



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003125916/03, 22.08.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
22.08.2003(30) Конвенционный приоритет:  
24.08.2002 (пп.1-7) DE 10238915.2

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2005

(45) Опубликовано: 20.05.2008 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: DE 10035801 A1, 14.02.2002. SU 1437360  
A1, 15.11.1988. DE 4430710 A1, 02.05.1996. US  
5459110 A, 17.10.1995. КИТАЙГОРОДСКИЙ И.И.  
и др. Технология стекла. - М.: Стройиздат,  
1961, с.52.Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. С.А.Дорофееву(72) Автор(ы):  
КАСС Кристоф (DE)(73) Патентообладатель(и):  
ШОТТ АГ (DE)

## (54) БОРОСИЛИКАТНОЕ СТЕКЛО С ВЫСОКОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к боросиликатному  
стеклу, содержащему (в вес.% из расчета на  
оксид): 70,5 - <73 SiO<sub>2</sub>, 8-10 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-5,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
0 - <0,5 Li<sub>2</sub>O, 7-9 Na<sub>2</sub>O, 1,2-2,5 K<sub>2</sub>O, 0-1 MgO, 0-2  
CaO, причем MgO+CaO 0-2, BaO >2-4, 0-2 ZrO<sub>2</sub>, 0-1 CeO<sub>2</sub>, 0-0,6 F<sup>-</sup>. Техническая задача изобретения:  
повышение гидролитической устойчивости стекла в  
сочетании с низкой рабочей точкой. Вследствие  
высокой гидролитической устойчивости это стекло  
особенно пригодно для фармацевтических целей. 3  
н. и 4 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 3 2 4 6 6 5 C 2

RU 2 3 2 4 6 6 5 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
**C03C 3/091** (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003125916/03, 22.08.2003**

(24) Effective date for property rights: **22.08.2003**

(30) Priority:  
**24.08.2002 (cl.1-7) DE 10238915.2**

(43) Application published: **20.02.2005**

(45) Date of publication: **20.05.2008 Bull. 14**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. S.A.Dorofeevu**

(72) Inventor(s):  
**KASS Kristof (DE)**

(73) Proprietor(s):  
**ShOTT AG (DE)**

(54) **BOROSILICATE GLASS WITH HIGH RESISTANCE TO HYDROLYSIS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: borosilicate glass contains (% w/w calculated as oxide): 70,5-<73 SiO<sub>2</sub>, 8-10 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-5,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0-<0,5 Li<sub>2</sub>O, 7-9 Na<sub>2</sub>O, 1,2-2,5 K<sub>2</sub>O, 0-1 MgO, 0-2 CaO, and MgO+CaO 0-2, >2-4 BaO, 0-2

ZrO<sub>2</sub>, 0-1 CeO<sub>2</sub>, 0-0.6 F<sup>-</sup>. Technical goal of invention: to increase resistance to hydrolysis along with low working point.

EFFECT: glass thus obtained is specifically suitable for pharmaceutical purposes.

7 cl, 1 tbl

RU 2 3 2 4 6 6 5 C 2

RU 2 3 2 4 6 6 5 C 2

Изобретение относится к боросиликатному стеклу с высокой гидролитической устойчивостью. Изобретение также относится к применениям такого стекла.

Для применения в качестве первичных фармацевтических упаковочных материалов, таких как ампулы или флаконы, существует потребность в стекле, которое, в частности, обладает очень высокой гидролитической устойчивостью. Важным параметром для оценки обрабатываемости стекла является рабочая точка  $V_A$ , при которой вязкость стекла составляет  $10^4$  дПа·с. Указанная рабочая точка должна быть низкой, так как даже небольшое понижение  $V_A$  ведет к существенному падению стоимости, так как можно снизить температуры плавления. Указанная рабочая точка также должна быть низкой для стекол, используемых в качестве первичных фармацевтических упаковочных материалов, чтобы гарантировать, что любое испарение бората щелочного металла, которое может происходить во время деформации щелочесодержащих боросиликатных стекол, является настолько низким, насколько возможно. Это необходимо, поскольку испаряющиеся продукты образуют отложения в стеклянных емкостях, изготовленных из трубки, и оказывают вредное влияние на гидролитическую устойчивость таких емкостей.

В патентной литературе уже описаны стекла с высокой химической стойкостью, но которые также имеют нежелательно высокие рабочие точки.

В DE 4230607 C1 описаны химически высокостойкие боросиликатные стекла с низким содержанием щелочных металлов и  $Al_2O_3$ , которые можно сплавлять с вольфрамом. Они имеют коэффициенты расширения  $\alpha(20^\circ C; 300^\circ C)$  самое большее  $4,5 \times 10^{-6}/K$  и, согласно примерам, имеют рабочие точки от  $1210^\circ C$  и выше.

Боросиликатные стекла, описанные в выложенной заявке DE 3722130 A1, также имеют низкое расширение и высокие рабочие точки. Они относительно подвержены кристаллизации с учетом отсутствия  $K_2O$ .

Стекла, содержащие  $LiO_2$  и с высоким содержанием  $SiO_2$ , описанные в DE 19536708 C1, также являются химически высокостойкими, но также имеют невыгодно высокие рабочие точки и низкое термическое расширение.

Стекла, описанные в DE 4430710 C1, имеют высокое содержание  $SiO_2$ , а именно  $>75$  вес.% и  $>83$  вес.%  $SiO_2 + B_2O_3$  в сочетании с соотношением  $SiO_2/B_2O_3 > 8$ , что делает их химически высокостойкими, но также приводит к нежелательно высоким рабочим точкам.

Поэтому задачей изобретения является обеспечение стекла, соответствующего вышеуказанным высоким требованиям по гидролитической устойчивости в сочетании, в то же время, с низкой рабочей точкой  $V_A$ .

Указанная задача решается с помощью боросиликатного стекла с высокой гидролитической устойчивостью, имеющего следующую композицию (в вес.% из расчета на оксид):

	$SiO_2$	70,5 - <73
	$B_2O_3$	8-10
	$Al_2O_3$	4-5,6
40	$Li_2O$	0 - <0,5
	$Na_2O$	7-9
	$K_2O$	1,2-2,5
	$MgO$	0-1
	$CaO$	0-2
45	причем $MgO + CaO$	0-2
	$BaO$	>2-4
	$ZrO_2$	0-2
	$CeO_2$	0-1
	F <sup>-</sup>	0-0,6;

и, если требуется, подходящие традиционные осветлители в стандартных количествах. Предпочтительно боросиликатное стекло содержит (в вес.% из расчета на оксид):

	$SiO_2$	71-72,5
	$B_2O_3$	8,5-9,5

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>4-5,5
	Li <sub>2</sub> O	0-0,3
	Na <sub>2</sub> O	7,5-9
	K <sub>2</sub> O	1,5-2,3
5	MgO	0-1
	CaO	0-2
	причем MgO + CaO	0-2
	BaO	2,5-4
	ZrO <sub>2</sub>	0-2
	CeO <sub>2</sub>	0-0,3
10	F <sup>-</sup>	0-0,6

и, если требуется, подходящие традиционные осветлители в стандартных количествах. Предпочтительно, что весовое отношение содержаний Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Na<sub>2</sub>O+CaO) составляет >0,55.

15 Предпочтительно боросиликатное стекло по существу не содержит As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, если не считать неизбежных примесей.

Предпочтительно боросиликатное стекло имеет коэффициент термического расширения  $\alpha(20^{\circ}\text{C}; 300^{\circ}\text{C})5,8-7,0 \times 10^{-6}/\text{K}$  и рабочую точку V<sub>A</sub> самое большее 1130°C.

20 Предпочтительно применение боросиликатного стекла в качестве первичного фармацевтического упаковочного материала.

Предпочтительно применение боросиликатного стекла в качестве стеклоприпоя для сапфира.

Для химически стойких стекол стекло по изобретению имеет относительно низкое содержание SiO<sub>2</sub> - от 70,5 до 73 вес.%. Относительно низкое содержание SiO<sub>2</sub> положительно влияет на желательные свойства - низкую рабочую точку и относительно высокий коэффициент термического расширения. Если содержание SiO<sub>2</sub> снижать далее, в частности, может ухудшиться кислотостойкость.

30 Стекло содержит 8-10 вес.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чтобы уменьшить термическое расширение, рабочую точку и температуру плавления, причем в то же время улучшается его химическая стойкость, в частности гидролитическая устойчивость. Борная кислота в структуре стекла сильнее связывает ионы щелочных металлов, присутствующие в стекле, что приводит к уменьшенному выделению ионов щелочных металлов при контакте с растворами, например, при определении гидролитической устойчивости. Меньшее содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может существенно снизить гидролитическую устойчивость и 35 недостаточно снизить температуру плавления, тогда как более высокое содержание будет оказывать вредное действие на кислотостойкость.

Стекло по изобретению содержит по меньшей мере 4 вес.% и самое большее 5,6 вес.%, предпочтительно - от 4 до 5,5 вес.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такое содержание делает стекло весьма устойчивым к кристаллизации, т.е. во время охлаждения в процессе формования, 40 например во время вытягивания трубки, не образуются кристаллы, которые могут оставаться на поверхности стекла и вредно влиять на формование стекла. Также подобно борной кислоте Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сильнее связывает в стекле оксиды щелочных металлов, в частности Na<sub>2</sub>O. При более высоком содержании температура плавления и рабочая точка будут подниматься без улучшения устойчивости к кристаллизации, достижение которого было бы 45 дополнительным преимуществом.

Для стекла по изобретению важно, чтобы содержание отдельных оксидов щелочных металлов поддерживалось в очень узких пределах, что позволяет достичь сбалансированного соотношения между ними.

Поэтому стекло содержит 7-9 вес.% Na<sub>2</sub>O, предпочтительно по меньшей мере 7,5 вес.% Na<sub>2</sub>O, 1,2-2,5 вес.% K<sub>2</sub>O, предпочтительно 1,5-2,3 вес.% K<sub>2</sub>O, и 0 - <0,5 вес.% Li<sub>2</sub>O, 50 предпочтительно 0-0,3 вес.% Li<sub>2</sub>O, особенно предпочтительно по меньшей мере 0,1 вес.% Li<sub>2</sub>O.

Оксиды щелочных металлов, в частности Na<sub>2</sub>O и Li<sub>2</sub>O, снижают рабочую точку стекла,

и, кроме того,  $K_2O$  улучшает устойчивость к кристаллизации. Высвобождение ионов щелочных металлов диспропорционально повышает указанный выше соответствующий верхний предел содержания оксида щелочного металла. Следовательно, такие специфические содержания гарантируют минимальное выделение ионов щелочных металлов, что приводит к превосходной стойкости к различным химическим веществам.

5 Стекло содержит 0,5-4 вес.%  $BaO$ , предпочтительно по меньшей мере 2,5 вес.%  $BaO$ , в частности, предпочтительно по меньшей мере 3 вес.%  $BaO$ , и в качестве других компонентов может содержать  $MgO$  в количестве 0-1 вес.% и  $CaO$  в количестве 0-2 вес.%. Указанные компоненты изменяют "длину рабочего диапазона", т.е. длину температурного интервала, в пределах которого стекло можно обрабатывать. Благодаря различному модифицирующему действию указанных компонентов на каркас можно обеспечить соответствие характеристик вязкости требованиям определенного производства и рабочего процесса за счет замены одного из указанных оксидов на другой. Кроме того,  $CaO$  улучшает кислотостойкость.  $CaO$  и  $MgO$  снижают рабочую точку и прочно связываются со структурой стекла. Суммарное содержание  $CaO$  и  $MgO$  должно составлять от 0 до 2 вес.%, так как при более высоком содержании увеличивается термическое расширение. Присутствие  $BaO$  снижает рабочую точку без вредного воздействия на гидролитическую устойчивость.

Критическими факторами при различных уровнях выделения ионов щелочных металлов являются, во-первых, различные ионные радиусы щелочных металлов. Во-вторых, содержание различных щелочноземельных металлов также ответственно за выделение ионов щелочных металлов. Ионные радиусы натрия и кальция меньше радиусов калия и бария. Это, в первую очередь, означает, что натрия выделяется больше, чем калия. Однако путем использования подходящих количеств  $Al_2O_3$ , который сжимает структуру стекла, выделение маленького иона  $Na$  также предотвращается или по меньшей мере становится более затруднительным. Для того, чтобы обеспечить достаточное действие  $Al_2O_3$  в отношении  $Na_2O$ ,  $CaO$  не должно быть слишком много, так как этот компонент занимает те же места в структуре стекла, что и  $Na_2O$ .

Например, предпочтительно, чтобы массовое соотношение содержания компонентов  $Al_2O_3/(Na_2O+CaO)$  составляло  $>0,55$ .

30 Стекло может содержать 0-2 вес.%  $ZrO_2$ . Особенно предпочтительно для него содержание  $ZrO_2$  по меньшей мере 0,5 вес.%.  $ZrO_2$  улучшает гидролитическую устойчивость и, в частности, стойкость стекла к воздействию щелочи. Более высокое содержание может чрезмерно повысить рабочую точку, в то время как химическая стойкость далее существенно не улучшится.

Стекло может содержать до 1 вес.%  $CeO_2$ . В низких концентрациях  $CeO_2$  действует как осветляющий агент, в то время как в более высоких концентрациях он предотвращает обесцвечивание стекла радиоактивным излучением. Следовательно, первичные упаковочные материалы, полученные с использованием  $CeO_2$ -содержащего стекла указанного типа и заполненные, можно проверять визуально на наличие каких-либо частиц даже после радиоактивной обработки. Более высокие концентрации  $CeO_2$  делают стекло более дорогим и приводят к нежелательной желтовато-коричневой окраске. Для применений, при которых способность избежать обесцвечивания, вызываемого радиоактивным излучением, не является критическим фактором, предпочтительное содержание  $CeO_2$  составляет 0-0,3 вес.%.  
45

Кроме того, стекло может содержать до 0,6 вес.%  $F^-$ . Присутствие  $F^-$  снижает вязкость расплава, причем за счет этого ускоряется плавление шихты и осветление расплава. Кроме того, увеличение содержания  $F$  в стекле дает возможность забуферить pH водного раствора, который находится в контакте со стеклом, т.е. повышение pH содержимого, вызванное выделением ионов щелочных металлов с наружной поверхности стекла после введения в стеклянные емкости жидкостей для инъекций, частично нейтрализуется ионами  $F$ .

Кроме вышеописанных  $CeO_2$  и фторидов, например  $CaF_2$ , стекло можно осветлять,

используя стандартные осветлители, такие как хлориды, например NaCl, и/или сульфаты, например Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или BaSO<sub>4</sub>, присутствующие в обработанном стекле в стандартных количествах, т.е. в зависимости от типа используемого осветлителя, в количествах от 0,0003 до 1 вес.%. Если As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не используют, то стекла, кроме неизбежных примесей, не содержат As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что особенно выгодно в случае их применения в качестве первичных фармацевтических упаковочных материалов.

#### Примеры

Из стандартного сырья варят два образца стекол по изобретению (A) (примеры) и три образца для сравнения (V) (сравнительные примеры).

В таблице приводятся соответствующие составы (в вес.% из расчета на оксид), коэффициенты термического расширения  $\alpha(20^{\circ}\text{C}; 300^{\circ}\text{C}) [10^{-6}/\text{K}]$ , температуры перехода T<sub>g</sub> [°C], рабочие точки V<sub>A</sub> [°C] и гидролитическая устойчивость, кислотостойкость и щелочестойкость полученных стекол.

Химическую стойкость определяют так, как описывается далее.

Гидролитическую устойчивость Н определяют согласно DIN ISO 719. В таблице в каждом случае указывается эквивалент основания расхода кислоты в виде мкг Na<sub>2</sub>O/г стеклянной крошки. Максимальная величина для химически высокостойкого стекла, принадлежащего к гидролитическому классу 1, составляет 31 мкг Na<sub>2</sub>O/г.

Кислотостойкость S определяют согласно DIN 12116. В таблице в каждом случае указывается потеря массы в мг/дм<sup>2</sup>. Максимальная потеря для стекла, принадлежащего к кислотному классу 2, составляет 1,5 мг/дм<sup>2</sup>.

Щелочестойкость L определяют согласно DIN ISO 695. В таблице в каждом случае указывается потеря массы в мг/дм<sup>2</sup>. Максимальная потеря для стекла, принадлежащего к щелочному классу 2, составляет 175 мг/дм<sup>2</sup>.

Конкретные требования для по меньшей мере класса 2 являются удовлетворительными для стекол по изобретению. В частности, в отношении гидролитической устойчивости, которая особенно важна для фармацевтических целей, стекла показывают превосходные результаты с эквивалентами оснований 13 мкг Na<sub>2</sub>O/г, и не только принадлежат к классу 1, но также показывают исключительно низкие значения даже в пределах Н=1.

Следовательно, стекла по изобретению являются чрезвычайно подходящими для всех применений, при которых требуются химически стойкие стекла, например, для лабораторных применений, для химических установок, например, в виде трубок, и в частности, также для емкостей для медицинских целей, для первичных упаковочных материалов, таких как ампулы или флаконы.

Очень низкие рабочие точки V<sub>A</sub> - самое большее 1130°C характеризуют их хорошие рабочие свойства. Температуры плавления стекол очень низкие - от 1450°C до 1520°C. Благоприятные температуры плавления и рабочий интервал позволяют снизить расход энергии в процессе производства.

В предпочтительном варианте стекла не содержат As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что особенно предпочтительно для их использования в качестве первичных фармацевтических упаковочных материалов.

Стекла имеют коэффициент термического расширения  $\alpha(20^{\circ}\text{C}; 300^{\circ}\text{C}) (5,8-7,0) \times 10^{-6}/\text{K}$ .

Следовательно, их линейное расширение соответствует характеристикам термического расширения сапфира,  $\alpha(20^{\circ}\text{C}; 300^{\circ}\text{C})$  которого составляет около  $6,7 \times 10^{-6}/\text{K}$ . Поэтому они также прекрасно подходят для использования в качестве стеклоприпоя для сапфира.

Стекла имеют устойчивость к кристаллизации, которая является подходящей даже для вытягивания труб.

Таблица

Составы (в вес. стекл примеров по % из расчета на изобретению (A) оксид) и основные свойства и сравнительных примеров (V)	A1	A2	V1	V2	V3
SiO <sub>2</sub>	72,0	71,8	72,7	73,5	69,6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,9	8,8	10,0	5,2	8,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	5,0	6,1	4,7	4,3

	Li <sub>2</sub> O	-	0,3	-	-	-
	Na <sub>2</sub> O	8,0	7,6	7,2	8,8	9,9
	K <sub>2</sub> O	1,8	2,2	1,3	2,1	3,1
	MgO	0,2	-	-	-	0,1
5	CaO	0,5	0,3	1,1	3,4	2,3
	BaO	3,4	2,5	1,6	2,3	2,2
	ZrO <sub>2</sub>	-	1,5	-	-	-
	CeO <sub>2</sub>	0,2	-	-	-	-
	$\alpha(20^{\circ}\text{C}; 300^{\circ}\text{C}) [10^{-6}/\text{K}]$	6,27	6,33	5,53	5,41	7,02
	T <sub>g</sub> [°C]	545	556	566	553	552
10	V <sub>a</sub> [°C]	1084	1105	1145	1169	1014
	H [мкг Na <sub>2</sub> O/г]	11	11	13	22	29
	S [мг/дм <sup>2</sup> ]	0,7	0,7	0,7	0,8	0,9
	L [мг/дм <sup>2</sup> ]	121	85	126	132	142

15 Примеры стекол по изобретению показывают, что они сочетают очень низкую рабочую точку и оптимальную гидролитическую устойчивость - два свойства, противоречащие друг другу у известных стекол.

Например, хотя стекло из сравнительного примера V1 имеет подобную хорошую гидролитическую устойчивость, его рабочая точка слишком высокая, в то время как V3 имеет низкую рабочую точку, но плохую гидролитическую устойчивость.

20 V2 демонстрирует высокую рабочую точку и относительно плохую гидролитическую устойчивость.

#### Формула изобретения

25 1. Боросиликатное стекло с высокой гидролитической устойчивостью, имеющее следующую композицию, вес.% из расчета на оксид:

	SiO <sub>2</sub>	70,5 - <73
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-10
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-5,6
30	Li <sub>2</sub> O	0 - <0,5
	Na <sub>2</sub> O	7-9
	K <sub>2</sub> O	1,2-2,5
	MgO	0-1
	CaO	0-2
	причем MgO+CaO	0-2
35	BaO	>2-4
	ZrO <sub>2</sub>	0-2
	CeO <sub>2</sub>	0-1
	F <sup>-</sup>	0-0,6

и, если требуется, подходящие традиционные осветлители в стандартных количествах.

40 2. Боросиликатное стекло по п.1, отличающееся тем, что содержит, вес.% из расчета на оксид:

	SiO <sub>2</sub>	71-72,5
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5-9,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>4-5,5
45	Li <sub>2</sub> O	0-0,3
	Na <sub>2</sub> O	7,5-9
	K <sub>2</sub> O	1,5-2,3
	MgO	0-1
	CaO	0-2
	причем MgO + CaO	0-2
50	BaO	2,5-4
	ZrO <sub>2</sub>	0-2
	CeO <sub>2</sub>	0-0,3
	F <sup>-</sup>	0-0,6

и, если требуется, подходящие традиционные осветлители в стандартных количествах.

3. Боросиликатное стекло по п.1 или 2, отличающееся тем, что весовое отношение содержаний  $Al_2O_3/(Na_2O+CaO)$  составляет  $>0,55$ .

5 4. Боросиликатное стекло по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что оно, по существу, не содержит  $As_2O_3$  и  $Sb_2O_3$ , если не считать неизбежных примесей.

5. Боросиликатное стекло по любому из пп.1-4, имеющее коэффициент термического расширения  $\alpha(20^\circ C; 300^\circ C) 5,8-7,0 \times 10^{-6}/K$  и рабочую точку  $V_A$  самое большее  $1130^\circ C$ .

10 6. Применение боросиликатного стекла по любому из пп.1-5 в качестве первичного фармацевтического упаковочного материала.

7. Применение боросиликатного стекла по любому из пп.1-5 в качестве стеклоприпоя для сапфира.

15

20

25

30

35

40

45

50