

(19) **KG** (11) **341** (13) **C2**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО ПО НАУКЕ И
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(51)⁷**C03C 3/087, 4/08**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики

(21) 970086.1

(22) 09.06.1997

(31) 9401891

(32) 11.11.1994

(33) NL

(46) 01.11.2001, Бюл. №10

(86) PCT/NL 95/00389 (13.11.1995)

(71)(73) Хейнекен Техникал Сервисес Б.В. (NL)

(72) Адриан Смоут, Геррит Ян Логгерс (NL)

(56) SU 1404479 A1, 1988

JP 01065044 A, 1989

SU 336287 A, 1972

US 5240886 A, 1993

EP 599116 A1, 1993

(54) Натриево-кальциевое зеленое стекло для пищевых упаковок, поглощающее ультрафиолетовое излучение и пропускающее видимый свет

(57) Изобретение относится к химическим составам стекла, которое может быть использовано для изготовления упаковок зеленого цвета, поглощающих ультрафиолетовое излучение и пропускающих их видимый свет. Изобретено натриево-кальциевое стекло зеленого цвета, содержащее указанные компоненты в следующих количествах, вес. %:

SiO ₂	50.0 - 82.5
Al ₂ O ₃	0.0001 - 4.0
RO	3.0 - 25.0
R ₂ O	12.0 - 25.0
Fe ₂ O ₃	2.5 - 10.0.

Получение зеленого - стекла заданных свойств основано на регулировании Fe(III) изменением условий в печи посредством добавления уравнивающих - сдвиговых ионов. Состав получен из указанного натриево-кальциевого стекла зеленого цвета. 5 з.п.

ф-лы, 2 табл.

Изобретение относится к химическим составам стекла для пищевых продуктов, чувствительных к ультрафиолетовому излучению. Точнее, изобретение относится к составу из зеленого стекла, поглощающего ультрафиолетовое излучение, например, для изготовления бутылки для запаковывания пищевых продуктов и напитков. Это означает, что усилия направлены на получение такого типа стекла, которое в значительной степени пропускает видимый свет и обладает зеленым цветом. Последнее предполагает, что преобладающая длина волны стекла приблизительно находится в диапазоне порядка 500 - 565 нм.

Как известно, ультрафиолетовое излучение, а точнее излучение, имеющее длину волны примерно 400 нм, оказывает отрицательное влияние на аромат и вкусовые свойства пищевых продуктов и напитков, например, пива. Такое отрицательное влияние следует приписать химической реакции компонентов под воздействием ультрафиолетового излучения.

Давно известно, что можно уменьшить ультрафиолетовое излучение посредством использования стекла с определенным количеством добавок, главным образом соединений металлов. До недавнего времени поглощающее ультрафиолетовое излучение зеленое стекло, к которому относится настоящее изобретение, получали главным образом посредством введения в него соединений хрома. В ЕР-А 261725 описано изготовление зеленого натриево-кальциевого стекла, поглощающего ультрафиолетовое излучение, с некоторым количеством соединений хрома, которые при необходимости могут быть частично заменены соединениями никеля. Использование главным образом соединений хрома, подобных соединениям никеля, все больше и больше считается менее желательным как с точки зрения производимых затрат, так и влияния металлов на окружающую среду.

В японской заявке на патент JP-A 1/65044 описано использование железосодержащей лавы в качестве добавки к натриево-кальциевому стеклу с тем, чтобы получить стекло, имеющее темно-зеленый цвет. Однако, посредством добавления лавы композиция порции стекла изменяется таким образом, что возможность проведения процесса ухудшается, поскольку появляется тенденция к получению весьма темно-зеленого, почти черного цвета.

Из литературы уже известно, что темно-зеленое стекло, обладающее способностью поглощения инфракрасного и ультрафиолетового излучения, может быть получено посредством введения в него соединений железа. Это часто касается изготовления стекла, используемого для окон, например, для стойких к воздействию тепла и света окон автомобилей. В общем, введение небольшого количества железа, главным образом в сочетании с определенным количеством других добавок, приводит к незначительному снижению пропускания излучения. ("Chemical Abstracts" vol. 88, no. 24, публикация 12.06.1978). Количество соединений железа в таких композициях стекла, в общем, составляет менее 2 %, а точнее менее 1 % веса композиции.

Пропускание ультрафиолетового излучения такими композициями стекла все же значительно, поскольку в противном случае также в весьма значительной степени создается препятствие пропусканию видимого света. По этой причине пропускание при 380 и 400 нм все еще происходит на таком уровне, который делает композицию стекла неприемлемой для использования в качестве стеклянной упаковки для пищевых продуктов и напитков, чувствительных к ультрафиолетовому излучению.

С другой стороны, возникает проблема, заключающаяся в том, что пропускание видимого света, по меньшей мере, частично должно сохраняться, поскольку потребитель/пользователь должен иметь возможность просмотра содержимого упаковки. Кроме того, желание получить определенный цвет, по меньшей мере, частично может противоречить цели поглощения ультрафиолетового излучения.

Задача изобретения состоит в создании состава стекла для пищевых продуктов и/или напитков, чувствительных к ультрафиолетовому излучению, при этом состав основан на зеленом натриево-кальциевом стекле, не содержащем хрома, а предпочтительно также не содержащем никеля, в создании состава, для которого пропускание излучения с длиной волны < 400 нм и более, в частности, также и порядка 380 нм, при толщине стекла порядка 2 мм, является нулевым или незначительным, при этом сохраняется пропускание, по меньшей мере, части видимого света.

Изобретение основано на неожиданном понимании того, что такие цели могут быть достигнуты посредством использования относительно большого количества железа в натриево-кальциевом стекле. Поэтому изобретение относится к составу для пищевых продуктов, выполненному на основе натриево-кальциевого стекла зеленого цвета, поглощающего ультрафиолетовое излучение и пропускающего видимый цвет, при этом стекло содержит: по меньшей мере, 2.5 весовых % железа, из расчета по Fe_2O_3 ; по меньшей мере, 12 весовых % R, из расчета по R_2O ; по меньшей мере, 4 весовых % алюминия, из расчета по Al_2O_3 . Установлено, что такой состав отвечает требованиям, предъявляемым в отношении поглощения ультрафиолетового излучения при 380 и 400 нм, при этом еще получается хороший зеленый цвет, который, кроме того, может регулироваться посредством выбора условий в течение плавления, а также путем выбора других компонентов порции стекла.

Помимо этого, за счет такого выбора может регулироваться степень поглощения в случае указанных длин волн, причем в этой связи следует полагать, что общее количество железа и отношение Fe (II) к Fe (III) в готовом стекле весьма важны для получения надлежащих свойств в отношении цвета и поглощения ультрафиолетового излучения, либо пропускания видимого цвета. Предпочтительно, чтобы отношение

$$\frac{\text{Fe(II)}}{\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)}} \quad (\text{I})$$

в стекле не превышало 0.25.

Для получения надлежащих свойств стекла такое соотношение между двухвалентным и трехвалентным железом имеет весьма важное значение. Это отношение выражается в виде формулы I, то есть отношения количества двухвалентного железа к общему количеству железа. Предпочтительно, чтобы количество двухвалентного железа было бы по возможности наименьшим, то есть составляло бы менее 0.15.

На практике величину, меньшую 0.05, реализовать трудно. Общее количество железа не должно быть менее примерно 2.5 весовых %, из расчета по Fe_2O_3 , поскольку в противном случае его эффект не достигается в достаточной степени. С другой стороны, нет необходимости в том, чтобы использовать примерно более 12 весовых %, из расчета по Fe_2O_3 . При такой концентрации стекло, толщина которого составляет порядка 2 мм, не пропускает или практически не пропускает видимый свет.

В приведенной ниже таблице 1 пропускание (T) при 380 и 400 нм представлено в виде функции содержания железа, измеренного в натриево-кальциевом стекле толщиной порядка 2 мм.

Таблица 1

Весовое содержание Fe (%)	% T_{380}	% T_{400}
2	25	54
3.5	5	22
5	0	5
6.5	0	2
8	0	0

Следует заметить, что в журнале Society of Glass Technology 22, (1938), с. 372-389,

приведено теоретическое рассмотрение равновесия между Fe(II) и Fe(III). В этой статье исследованы находящиеся в натриево-кальциевом стекле количества железа, составляющие от 0.002 до 12.5 весовых % и подсчитанные в виде Fe_2O_3 . В этой публикации не указываются свойства стекла в отношении поглощения ультрафиолетового излучения или в отношении использования такого стекла в упаковочных целях.

Регулировка цветности стекла также может быть осуществлена путем выбора окислительно-восстановительной степени исходных материалов. Такая степень окисления-восстановления частично определяет равновесие Fe(II)/Fe(III), так что цветность может регулироваться путем добавления компонентов, оказывающих влияние на эту величину. Квалифицированным специалистам в этой отрасли известны соответствующие добавки. В этой связи следует заметить, что в качестве сырьевого материала может быть использован стеклобой, при условии, что он фактически не содержит нежелательных тяжелых металлов. Однако наличие бумаги и других органических загрязнителей может оказать влияние на отношение Fe(II)/Fe(III) и поэтому изменит цвет в нежелательном направлении. Состав согласно изобретению, с одной стороны, отличается пропусканием излучения порядка 380 нм при толщине стекла порядка 2 мм, составляющем < 5 %, и в частности < 1 %, и излучения порядка 400 нм, составляющем < 20 %, в частности < 5 %, а наиболее предпочтительно < 1 %, причем на практике это означает, что упаковка полностью или почти полностью поглощает ультрафиолетовое излучение, в то время как, с другой стороны, в значительной степени пропускается видимый свет, при этом стекло имеет зеленый цвет. Последнее означает, что преобладающая длина волны стекла легко может находиться в диапазоне приблизительно от 500 до 565 нм. Безусловно, также можно определить цвет на основе системы CIE-Lab. Начиная с измерения на прозрачном цветном стекле толщиной порядка 2 мм на белом фоне с $L^* = 98.89$, $a^* = -0.06$ и $b^* = 0.02$, с источником света D65 при угле наблюдения порядка 2° , спектрометре BYK-Gardner, автоматической системе TCM 8800 спектрографирования света, в условиях согласно стандарту CIE-Lab цвет должен быть определен следующим образом: $L^* = 0 - 80$, $a^* = 0 - -35$, $b^* = -10 - +55$.

Состав согласно изобретению основан на натриево-кальциевом стекле, которое обладает преимуществом, состоящем в том, что его стоимость остается невысокой. Это, в частности, может иметь значение для стекла, которое используется только однажды, а затем, вновь идет в переработку. Квалифицированным специалистам в этой отрасли известны компоненты такой натриево-кальциевой композиции стекла.

Согласно изобретению фактически не используются хром, ванадий, никель и кобальт. Как уже указывалось, это важно из соображений стоимости и влияния на окружающую среду. Несомненно, когда упаковка должна быть пригодна для одноразового использования, отсутствие таких металлов имеет огромное значение. Кроме того, стекло не должно содержать мышьяк и олово, поскольку наличие этих веществ в стекле нежелательно из-за их влияния на окружающую среду. В этом отношении следует заметить, что хотя применительно к настоящему изобретению сделана ссылка на использование металлов, тем не менее, эти металлы будут содержаться в готовом стекле в форме их соединений, в частности в виде окислов.

В общем, предпочтительно, чтобы стекло содержало указанные компоненты в следующих количествах, вес. %

Fe_2O_3	2.5 - 10
SiO_2	50 - 82.5
R_2O	12 - 25
RO	3.0 - 25
оксида алюминия	0.0001 - 4

Количество железа предпочтительно находится в диапазоне от 2.75 до 8 весовых %. В качестве компонентов, содержащихся в незначительном количестве, могут быть использованы различные добавки, которые оказывают влияние на ряд свойств (цвет,

отношение Fe(II)/Fe(III), свойства, касающиеся плавления и тому подобные). Примерами таких компонентов являются марганец и титан.

Содержание R должно составлять, по меньшей мере, 12 весовых %, поскольку при уменьшении его содержания возможность ведения процесса становится все более и более неудовлетворительной из-за увеличения вязкости. Содержание алюминия не должно превышать 4 весовых %. Выше этого значения происходит заметное увеличение вязкости, следствием чего является невозможность изготовления стекла в обычных условиях в виде приемлемого продукта. Следует заметить, что добавление определенного количества лавы, как описано в японском патенте JP-A 1/65044, приводящее к содержанию железа, по меньшей мере, порядка 2.5 весовых %, обеспечивает содержание алюминия порядка 4.5 весовых % и содержание натрия порядка 10 весовых %.

Упаковку по изобретению изготавливают способом, который обычен для изготовления стекла, посредством плавления компонентов в печи при таких условиях, что достигается желаемая степень окисления железа. Согласно изобретению становится важной степень подачи воздуха в течение плавления. Посредством управления ею частично можно влиять на отношение двухвалентного и трехвалентного железа.

Упаковка пригодна для контакта с пищевыми продуктами и напитками, например, прохладительными напитками, алкогольными напитками и фруктовыми соками. В частности, упаковка пригодна в качестве бутылок для пива, поскольку пиво обладает свойством значительного ухудшения качества при воздействии на него ультрафиолетового излучения.

Изобретение будет разъяснено посредством приведенных ниже примеров.

Натриево-кальциевое стекло было изготовлено посредством плавления в воздушной среде при температуре порядка 1450 °C. Композиция порции в весовых частях составляла:

песка	74.5
карбоната натрия	24.5
сульфата натрия	0.5
карбоната кальция	20.0
гидроксида алюминия	3.1
железо в виде Fe ₂ O ₃	в переменных количествах.

Это приводит к следующей базовой композиции стекла, вес. %:

SiO₂ - 73

R₂O - 14

CaO - 11

Al₂O₃ - 2

Fe₂O₃ - в переменных количествах.

В приведенной ниже таблице 2 пропускание (T) при 380, 400, 500 и 600 нм, а также цвет приведены в виде функции количества железа.

Таблица 2

% Fe ₂ O ₃	%T ₃₈₀	%T ₄₀₀	%T ₅₀₀	%T ₆₀₀	L*	a*	b*
2	25	54	73	72	79	-13	13
3.5	5	22	81	52	59	-15	25
5	0	5	30	35	39	-11	31
6.5	0	2	14	20	20	-4.5	25
8	0	0	5	10	6.3	-0.2	8.3

Формула изобретения

1. Натриево-кальциевое зеленое стекло для пищевой упаковки, поглощающее ультрафиолетовое излучение и пропускающее видимый свет, включающее SiO₂, Al₂O₃, RO, R₂O Fe₂O₃, примеси, отличающееся тем, что оно содержит указанные компоненты в

следующих количествах, вес. %

SiO ₂	50.0 - 82.5
Al ₂ O ₃	0.0001 - 4.0
RO	3.0 - 25.0
R ₂ O	12.0 - 25.0
Fe ₂ O ₃	2.5 - 10.0

примеси до 5, причем отношение Fe (II) / Fe (II) + Fe (III) составляет 0.05 - 0.25.

2. Стекло по п. 1, отличающееся тем, что отношение Fe (II)/ Fe(II) + Fe (III) не превышает 0.15.

3. Стекло по п. 1 или 2, отличающееся тем, что пропускание стекла для излучения 380 нм при толщине около 2 мм составляет < 5, а предпочтительно < 1 %.

4. Стекло по любому из пп. 1 - 3, отличающееся тем, что пропускание стекла для излучения 400 нм при толщине около 2 мм составляет < 20, а предпочтительно < 5 %.

5. Стекло по любому из пп. 1 - 4, отличающееся тем, что содержание железа, подсчитанного в виде Fe₂O₃, превышает 2.75, но не превышает 8 вес. %.

6. Стекло по любому из пп. 1 - 5, отличающееся тем, что оно по существу свободно от хрома, никеля, кобальта, ванадия, мышьяка и олова.

Составитель описания
Ответственный за выпуск

Солобаева Э.А.
Арипов С.К.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел. (312) 68 08 19, 68 16 41, факс (312) 68 17 03