm mol của oxit thành phần chính nêu trên có thể được đáp ứng nếu nền gốc oxit vô định hình có tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ xấp xỉ 1:1:6 với dao động trong khoảng từ 0,8:0,8:6 đến 1,4:1,3:6 được chấp nhận cho đồ chứa thủy tinh thông thường. Tuy nhiên, natri silicat hòa tan trong dung dịch silicat thường bao gồm 2-3 mol Na_2O đối với mỗi 6 mol SiO_2 . Để điều chỉnh tỷ lệ mol của Na_2O so với SiO_2 , nếu cần, có thể áp dụng kỹ thuật nhiều bước. Thứ nhất, tỷ lệ mol của Na_2O so với SiO_2 trong natri silicat hòa tan có thể giảm đi nhờ axit. Axit nitric (HNO_3), ví dụ, có thể được thêm vào dung dịch silicat với lượng để trung hòa một số Na_2O để tạo ra tỷ lệ mol của Na_2O so với SiO_2 trong natri silicat hòa tan giảm xuống xấp xỉ 2:6. Axit nitric trung hòa natri silicat thành axit silixic (SiH_4O_4) và natri nitrat (NaNO_3). Việc giảm tiếp tỷ lệ mol của Na_2O so với

SiO_2 —giảm xuống xấp xỉ 1:6—đạt được ở bước 12(b) khi natri được thay thế bằng canxi, như được giải thích chi tiết hơn dưới đây.

Các oxit thành phần chính và vật liệu thứ cấp khác mà có thể được mong muốn trong nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể được bổ sung vào dung dịch silicat trong bước 12a dưới dạng chất rắn hoặc chúng có thể được hòa tan trong nước trước khi bổ sung chúng vào dung dịch. Một số vật liệu khác mà có thể được bổ sung vào dung dịch silicat bao gồm nhôm oxit, magie oxit, kali oxit, sắt oxit, titan oxit, ziriconi oxit, bari oxit, stronti oxit (SrO), lưu huỳnh trioxit (SO_3), và các oxit của selen, coban, crom, mangan, và chì. Cụ thể, nhôm oxit làm tăng độ bền hóa học của thủy tinh với natri cacbonat silic đioxit và làm giảm xu hướng hóa mờ trong thủy tinh nóng chảy, có thể được đưa vào bằng cách bổ sung khoáng chất chứa nhôm oxit vào dung môi gốc natri ăn da chứa nước cùng với cát thạch anh trong điều kiện thủy nhiệt. Bổ sung khoáng chất chứa nhôm oxit ở thời điểm này tạo ra nhôm oxit được kết hợp về mặt hóa học thành natri silicat hòa tan trong sự phân tán thủy nhiệt cát thạch anh. Một số ví dụ về khoáng chất chứa nhôm oxit mà có thể được sử dụng ở đây là nephelin xenit, aplit, và xỉ calumit. Nhôm oxit cũng có thể được đưa vào dung dịch silicat ở dạng natri aluminat hòa tan.

Danh mục vật liệu thứ cấp mà có thể được đưa vào dung dịch silicat trong bước 12a là bao quát hơn danh mục vừa được nêu. Chất nhuộm màu và chất tẩy màu có thể được thêm vào như một hoặc nhiều sắt oxit (ví dụ, FeO và/hoặc Fe_2O_3), crom oxit (ví dụ, CrO hoặc Cr_2O_3), coban oxit (ví dụ, CoO hoặc Co_2O_3), niken, đồng, selen, mangan dioxit, xeri oxit, titan, và hỗn hợp chứa lưu huỳnh, sắt, và cacbon. Loại vật liệu thứ cấp khác mà có thể được thêm vào dung dịch silicat là chất làm trong như, ví dụ, hỗn hợp gồm natri sulfat (Na_2SO_4), cacbon, asen oxit, và antimon oxit. Hơn nữa, các chất oxy hóa hoặc chất khử có thể được thêm vào dung dịch silicat để làm thay đổi, nếu cần, số oxy hóa khử của thủy tinh nóng chảy thu được từ gel tiền chất của thủy tinh SLS. Ví dụ về các chất oxy hóa và chất khử thông thường bao gồm canxi sulfat (CaSO_4), natri nitrat (NaNO_3), kali nitrat (KNO_3), sắt pyrit (FeS_2), và graphit.

Sau khi dung dịch silicat được điều chế theo bước 12a, muối canxi hòa tan có thể được thêm vào dung dịch silicat trong bước 12b để tạo ra chất kết tủa ướt mà có cùng tỷ lệ các oxit thành phần chính (ví dụ, silic dioxit, natri, và canxi) mong muốn trong nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh SLS. Bước này bao gồm việc thêm muối canxi hòa tan vào dung dịch silicat với lượng tạo ra tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ trong chất kết tủa ướt đến xấp xỉ 1:1:6, là tỷ lệ mol mong muốn của nền gốc oxit vô định hình và, nói cách khác, thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit tạo ra từ gel tiền chất của thủy tinh SLS. Muối canxi hòa tan có thể bao gồm, ví dụ, canxi nitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), canxi clorua (CaCl_2), canxi hydroxit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hoặc muối canxi hòa tan khác bất kỳ hoặc hỗn hợp các muối hòa tan mà tạo ra nguồn ion canxi. Khi thêm vào dung dịch silicat, các ion canxi được tạo ra bởi muối canxi hòa tan thế chỗ natri trong natri silicat hòa tan, do đó, việc đưa canxi oxit vào silicat tạo ra natri silicat mới biến đổi kết tủa ra khỏi dung dịch dưới dạng chất kết tủa ướt. Và vì mỗi 1 mol ion canxi (mà tạo ra mol CaO tương ứng) thế chỗ 1 mol Na_2O trong natri silicat hòa tan, nên lượng muối canxi hòa tan cần được bổ sung vào dung dịch silicat để tạo ra chất kết tủa ướt với tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ là 1:1:6 có thể dễ dàng được tính toán dựa trên tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ trong dung dịch silicat từ bước 12a.

Việc thay thế Na_2O bằng CaO, và sự kết tủa của chất kết tủa ướt, tốt hơn là được thực hiện với dung dịch silicat ở dạng cô đặc nếu có thể. Thực tế, đã phát hiện ra rằng vì natri silicat hòa tan trở nên loãng hơn trong dung dịch silicat, nên lượng Na_2O trong chất kết tủa ướt giảm đi khi lượng SiO_2 và CaO không chịu tác động giống nhau. Kết quả là, việc này có thể làm tăng phần trăm mol tương ứng của SiO_2 và CaO trong chất kết tủa ướt, có khả năng vượt quá những gì được chấp nhận, do hao hụt riêng Na_2O . Do đó, khả năng sự hao hụt Na_2O không định trước trong bước 12b có thể được ngăn chặn bằng cách thực hiện bước 12 với dung dịch silicat cô đặc. Dung dịch silicat cô đặc thích hợp có thể bao gồm ít nhất 5% khối lượng natri silicat ở cuối bước 12a và, tốt hơn nữa là, nằm trong khoảng 25% khối lượng đến 40% khối lượng natri silicat ở cuối bước 12a.

Hiện tượng hao hụt riêng Na_2O do chất kết tủa ước dựa trên nồng độ dung dịch silicat được giải thích trong thử nghiệm đơn giản. Đặc biệt là, bốn mẫu natri silicat loại STAR riêng rẽ với lượng 281 gam được pha loãng với 0L, 1L, 2L, và 3L nước. Sau đó, mỗi dung dịch natri silicat được kết tủa với 34,5 gam canxi nitrat hòa tan trong 500 ml nước. Gel tiền chất của thủy tinh SLS thu được từ mỗi ví dụ, được làm nóng chảy và tạo thành thủy tinh, được đánh bóng, và sau đó được phân tích bằng huỳnh quang tia x để xác định chế phẩm thủy tinh về mặt hóa học của nó. Giả sử hiệu suất trao đổi ion giữa Na và Ca là 100%, thành phần định mức của bốn mẫu thủy tinh được báo cáo ở dạng %mol các phân đoạn chứa tổng các oxit thành phần chính cần phải là khoảng 72,2%mol SiO_2 , 15,8%mol Na_2O , và 12,0%mol CaO . Nhưng, như được thể hiện trong bảng 2 dưới đây, phần trăm mol Na_2O của thủy tinh (và nhờ đó nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh SLS tạo thành thủy tinh) giảm đi khi natri silicat hòa tan trở nên loãng hơn trước khi kết tủa với canxi nitrat, trong khi mẫu không tan giữ lại gần như tất cả Na_2O .

Bảng 2: Ảnh hưởng của sự pha loãng đến thành phần natri oxit

		Thành phần (mol%) ở dạng phân đoạn chứa tổng các oxit tạo thành thủy tinh sơ cấp		
		SiO_2	Na_2O	CaO
	Định mức	72,1	15,9	12,0
Độ pha loãng của natri silicat (L)	0	70,4	15,7	12,5
	1	72,0	14,1	12,3
	2	72,3	10,3	15,6
	3	72,8	8,9	16,5

Gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể được tạo ra từ chất kết tủa ước trong bước 12c bằng cách loại bỏ dung môi lỏng. Việc loại bỏ dung môi lỏng có thể thu được bằng một số kỹ thuật tách bất kỳ. Phương pháp ly tâm, phương pháp thẩm thấu màng, phương pháp lọc ép, phương pháp ép kiểu vít, phương pháp tách bằng hóa học, và/hoặc

phức hợp cơ học (nghĩa là, nén chặt) là các ví dụ nổi bật về các phương pháp tách dung môi lỏng từ chất kết tủa ướt. Chất rắn còn lại—mà được điều chế về mặt hóa học theo các bước 12a và 12b để có cấu trúc hóa học của thủy tinh mong muốn của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit—có thể được làm khô sau đó. Quá trình làm khô có thể được thực hiện trong lò đối lưu ở nhiệt độ vừa phải khoảng 100°C đến khoảng 500°C, ví dụ, hoặc có thể được thực hiện theo cách thích hợp khác bất kỳ ở điều kiện đủ để chiết dung môi còn lại ra khỏi chất rắn đã thu hồi. Việc rửa chất rắn đã thu hồi được giữ quá trình loại bỏ dung môi và làm khô có thể tùy ý được thực hiện để rửa trôi các chất phản ứng bất kỳ và/hoặc sản phẩm phụ của quá trình phản ứng. Khi dung môi lỏng được loại bỏ một cách thích hợp, thì gel tiền chất của thủy tinh SLS vẫn còn lại, và tại thời điểm này gel sẵn sàng được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất các sản phẩm thủy tinh theo các bước 14 và 16.

Gel tiền chất của thủy tinh SLS được nóng chảy thành thủy tinh nóng chảy trong bước 14. Quá trình nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể được thực hiện tương đối nhanh so với nguyên liệu thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit thông thường bởi vì nền gốc oxit vô định hình của gel không chứa lượng lớn vật liệu tinh thể (ví dụ, cát thạch anh) hoặc vật liệu chứa cacbonat, và đã được đồng nhất về mặt hóa học thành chế phẩm thủy tinh mong muốn trước khi nóng chảy. Theo một phương án, để làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS thành thủy tinh nóng chảy mà thích hợp cho các công đoạn tạo thành thủy tinh sau đó, gel chỉ cần được gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 1450°C hoặc cao hơn trong thời gian khoảng 30 phút đến khoảng 4 giờ bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó. Thời gian gia nhiệt là khoảng một phần sáu (1/6) thời gian cần để làm nóng chảy nguyên liệu thủy tinh thông thường theo đúng ý hoặc ít hơn thế. Có thể tiến hành thời gian gia nhiệt lâu hơn, nếu muốn, nhưng thường là không yêu cầu. Ví dụ về thời gian gia nhiệt lâu hơn, gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể được gia nhiệt đến 1200°C trong khoảng 16 giờ đến khoảng 24 giờ, mà vẫn tạo ra sản phẩm nóng chảy đồng nhất, không chứa bọt khí lại còn tiêu thụ ít năng lượng hơn việc làm nóng chảy nguyên liệu thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit thông thường.

Gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể được nóng chảy trong lò nung thủy tinh. Ví dụ, lò nung thủy tinh có thể là thùng ốp gạch chịu nhiệt mà được cấu tạo với nguồn khí cháy và nguồn bức xạ nhiệt để gia nhiệt bên trong thùng. Khi sử dụng, gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể được đưa vào lò nung và trên đỉnh của bể thủy tinh ở phía dốc. Nguồn nhiệt gia nhiệt gel tiền chất của thủy tinh SLS từ đỉnh và/hoặc đáy và bể thủy tinh gia nhiệt gel động từ đáy. Cuối cùng, gel tiền chất của thủy tinh SLS nóng chảy và đồng hóa khi thủy tinh nóng chảy vào bể thủy tinh. Việc này diễn ra khá nhanh đối với gel tiền chất của thủy tinh SLS, khi so sánh với nguyên liệu thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit thông thường, bởi vì sự phân tán cát thạch anh, loại bỏ bọt khí, và đồng thể hóa thủy tinh nóng chảy thu được từ gel tiền chất của thủy tinh SLS đã được thực hiện bằng các phản ứng hóa học ở nhiệt độ thấp. Như, thủy tinh nóng chảy thu được từ gel tiền chất của thủy tinh SLS không nằm trong lò nung ở trạng thái nóng chảy trong thời gian rất dài bởi vì nó đã sẵn sàng cho việc tạo hình tiếp theo thành sản phẩm thủy tinh, như được chỉ ra bởi thời gian và nhiệt độ chu trình nhiệt nêu trên. Do đó, lò nung để làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể được thiết kế nhỏ hơn nhiều so với lò nung làm nóng chảy thủy tinh truyền thống.

Tạo hình thủy tinh nóng chảy thu được từ thủy tinh tiền chất của thủy tinh SLS thành sản phẩm thủy tinh ở bước 16 có thể được thực hiện bằng quy trình tạo hình thủy tinh thích hợp bất kỳ. Để tạo thành đồ chứa thủy tinh, chẳng hạn như, thủy tinh nóng chảy có thể được điều hòa nhiệt (bước 16a), được đưa vào máy cắt (bước 16b), và sau đó tạo hình thành đồ chứa thủy tinh (bước 16c) có kích thước và hình dạng mong muốn. Tốt hơn là, thủy tinh nóng chảy được điều hòa nhiệt trong buồng đốt trước, được cấu tạo để nhận thủy tinh nóng chảy từ lò nung thủy tinh. Buồng đốt trước có thể bao gồm các ống gia nhiệt mà làm giảm nhiệt độ của thủy tinh nóng chảy xuống đến khoảng từ 1050°C đến 1200°C, bao gồm tất cả các khoảng và khoảng phụ nằm trong đó, sao cho thủy tinh nóng chảy đạt được profin nhiệt mong muốn và độ nhót để tạo thành sau đó. Ở cuối buồng đốt trước, lưỡi cắt có thể cắt chính xác phần thủy tinh nóng chảy, đã biết đến ở dạng khối thủy tinh, kết quả là có thể được phân phối bằng hệ thống phân phối khối này vào khuôn phôi của máy cắt. Máy cắt, mà tốt hơn là máy cắt riêng lẻ (individual section - IS), sau đó định hình khối này thành đồ chứa thủy tinh bằng

phương pháp thổi thủy tinh, phương pháp nhấn và thổi, hoặc một số phương pháp khác.

Gel tiền chất của thủy tinh SLS có xu hướng tạo ra thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit với độ trong tốt và màu ở dạng đối lập với màu xanh dương/xanh lá mà thường được tìm thấy trong thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit thu được từ nguyên liệu thủy tinh thông thường. Màu xanh dương/xanh lá, là tượng trưng cho tạp chất sắt, gây ra bởi trạng thái khử của sắt (sắt (II), Fe^{2+}), có đỉnh hấp thụ rộng từ 600 nm đến 1500 nm. Oxy hóa sắt (II) thành sắt (III) (Fe^{3+}) để khử màu xanh dương/xanh lá quan sát thấy của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit vì sắt (III) có màu nhạt hơn nhiều so với sắt (II). Quá trình oxy hóa thành phần sắt từ sắt (II) sang sắt (III) xảy ra khi làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS trong bước 14, nhờ đó tạo ra thủy tinh trong hơn. Không như lý thuyết, hiện nay đã cho rằng gel tiền chất của thủy tinh SLS giữ lại một số sản phẩm phụ natri hòa tan mà được tạo ra khi Na_2O được thay thế bởi CaO ở bước 12b. Sản phẩm phụ natri, được hiểu là natri nitrat (NaNO_3), là chất oxy hóa đã biết bởi vì, khi gia nhiệt, nitrat phân hủy tạo ra oxy (O_2), nitric oxit (NO), và nitơ dioxit (NO_2). Khí oxy bay ra từ gel tiền chất của thủy tinh SLS trong khoảng nhiệt độ từ 450°C đến 1500°C khi gel được gia nhiệt.

FIG. 3 là hữu dụng trong việc xác định chiều hướng của gel tiền chất của thủy tinh SLS để tạo ra thủy tinh rất trong không có màu xanh dương/xanh lá. Ở đây, profin độ trong của ba mẫu thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit được mô tả: hai mẫu thương phẩm được tạo thành từ vật liệu thô nguyên chất dạng tinh thể và một mẫu được tạo thành từ gel tiền chất của thủy tinh SLS. Hàm lượng sắt được thể hiện dưới dạng % khối lượng Fe_2O_3 (không phải là đo theo tỷ lệ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) của hai mẫu được tạo thành từ vật liệu thô dạng tinh thể (mẫu A và mẫu B) và mẫu được tạo thành từ gel tiền chất của thủy tinh SLS (mẫu C) được đo bằng huỳnh quang tia x và được nêu trong bảng 3 dưới đây.

Bảng 3: Hàm lượng sắt của các mẫu được thể hiện ở dạng % khối lượng Fe_2O_3

Mẫu	Nguồn thủy tinh	% khối lượng
-----	-----------------	--------------

		Fe ₂ O ₃
A	Vật liệu thô dạng tinh thể thông thường	0,016
B	Vật liệu thô dạng tinh thể thông thường	0,041
C	Gel tiền chất SLS	0,042

Như được thể hiện trong bảng nêu trên và đồ thị trên FIG. 3, thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit thu được từ gel tiền chất của thủy tinh SLS, có 0,042% khối lượng sắt ở dạng Fe₂O₃, là hơi giống thủy tinh rất trong thu được từ vật liệu thô dạng tinh thể thông thường có 0,016% khối lượng sắt ở dạng Fe₂O₃ có phổ nằm trong khoảng 600–1200 nm. Hơn nữa, sự ức chế hấp thụ Fe²⁺ ở thủy tinh thu được từ gel tiền chất của thủy tinh SLS (mẫu C) được hiểu là gây ra bởi natri nitrat còn lại mà bị giữ trong các lỗ xốp của nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh SLS hoặc liên kết hóa học với nền gốc oxit vô định hình, mặc dù có thể tiến hành lặp lại các bước tách, rửa, và làm khô trong bước 12c.

Sau đó, đồ chứa thủy tinh có thể được đưa vào sản xuất và/hoặc xử lý tiếp sau khi được tạo ra trong máy cắt. Đặc biệt là, khi đồ chứa thủy tinh nhô lên khỏi máy cắt, thì có thể được làm mát để bảo quản hình dạng của đồ chứa, sau đó gia nhiệt lại trong một hoặc nhiều lò ủ. Đồ chứa thủy tinh có thể được gia nhiệt lại (hoặc được ủ) trong (các) lò ủ, thường ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 550°C đến 600°C trong khoảng 30 phút đến khoảng 90 phút, để loại bỏ các điểm ép căng trong đồ chứa. Sau đó, đồ chứa thủy tinh có thể được làm mát từ từ. Bất kỳ trong số các lớp phủ đầu nóng, đầu lạnh, lớp phủ chống phản xạ, chống làm xước, và/hoặc lớp phủ làm bền kính có thể được áp dụng cho bề mặt ngoài của đồ chứa thủy tinh trước khi đồ chứa được kiểm tra và đóng gói.

Phân thảo luận trên đây liên quan đến gel tiền chất của thủy tinh, mặc dù phân thảo luận này đặc biệt đề cập đến quy trình điều chế và sử dụng gel tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit, tuy nhiên có thể thích hợp để điều chế và sử dụng gel tiền chất của thủy tinh trong các ngữ cảnh khác, đáng chú ý nhất là quy trình điều chế và sử dụng gel tiền chất của thủy tinh để tạo ra thủy tinh borosilicat hoặc thủy tinh

bít kín bằng chì. Đối với mỗi loại trong số thủy tinh borosilicat và thủy tinh bít kín bằng chì, quá trình tổng hợp hóa học của gel tiền chất của thủy tinh (bước 12) về cơ bản là giống nhau, chỉ có khác biệt đáng kể là cách mà chế phẩm silicat kiềm hòa tan được thao tác trong dung dịch và trong khi kết tủa. Ví dụ, để tạo ra thủy tinh borosilicat, axit boric có thể được thêm vào dung dịch silicat để axit hóa dung dịch dưới mức tan của silicat (dưới độ pH khoảng 9,5–10) sao cho chất kết tủa ướt, và nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh, sẽ đưa vào B_2O_3 . Một ví dụ khác, để tạo ra thủy tinh bít kín bằng chì, muối chì hòa tan, như chì nitrat, có thể được thêm vào dung dịch silicat (thay cho muối canxi hòa tan) để kết hợp PbO vào chất kết tủa ướt và, do đó, nền gốc oxit vô định hình của gel tiền chất của thủy tinh.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Phần ví dụ thực hiện sáng chế sau giải thích các phương án cụ thể về gel tiền chất của thủy tinh, cụ thể là gel tiền chất SLS và các phương pháp sản xuất chúng, theo sáng chế.

Ví dụ 1

Ví dụ này mô tả một phương pháp để thu được xấp xỉ 100 gam gel tiền chất của thủy tinh SLS. Để bắt đầu, dung dịch silicat được mua của hãng PQ Corporation (Trụ sở chính của công ty ở Malvern, Pennsylvania). Dung dịch silicat chứa $Na_2O \cdot xSiO_2$, với x là 2,58, ở dạng pha rắn hòa tan, là 37,1% khối lượng trong dung dịch. 281 gam dung dịch silicat được sử dụng mà không cần pha loãng tiếp. Sau đó, 5,75 gam axit nitric 15,5M được thêm vào xấp xỉ 200 ml nước đã khử ion, và sau đó toàn bộ các thành phần được đưa vào dung dịch silicat kèm khuấy mạnh. Axit nitric được thêm vào để trung hòa một số hàm lượng natri oxit của natri silicat hòa tan. Sau đó, 20,6 gam đá vôi (canxi cacbonat) được hòa tan trong xấp xỉ 500 ml nước đã khử ion với lượng tỷ lệ 15,5M axit nitric (~ 37,2 gam) để chuyển hóa đá vôi thành canxi nitrat hòa tan. Cacbon dioxit được thoát ra ở thời điểm này. Sau đó, dung dịch canxi nitrat được bổ sung vào dung dịch silicat kèm khuấy mạnh ở nhiệt độ trong phòng. Chất kết tủa ẩm màu trắng được tạo thành ngay lập tức.

Dung dịch silicat với chất kết tủa được đặt trong ống nhựa và được ly tâm trong xấp xỉ 5 phút để lắng chất kết tủa ướt. Sau đó, dịch nổi được gạn ra và được thay thế bằng nước đã khử ion để rửa chất kết tủa ướt. Các quy trình ly tâm và rửa được lặp lại nhiều hơn hai lần và, sau bước gạn cuối cùng, không bổ sung thêm nước đã khử ion vào ống nghiệm. Tại thời điểm này, chất kết tủa ướt được rải trên đĩa và được làm khô trong lò đối lưu ở 120°C qua đêm. Sau khi làm khô, thu được gel tiền chất của thủy tinh SLS ở dạng các khúc màu trắng, giòn, trắng như phấn mà có cấu trúc hóa học đồng nhất về mặt hóa học. Sau đó, gel tiền chất của thủy tinh SLS được làm nóng chảy trong chén nung bạch kim ở 1450°C. Gel tiền chất của thủy tinh SLS được làm nóng chảy hoàn toàn và không chứa bọt khí sau 30 phút. Tiến hành làm nóng chảy tiếp gel tiền chất của thủy tinh SLS tạo thành theo cách tương tự ở các nhiệt độ thấp hơn—đặc biệt là, 1200°C và 1350°C—và được phát hiện là nóng chảy hoàn toàn và không chứa bọt khí sau 16 giờ trong mỗi trường hợp.

Phần trăm mol đích của một số vật liệu nhất định trong thủy tinh nóng chảy được sản xuất bởi gel tiền chất của thủy tinh SLS theo ví dụ này được báo cáo trong bảng 4 dưới đây ở dạng “Tham chiếu 1”. Như có thể thấy, phần trăm mol đích của SiO_2 , Na_2O , và CaO lần lượt là 74,0, 13,6, và 12,4. Trong thực tế, gel tiền chất của thủy tinh SLS sản xuất thủy tinh nóng chảy có phần trăm khối lượng của SiO_2 , Na_2O , và CaO gần sát với phần trăm khối lượng đích của các oxit thành phần chính. Gel tiền chất của thủy tinh SLS có thể thực hiện lặp lại các chế phẩm chứa oxit thành phần chính với sự biến thiên nhỏ hơn 1%mol trong Na_2O (nghĩa là, Na_2O đích $\pm 1,0\%$ mol).

Ví dụ 2

Trong ví dụ này, dung dịch silicat được tạo ra từ cát thạch anh thay vì được mua như ở ví dụ 1. Để bắt đầu, 374 gam cát thạch anh được thêm vào dung môi NaOH 5,7M. Hỗn hợp này được đặt trong bình phản ứng chung có khuấy và được phản ứng trong 12 giờ ở 250°C. Hơn 99,9%mol cát thạch anh được hòa tan. Dung dịch silicat thu được chứa natri silicat hòa tan có công thức hóa học $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ với x là khoảng 2,6. Cuối cùng, gel tiền chất của thủy tinh SLS được tạo ra bằng cách sử dụng dung dịch silicat theo cùng cách như nêu trong ví dụ 1. Nó cũng được nóng chảy theo cùng cách

với cùng kết quả. Phần trăm mol của một số vật liệu nhất định trong thủy tinh nóng chảy được sản xuất bởi gel tiền chất của thủy tinh SLS của ví dụ này được báo cáo trong bảng 4 dưới đây.

Ví dụ 3

Trong ví dụ này, nhôm oxit được đưa vào dung dịch silicat và, cuối cùng là, gel tiền chất của thủy tinh SLS. Ở đây, khi tạo ra dung dịch silicat, 853 gam nước, 218 gam NaOH, 321 gam cát thạch anh, và 29 gam nephelin xienit được trộn lẫn trong bình phản ứng chung có khuấy. Hỗn hợp được phản ứng trong 10 giờ ở 250°C và được điều chế với tỷ lệ mol đích của Na_2O với SiO_2 là 1:2. Sau khi xử lý thủy nhiệt, lọc dung dịch silicat thu được qua giấy #40 Whatman. Đã phát hiện ra rằng 6,3% khối lượng chất rắn ban đầu không hòa tan. Và vì nephelin xienit giải thích cho 8,3% khối lượng chất rắn ban đầu, nên được cho rằng ít nhất một số nephelin xienit hòa tan vào dung dịch silicat. Sau đó, dung dịch silicat đã lọc được sử dụng để tạo ra gel tiền chất của thủy tinh SLS như nêu trong ví dụ 1 với việc điều chỉnh nhiều axit nitric để làm cân bằng tỷ lệ mol lớn hơn của Na_2O với SiO_2 trong natri silicat hòa tan. Thủy tinh nóng chảy được sản xuất bởi gel tiền chất của thủy tinh SLS theo ví dụ này được phát hiện là chứa khoảng 0,5% Al_2O_3 . Phần trăm mol của Al_2O_3 và các vật liệu khác trong thủy tinh nóng chảy được báo cáo trong bảng 4 dưới đây.

Ví dụ 4

Ví dụ này mô tả cách khác nữa để đưa nhôm oxit vào dung dịch silicat và, cuối cùng là, gel tiền chất của thủy tinh SLS. Ở đây, gel tiền chất của thủy tinh SLS được sản xuất theo cùng cách như nêu trong ví dụ 1, loại trừ nhôm hydroxit được phân tán trong axit nitric được sử dụng để trung hòa một số Na_2O . Nhôm hydroxit không hòa tan hoàn toàn trong dung dịch silicat. Sau khi gel tiền chất của thủy tinh SLS được tạo thành bằng cách sử dụng dung dịch silicat, và khi được gia nhiệt, nhôm hydroxit còn lại được chuyển hóa thành oxit nhôm với sự giải phóng nước. Và chỉ sau 15 phút làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS ở nhiệt độ 1450°C, không quan sát thấy cục oxit nhôm trong quá trình nóng chảy thủy tinh, ngay cả khi oxit nhôm là vật liệu chịu

nhệt. Thủy tinh nóng chảy được sản xuất bởi gel tiền chất của thủy tinh SLS của ví dụ này được phát hiện là chứa khoảng 1,0%mol Al_2O_3 như được báo cáo trong bảng 4 dưới đây cùng với phần trăm mol của các vật liệu khác trong thủy tinh nóng chảy.

Ví dụ 5

Gel tiền chất của thủy tinh SLS được điều chế ở đây như được mô tả trong ví dụ 1 với một vài thay đổi. Thứ nhất, đưa nhôm oxit vào dung dịch silicat và gel tiền chất của thủy tinh SLS, lượng natri aluminat cần để tạo ra 1,0%mol Al_2O_3 trong natri silicat hòa tan được hòa tan trong nước và được trộn với dung dịch silicat đã nêu trong ví dụ 1. Thứ hai, hỗn hợp pha trộn canxi nitrat và magie nitrat được sử dụng để kết tủa natri silicat hòa tan thành chất kết tủa ướt với mục đích bổ sung lượng nhỏ MgO cùng với CaO . Lượng Al_2O_3 và MgO được bổ sung vào thủy tinh nóng chảy được sản xuất bởi gel tiền chất của thủy tinh SLS trong ví dụ này được báo cáo trong bảng 4 dưới đây ở dạng “Tham chiếu 2”. Thủy tinh nóng chảy được sản xuất bằng cách làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS được phát hiện là chứa khoảng 0,9%mol Al_2O_3 và 2,7%mol MgO , đã được báo cáo trong bảng 4 dưới đây cùng với phần trăm mol của các vật liệu khác trong thủy tinh nóng chảy.

Ví dụ 6

Gel tiền chất của thủy tinh SLS trong ví dụ này được điều chế như được mô tả trong ví dụ 1 loại trừ coban oxit (CoO) và crom(III) oxit (Cr_2O_3) được bổ sung vào dung dịch silicat trước khi kết tủa với canxi nitrat. Các oxit này không hòa tan, nhưng thay vào đó được phân tán trong dung dịch silicat kèm khuấy trộn mạnh trước khi kết tủa. Coban oxit và crom(III) oxit được bổ sung vào dung dịch silicat với các lượng cần để thu được 25 phần triệu (parts per million: ppm) và 1 ppm, tương ứng, trong chất kết tủa ướt. Gel tiền chất của thủy tinh SLS mà được tạo thành bằng cách sử dụng dung dịch silicat giống như gel tiền chất của thủy tinh SLS của ví dụ 1. Tuy nhiên, sau khi gia nhiệt gel tiền chất của thủy tinh SLS của ví dụ này trong thời gian 5 phút ở nhiệt độ 1450°C , thu được thủy tinh nóng chảy màu xanh sẫm và đồng nhất về mặt hóa học mà

không có bất kỳ cục hay vệt có màu nào. Hơn nữa, sau khi tiếp tục gia nhiệt ở nhiệt độ 1450°C trong 1 giờ, thủy tinh nóng chảy không có bọt khí.

Ví dụ 7

Gel tiền chất của thủy tinh SLS trong ví dụ này được điều chế như được mô tả trong ví dụ 1 loại trừ Fe_2O_3 , cacbon, và anion sulfat được bổ sung vào gel tiền chất của thủy tinh SLS. Fe_2O_3 và cacbon được bổ sung vào dưới dạng hợp chất không tan trước khi kết tủa natri silicat hòa tan. Các anion sulfat được bổ sung vào chất kết tủa ướt ở dạng axit sulfuric sau bước rửa cuối cùng và trước khi làm khô. Tiến hành bổ sung anion sulfat (qua axit sulfuric) tại thời điểm này vì natri sulfat dễ dàng được rửa trôi trong các bước rửa. Gel tiền chất của thủy tinh SLS thu được trong ví dụ này, khi nóng chảy, tạo ra thủy tinh nóng chảy có màu xanh nước biển, mà có phần không bình thường vì các hợp chất bổ sung dùng ở đây thường tạo ra màu hổ phách/nâu. Màu xanh nước biển quan sát thấy ở đây cho biết phức sắt/lưu huỳnh trải qua nhiều môi trường oxy hóa hơn so với những gì thường được tìm thấy trong thủy tinh nóng chảy thông thường có nguồn gốc từ các vật liệu tinh thể dạng thô. Điều này phù hợp với số liệu độ truyền sáng để làm trong thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit được thể hiện trên FIG. 3 và môi trường oxy hóa xuất hiện do sản phẩm phụ natri nitrat dư còn lại trong gel tiền chất của thủy tinh SLS.

Ví dụ 8

Trong ví dụ này, gel tiền chất của thủy tinh SLS được điều chế như được mô tả trong ví dụ 7 loại trừ lượng cacbon bổ sung là tăng lên. Bởi vì cacbon là chất khử, nên việc tăng lượng cacbon bổ sung nhằm mục đích khắc phục môi trường oxy hóa hiển nhiên được cho là do sản phẩm phụ natri nitrat còn lại trong gel tiền chất của thủy tinh SLS. Thủy tinh nóng chảy mà thu được từ việc làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh SLS theo ví dụ này có màu nâu.

Bảng 4: Chế phẩm thủy tinh nóng chảy được đo bằng huỳnh quang tia X

	Chế phẩm thủy tinh tính theo %mol				
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Ví dụ 1	72,5	13,8	12,4	1,2	0,1
Ví dụ 2	72,1	13,3	13,0	1,5	0,1
Ví dụ 3	72,3	12,3	13,4	1,5	0,5
Ví dụ 4	71,7	14,0	11,9	1,4	1,0
Ví dụ 5	71,2	12,8	12,4	2,7	0,9
Tham chiếu 1	74,0	13,6	12,4	0	0
Tham chiếu 2	72,2	13,0	11,2	2,5	1,0

Do đó, sáng chế bộc lộ gel tiền chất của thủy tinh đáp ứng đầy đủ một hoặc nhiều đối tượng và mục đích đã nêu trước đó. Sáng chế được thể hiện chung với một số phương án minh họa, và các thay đổi và cải biến bổ sung được thảo luận ở đây. Các thay đổi và cải biến khác dễ dàng gợi ý cho người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này dựa vào phần thảo luận ở trên. Ví dụ, đối tượng của mỗi phương án được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu đến mỗi phương án khác, thích hợp. Sáng chế bao gồm tất cả các thay đổi và cải biến nằm trong phạm vi yêu cầu bảo hộ kèm theo.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh, phương pháp này bao gồm các bước:

thu được gel tiền chất của thủy tinh mà chứa nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn được trộn đồng nhất về mặt hóa học và chất làm trương mở rộng, nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn có mạng lưới chất vô cơ chứa thành phần chính là oxit trong đó chất làm trương mở rộng được giữ, các oxit thành phần chính bao gồm 30%mol đến 90%mol silic dioxit và một hoặc nhiều trong số sau: (A) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm tính trên tổng số, (B) 0,1%mol đến 25%mol của một hoặc nhiều oxit kiềm thổ tính trên tổng số, (C) 1%mol đến 20%mol bo oxit, (D) 5%mol đến 80%mol chì oxit, hoặc (E) 0,1%mol đến 10%mol nhôm oxit;

làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh thành thủy tinh nóng chảy; và

tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước thu được gel tiền chất của thủy tinh bao gồm:

tạo ra dung dịch silicat bao gồm silicat kiềm hòa tan, silicat kiềm hòa tan có tỷ lệ mol của oxit kiềm với silic dioxit;

bổ sung muối kiềm thổ vào dung dịch silicat để thay thế một số oxit kiềm bằng oxit kiềm thổ và thu được chất kết tủa ướt có tỷ lệ mol của oxit kiềm với oxit kiềm thổ với silic dioxit; và

loại bỏ dung môi lỏng ra khỏi chất kết tủa ướt để thu được gel tiền chất của thủy tinh.

3. Phương pháp theo điểm 2, phương pháp này còn bao gồm bước:

điều chỉnh tỷ lệ mol của oxit kiềm với silic dioxit trong silicat kiềm hòa tan bằng cách trung hòa một số oxit kiềm bằng axit sao cho tỷ lệ mol của oxit kiềm với silic dioxit giảm đi.

4. Phương pháp theo điểm 2, trong đó tỷ lệ mol của oxit kiềm với oxit kiềm thổ với silic dioxit nằm trong khoảng từ 0,8:0,8:6 đến 1,4:1,3:6.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh được thực hiện ở nhiệt độ từ 1200°C đến 1450°C trong thời gian 30 phút đến 16 giờ.

6. Phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra dung dịch silicat chứa natri silicat hòa tan, natri silicat hòa tan có tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$;

bổ sung muối canxi hòa tan vào dung dịch silicat để thay thế một số natri oxit trong natri silicat hòa tan bằng canxi oxit và thu được chất kết tủa ướt có tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$;

loại bỏ dung môi ra khỏi chất kết tủa ướt để thu được gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic dioxit, gel này bao gồm nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn có mạng lưới các oxit vô cơ gồm 60%mol đến 85%mol silic dioxit, 8%mol đến 18%mol natri oxit, và 5%mol đến 15%mol canxi oxit;

làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic dioxit thành thủy tinh nóng chảy; và

tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó bước tạo ra dung dịch silicat bao gồm việc hòa tan cát thạch anh trong dung môi gốc natri ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 300°C và áp suất từ 10 atmôtphe (atm) đến 100 atm trong thời gian 3 giờ đến 24 giờ.

8. Phương pháp theo điểm 6, phương pháp này còn bao gồm bước:

điều chỉnh tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ trong natri silicat hòa tan bằng cách trung hòa một số natri oxit bằng axit sao cho tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ giảm đi.

9. Phương pháp theo điểm 6, trong đó bước bổ sung muối canxi hòa tan bao gồm việc thay thế natri oxit trong natri silicat hòa tan bằng canxi oxit sao cho tỷ lệ mol của $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ trong chất kết tủa ướt nằm trong khoảng từ 0,8:0,8:6 đến 1,4:1,3:6.

10. Phương pháp theo điểm 6, trong đó bước tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh bao gồm:

điều chỉnh nhiệt của thủy tinh nóng chảy ở nhiệt độ khoảng 1050°C đến khoảng 1200°C sau khi thủy tinh nóng chảy được loại bỏ ra khỏi lò nung;

đưa khối thủy tinh nóng chảy vào máy cắt riêng lẻ; và

tạo hình thủy tinh nóng chảy thành đồ chứa thủy tinh trong máy cắt riêng lẻ, đồ chứa thủy tinh có thân thủy tinh định rõ phần phía trong hờ ở miệng được đặt ở một đầu dọc trục của thân thủy tinh.

11. Phương pháp theo điểm 6, trong đó muối canxi hòa tan bao gồm ít nhất một trong số canxi nitrat, canxi clorua, hoặc canxi hydroxit.

12. Phương pháp theo điểm 6, trong đó dung dịch silicat được cô đặc đến ít nhất 5% khối lượng natri silicat hòa tan tại thời điểm muối canxi hòa tan được bổ sung vào dung dịch silicat.

13. Phương pháp theo điểm 6, trong đó bước làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic dioxit làm bay hơi khí oxy ở khoảng nhiệt độ từ 450°C đến 1500°C .

14. Phương pháp theo điểm 6, trong đó bước làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic dioxit không giải phóng khí cacbon dioxit.

15. Phương pháp theo điểm 6, trong đó bước làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh với natri cacbonat silic dioxit làm bay hơi nước ở nhiệt độ trên 125°C .

16. Phương pháp sản xuất sản phẩm thủy tinh, phương pháp này bao gồm các bước:

làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit thành thủy tinh nóng chảy, gel tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit bao gồm nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn có mạng lưới chất vô cơ gồm các oxit thành phần chính và nước bị cuốn về mặt hóa học vào mạng lưới chất vô cơ gồm các oxit thành phần chính, các oxit thành phần chính bao gồm 60%mol đến 85%mol silic dioxit, 8%mol đến 18%mol natri oxit, và 5%mol đến 15%mol canxi oxit; trong đó nền gốc oxit vô định hình có khối lượng lớn được phối trộn đồng nhất về mặt hóa học và, hơn nữa, trong đó gel tiền chất của thủy tinh có tỷ trọng nhỏ hơn 2,0 g/cm³;

tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó mạng lưới chất vô cơ gồm các oxit thành phần chính còn bao gồm nhôm oxit.

18. Phương pháp theo điểm 16, phương pháp này bao gồm các bước:

tạo ra dung dịch silicat bao gồm silicat kiềm hòa tan, silicat kiềm hòa tan có tỷ lệ mol của Na₂O: SiO₂;

bổ sung muối canxi hòa tan vào dung dịch silicat để thay thế một số oxit kiềm trong silicat kiềm hòa tan bằng canxi oxit và thu được chất kết tủa ướt có tỷ lệ mol của Na₂O:CaO:SiO₂; và

loại bỏ dung môi ra khỏi chất kết tủa ướt để thu được gel tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit.

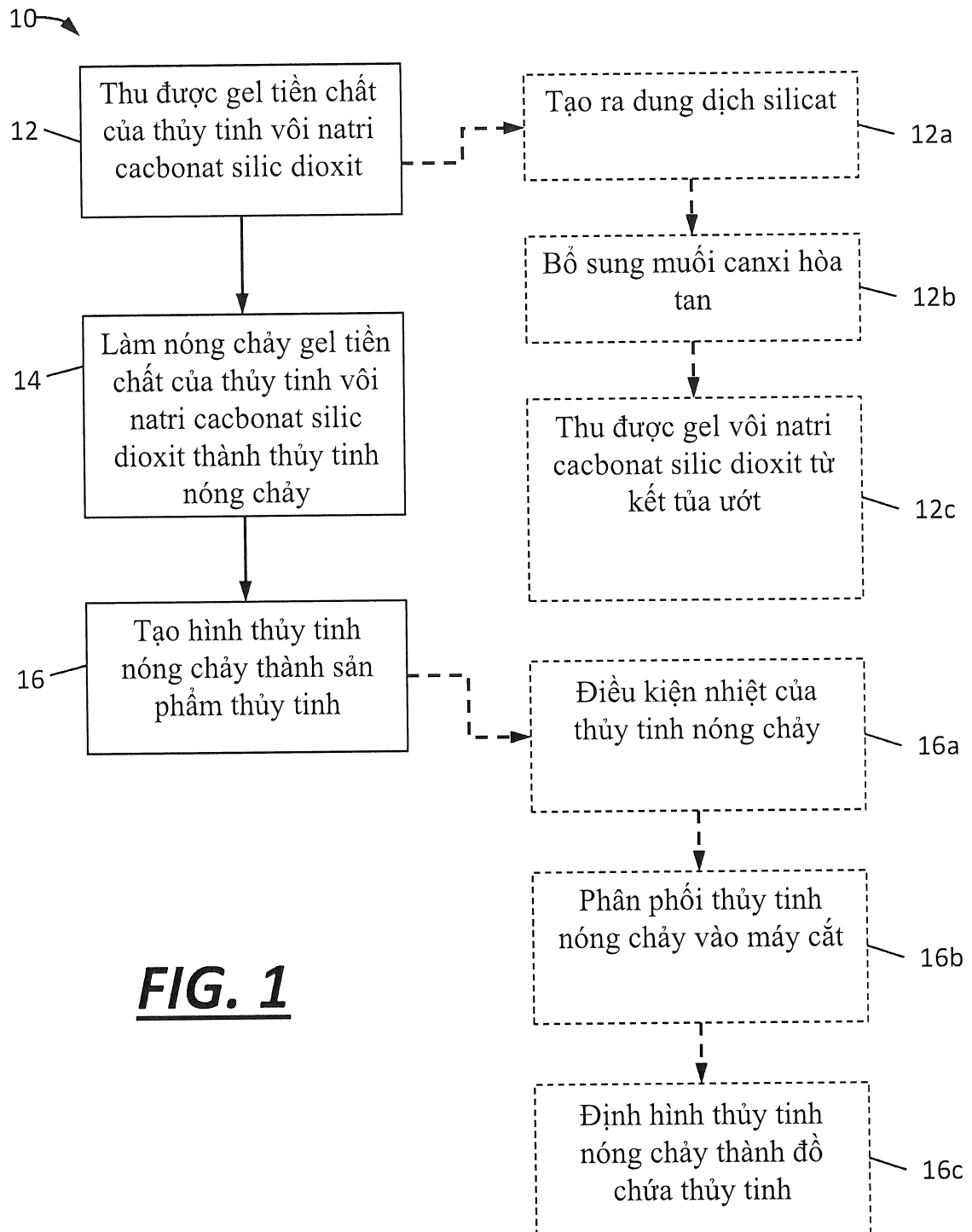
19. Phương pháp theo điểm 16, trong đó, trong bước làm nóng chảy gel tiền chất của thủy tinh vôi natri cacbonat silic dioxit, hơi nước được bay hơi ở nhiệt độ trên 125°C và khí oxy được bay hơi ở nhiệt độ từ 450°C đến 1500°C.

20. Phương pháp theo điểm 16, trong đó bước tạo hình thủy tinh nóng chảy thành sản phẩm thủy tinh bao gồm:

điều chỉnh nhiệt của thủy tinh nóng chảy ở nhiệt độ khoảng 1050°C đến khoảng 1200°C sau khi thủy tinh nóng chảy được loại bỏ ra khỏi lò nung;

đưa khối thủy tinh nóng chảy vào máy cắt riêng lẻ; và

tạo hình thủy tinh nóng chảy thành đồ chứa thủy tinh trong máy cắt riêng lẻ, đồ chứa thủy tinh có thân thủy tinh định rõ phần phía trong hờ ở miệng được đặt ở một đầu dọc trục của thân thủy tinh.

**FIG. 1**

Thành phần (%mol)	Thủy tinh vôi natri carbonat silic dioxit	Sợi borosilicat (thủy tinh E)	Thủy tinh borosilicat (màn hình tám phẳng)	Thủy tinh borosilicat (giãn nở nhiệt thấp)	Thủy tinh borosilicat (Sợi bông)	Thủy tinh bit kín bằng chì
SiO ₂	63-81	43-74	60-80	65-85	50-78	30-67
Al ₂ O ₃	0-2	6-10	5-15	1-5	0-4	0-7
B ₂ O ₃	-	0-8,5	5-15	8-15	2,5-9	0-25
MgO	0-6	0,5-9	-	-	1,5-8	0-2
CaO	7-14	15-28	2-10	0-2,5	5-15	0-5
SrO	-	-	0-5	-	-	-
BaO	-	-	0-3	-	-	4-10
Li ₂ O	0-2	0-1	-	-	-	-
Na ₂ O	9-1,5	0-2,5	-	3-9	12-18	2-10
K ₂ O	0-1,5	0-0,5	-	-	0-1,5	3-15
Fe ₂ O ₃	0-0,6	0-0,3	-	-	0-0,3	-
Cr ₂ O ₃	0-0,2	0-0,2	-	-	-	-
MnO ₂	0-0,2	-	-	-	-	-
Co ₃ O ₄	0-0,1	-	-	-	-	-
TiO ₂	0-0,8	0-1	-	-	-	-
SO ₃	0-0,2	-	-	-	0-0,2	-
Se	0-0,1	-	-	-	-	-
F	0-0,1	0-2	-	-	0-2,5	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	0-3
PbO	-	-	-	-	-	15-80

FIG. 2

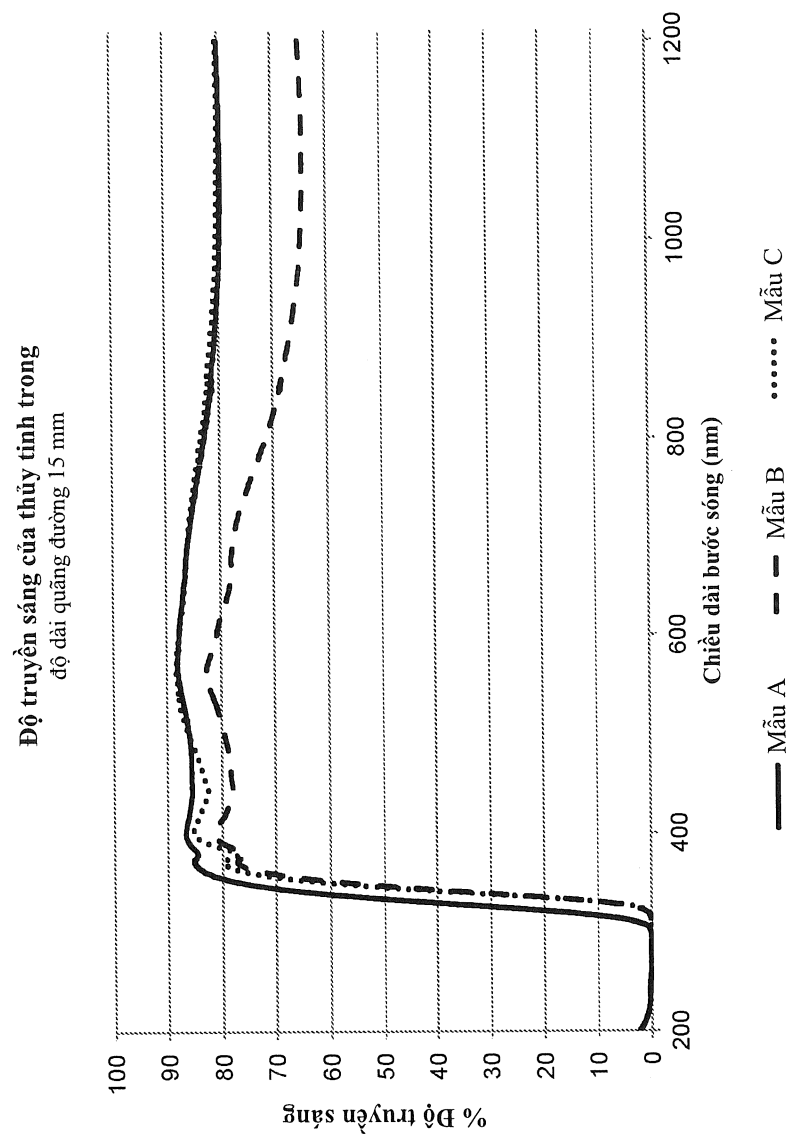


FIG. 3