

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22596**

(13) **С1**

(46) **2019.06.30**

(51) МПК

C 03C 12/02 (2006.01)

(54) **СТЕКЛО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИКРОШАРИКОВ**

(21) Номер заявки: а 20170413

(22) 2017.11.04

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Павлюкевич Юрий Геннадьевич; Папко Людмила Федоровна; Гундилович Николай Николаевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) WO 2014/109564 A1.

SU 1151519 A, 1985.

SU 958351, 1982.

SU 390033, 1973.

SU 601237, 1978.

US 7045475 B2, 2006.

DE 10216894 A1, 2003.

WO 01/70640 A1.

(57)

Стекло для изготовления микрошариков, включающее TiO_2 , BaO , B_2O_3 , SiO_2 и CaO , отличающееся тем, что дополнительно содержит SnO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

TiO_2	14,3-24,4
BaO	48,1-63,8
B_2O_3	12,8-21,8
SiO_2	5,0-6,1
CaO	2,1-3,1
SnO_2	0,1-1,6,

при этом отношение $TiO_2 : (SiO_2 + B_2O_3)$ составляет не более 1,2.

Изобретение относится к составам стекол, которые могут быть использованы для изготовления микрошариков, предназначенных для применения в дорожном строительстве в качестве световозвращающих элементов для дорожной разметки автомобильных дорог. Стекланные микрошарики, используемые в качестве компонента красок и термопластов для дорожной разметки, представляют собой прозрачные круглые стекланные сферы диаметром от 0,1 до 2,0 мм.

Известно стекло для изготовления шариков для светоотражающей разметки дорог, включающее, мас. %: SiO_2 30-39; Al_2O_3 6-20; CaO 36-50; MgO 0,5-5; TiO_2 0,1-10; ZrO_2 0,02-3,0 [1].

Недостатком данного стекла является низкий показатель преломления, составляющий 1,635-1,657. Коэффициент световозвращения дорожной разметки возрастает с ростом показателя преломления стеклошариков.

BY 22596 C1 2019.06.30

Известно стекло для изготовления шариков для использования в дорожном строительстве для разметки проезжей части автомобильных дорог, включающее, мас. %: SiO_2 28-36; Al_2O_3 3-7,5; CaO 15-25; MgO 0,7-2,0; B_2O_3 10-23; TiO_2 0,23-0,26; Na_2O 8-18; K_2O 2-4; ZnO 1-4; Fe_2O_3 1-2,2; Cr_2O_3 0,02-0,06; SO_3 0,1-0,4 [2].

Недостатком данного стекла является низкий показатель преломления, составляющий 1,6435-1,657. Наличие в составе стекла красителей Fe_2O_3 , Cr_2O_3 обуславливает снижение его светопропускания.

Известно стекло для изготовления микрошариков светоотражающих дорожно-сигнальных знаков, включающее, мас. %: PbO 40-48; SiO_2 8-20; B_2O_3 5-15; CdO 8-12; BaO 8-12; SrO 8-12; Co_2O_3 1-3 [3]. Показатель преломления стекла составляет 1,98-2,00, диаметр получаемых микрошариков 30-150 мкм.

Недостатком данного стекла является наличие в составе PbO и CdO - веществ первого класса опасности, т.е. чрезвычайно опасных веществ. Кроме этого, такие стекла имеют низкую химическую стойкость к химическим реагентам.

Известен состав стекла, которое может быть использовано для изготовления светоотражающих шариков. Состав стекла включает, мас. %: TiO_2 25-30; BaO 45-59; B_2O_3 3-10; Al_2O_3 13-20 [4]. Варка стекла производится при температуре 1210-1260 °С, показатель преломления составляет 1,85-2,0.

Недостатком данного стекла является формирование крупных шариков диаметром 5 мм. Шарик диаметром 1 мм имеет желтый оттенок и могут использоваться ограниченно в качестве наполнителей желтой краски.

Известно стекло для стеклошариков, используемых для повышения отражательной способности поверхностей на дорожных знаках, в красках для дорожных знаков, на рекламных знаках, а также в качестве наполнителей для термопластичных и термореактивных смол. Стекло содержит, мас. %: SiO_2 55-65; R_2O 10-20; RO 5-15; RO_2 10-25; R_2O_3 0-5; другие компоненты 0-2, где R_2O представляет собой один или несколько оксидов щелочных металлов; RO выбирают из группы, состоящей из оксидов щелочноземельных металлов, ZnO и их комбинаций; RO_2 представляет собой TiO_2 , ZrO_2 или их комбинацию; R_2O_3 представляет собой B_2O_3 , Al_2O_3 или их комбинацию; и где R_2O содержит Na_2O в количестве, равном по меньшей мере 10 мас. %.

Недостатком данного стекла является пониженный показатель преломления, составляющий 1,59-1,63.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является стекло с высоким показателем преломления для получения световозвращающих стеклянных шариков, включающее по меньшей мере один высокопреломляющий оксид из группы TiO_2 , BaO , La_2O_3 и Bi_2O_3 и по меньшей мере одну добавку, выбранную из оксидов MgO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Li_2O и SrO , а также включающий по меньшей мере один стеклообразователь из группы, состоящей из SiO_2 и B_2O_3 . В одном из вариантов осуществления стеклянный шарик может включать, мас. %: TiO_2 20-60; BaO 15-55; Li_2O 0,1-10; SrO 0,1-10; B_2O_3 1-40. Согласно приведенным примерам показатель преломления стеклянных шариков составляет 1,7-2,0 при следующем содержании компонентов, мас. %: TiO_2 25-50; BaO 30-40; SiO_2 0-15; B_2O_3 3-10; добавки MgO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Li_2O и SrO 0-10. Повышение показателя преломления от 2,0 до 2,5 достигается введением от 15 до 85 мас. % TiO_2 , BaO или их смеси, до 75 мас. % La_2O_3 , Bi_2O_3 или их смеси, от 1 до 15 мас. % ZrO_2 [6].

Недостатком данного стекла является повышенная склонность к кристаллизации, что снижает его светопропускание. Состав стекла включает дорогостоящие компоненты - La_2O_3 , Bi_2O_3 , ZrO_2 . Наличие в составе стекла компонентов с существенно различающимся удельным весом создает предпосылки для химической неоднородности стеклорасплава. Достижение гомогенности стеклорасплава требует значительных энергозатрат.

BY 22596 C1 2019.06.30

Задачей, на которую направлено данное изобретение, является снижение кристаллизационной способности стекла.

Указанная задача достигается тем, что стекло для изготовления микрошариков, включающее TiO_2 , BaO , B_2O_3 , SiO_2 и CaO , дополнительно содержит SnO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

TiO_2	14,3-24,4
BaO	48,1-63,8
B_2O_3	12,8-21,8
SiO_2	5,0-6,1
CaO	2,1-3,1
SnO_2	0,1-1,6,

при этом соотношение TiO_2 : ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$) составляет не более 1,2.

Введение SnO_2 с целью снижения кристаллизационной способности стекла по литературным и патентным источникам не установлено.

В качестве сырьевых материалов при синтезе стекол используют двуокись титана пигментную, барий углекислый, барий азотнокислый, борную кислоту, песок кварцевый, кальций углекислый, оксид олова. Подготовку сырьевых материалов ведут традиционным способом. Шихту для варки готовят порошковым методом. Варка стекла производится в электрической стекловаренной печи.

Стекланные микрошарики получают формованием из расплава стекла на центробежных машинах, что требует обеспечения определенных показателей вязкостной выработочной вязкости.

Изобретение поясняется конкретными примерами.

Пример 1.

Стекло, включающее (мас. %) TiO_2 20,8; BaO 48,1; B_2O_3 21,8; SiO_2 6,1; CaO 3,1; SnO_2 0,1, варят в стекловаренной печи при температуре 1210 °С. Температура стеклорасплава, подаваемого на формование, составляет 1050 °С и соответствует вязкости стеклорасплава 380 мПа·с. Показатель преломления стекла составляет 1,75, плотность 3760 кг/м.

Пример 2.

Стекло, включающее (мас. %) TiO_2 24,4; BaO 50,3; B_2O_3 16,4; SiO_2 5,8; CaO 2,1; SnO_2 1,0, варят в стекловаренной печи при температуре 1230 °С. Температура стеклорасплава, подаваемого на формование, составляет 1070 °С и соответствует вязкости стеклорасплава 400 мПа·с. Показатель преломления стекла составляет 1,88, плотность 3775 кг/м.

Пример 3.

Стекло, включающее (мас. %) TiO_2 14,3, BaO 63,8, B_2O_3 12,8, SiO_2 5,0, CaO 2,5, SnO_2 1,6, варят в стекловаренной печи при температуре 1250 °С. Температура стеклорасплава, подаваемого на формование, составляет 1060 °С и соответствует вязкости стеклорасплава 390 мПа·с. Показатель преломления стекла составляет 1,85, плотность 3800 кг/м.

Синтезированное по примерам 1-3 стекло прозрачно, однородно. Преимуществом заявляемого стекла является отсутствие признаков кристаллизации в процессе формования.

В Республике Беларусь данное изобретение может быть внедрено на стекольных предприятиях путем организации производства стекланных световозвращающих микрошариков.

ВУ 22596 С1 2019.06.30

Источники информации:

1. А.с. СССР 1151519, МПК С 03С 3/062, 1985.
2. А.с. СССР 958351, МПК С 03С 3/04, 1982.
3. А.с. СССР 996355, МПК С 03С 3/10, 1983.
4. Патент US 3468681, МПК С 03С 3/12; С 03В 9/10; G 02В 5/12, 1969.
5. Патент US 7045475, МПК С 03С 12/00; С 03С 3/078, С 03С 3/089, 2006.
6. Патент WO 2014/109564, С 03С 12/02; G 02В 5/12, 2014.