

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **18456**

(13) **С1**

(46) **2014.08.30**

(51) МПК

*C 03C 3/145* (2006.01)

*C 03C 4/04* (2006.01)

---

(54) **ЛЕГКОПЛАВКОЕ СТЕКЛО ДЛЯ СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩЕГО  
ПОКРЫТИЯ**

---

(21) Номер заявки: а 20111439

(22) 2011.10.28

(43) 2013.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования  
"Белорусский государственный техно-  
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Бобкова Нинель Миронов-  
на; Трусова Екатерина Евгеньевна;  
Подденежный Евгений Николае-  
вич; Ярошевич Ирина Николаевна  
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-  
зования "Белорусский государственный  
технологический университет"  
(ВУ)

(56) US 6809049 В2, 2004.  
RU 2060233 С1, 1996.  
SU 1180361 А, 1985.  
SU 1204587 А, 1986.  
SU 237751, 1969.  
SU 241629, 1969.  
EP 1880983 А1, 2008.  
RU 99118759 А, 2001.

(57)

Легкоплавкое стекло для светопреобразующего покрытия, включающее  $B_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  и  $Al_2O_3$ , отличающееся тем, что оно дополнительно содержит  $Bi_2O_3$  и  $TiO_2$  при следующем соотношении компонентов, мас. %:

$B_2O_3$	35-45
$ZnO$	20-30
$CaO$	5-10
$MgO$	1-3
$Al_2O_3$	1-5
$Bi_2O_3$	15-25
$TiO_2$	1-4.

---

Изобретение относится к составам стекол, являющихся основой для получения покрытий со светопреобразующими свойствами на стеклянных подложках, используемых при создании высокоэкономичных источников света на основе светодиодов. В состав стеклокомпозиционного покрытия входит легкоплавкое стекло (фритта) и светопреобразующий наполнитель - люминофор. Легкоплавкое стекло должно обладать показателем преломления, близким к показателю преломления люминофора (иттриевоалюминиевый гранат, допированный  $SeO_2$ ), и значением ТКЛР (термический коэффициент линейного расширения), согласующимся с ТКЛР стеклянной подложки.

Большинство известных решений по получению светопреобразующих покрытий на различных подложках (керамика, полимер, стекло) предусматривают применение в качестве легкоплавких стекол свинецсодержащих стекол или стекол, содержащих дорогостоящие оксиды редкоземельных элементов.

Так, известен метод получения люминесцирующего керамического изделия, при изготовлении которого используется люминесцирующая глазурь, содержащая SrO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с дополнительным введением одного или более таких компонентов, как SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Li<sub>2</sub>O [1]. Глазурь наносится на керамическое изделие и обжигается при температурах 850-1180 °С в течение 40-90 мин. Недостатком этой глазури является высокая температура обжига покрытия, не позволяющая применить ее для получения покрытия на стеклянной подложке.

Известны составы легкоплавких свинецсодержащих стекол, включающих, мас. %: PbO 30-65; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,8-6; ZnO 0-6; SiO<sub>2</sub> 15-55; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1-0,6; Na<sub>2</sub>O 2-6; K<sub>2</sub>O 4-9 [2], а также PbO 11-29; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18-32; ZnO 34-46; SiO<sub>2</sub> 7-14; CuO 8-16 [3]. Эти стекла могут быть использованы для получения люминесцирующих покрытий при добавлении люминофора. Основным недостатком этих стекол является относительно высокая температура начала размягчения и полного растекания (выше 700 °С), что приводит к деформации стеклянных подложек при температурах нанесения покрытий. Кроме того, к недостаткам этих стекол относится применение для их синтеза высокотоксичного свинецсодержащего сырья.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по техническим характеристикам являются составы легкоплавких бессвинцовых стекол согласно патенту [4], включающие ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> как основные компоненты в количестве 85-90 мас. % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO и BaO как оптимизирующие компоненты. Типичные составы, согласно [4], содержат, мас. %: ZnO 45-80; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-45; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1-35; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-10; MgO 0-15; CaO 0-10 и BaO 0-5. Покрытие на основе этой глазури обжигается при 600 °С в течение 20 мин. ТКЛР изменяется в пределах  $(52-74) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Недостатком этих составов легкоплавких стекол является применение в качестве основного компонента P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, отличающегося не только высокой летучестью, но и высокой стоимостью исходного сырья, предлагаемого для ввода P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Рекомендуемые авторами составы, содержащие, мас. %: ZnO 53,3-61,6; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13,2-27,3; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 11,0-26,1; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1; MgO 5,0-13,7; CaO 0,1-9,2; BaO 0,1-4,8, предназначены для получения покрытий на керамических подложках при температурах нанесения 600-700 °С.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка состава легкоплавкого стекла, не содержащего токсичного компонента оксида свинца и позволяющего получить на его основе покрытия на подложках из листового или электровакуумного стекла при температуре вжигания не выше 650 °С.

Для решения поставленной задачи предлагается легкоплавкое стекло для светопреобразующего покрытия, включающее B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отличающееся тем, что оно дополнительно содержит Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> при следующем соотношении компонентов, мас. %:

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-45
ZnO	20-30
CaO	5-10
MgO	1-3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15-25
TiO <sub>2</sub>	1-4.

Количественное соотношение указанных компонентов в предлагаемом составе легкоплавкого бессвинцового стекла позволяет получить при дополнительном введении люминофора 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CeO<sub>2</sub> светопреобразующее покрытие на стеклянной подложке (листовое оконное стекло) при температурах нанесения 600-650 °С в течение 1 ч.

Из источников литературы не известен состав бессвинцового легкоплавкого стекла с данным сочетанием компонентов и свойств и предлагается впервые.

Конкретные составы стекол и прототипа [4] приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы стекол, мас. %

Компоненты	Составы опытных стекол			Прототип [4]
	1	2	3	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	35	45	13,2-27,3
ZnO	20	30	25	53,3-61,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	11,0-26,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	2	4	0,1
MgO	3	3	1	5,0-13,7
CaO	10	7	9	0,1-9,2
BaO	-	-	-	0,1-4,8
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	20	15	-
TiO <sub>2</sub>	2	3	1	-

Синтез стекол осуществляется следующим образом. В качестве сырьевых материалов при приготовлении шихты используются: борная кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, аморфный безводный кремнезем SiO<sub>2</sub>, цинковые белила (не менее 90 % ZnO), оксид висмута Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбонаты кальция и магния (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>), глинозем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и диоксид титана TiO<sub>2</sub>. Варка осуществляется в корундовых тиглях в электрической печи при температурах 1000-1100 °С и выдержке при максимальной температуре 2 ч. Полученный расплав выливается в металлические формы или гранулируется отливкой на воду и высушивается. Для получения светопреобразующего покрытия полученное стекло подвергается помолу с добавлением от 5 до 10 % порошка люминофора 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : CeO<sub>2</sub>. Полученная смесь смачивается этанолом и наносится на стеклянную подложку. Обжиг покрытия осуществляют при температурах 600-650 °С в течение 20 мин.

Основные физико-химические свойства стекол по сравнению с прототипом приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства стекол

Свойства	Показатели свойств			Прототип [4]
	1	2	3	
Температура варки, °С	1050	1000	1000	1200
Температура деформации, °С	540	520	520	544-670
Температура обжига покрытия, °С	550-650	550-650	550-650	600-700
Кристаллизационная способность	отсутствует	отсутствует	отсутствует	-
ТКЛР, 10 <sup>7</sup> К <sup>-1</sup>	57	61	68	52-74
Показатель преломления	1,7	1,8	1,64	-

Сравнительная характеристика свойств опытных стекол и прототипа приводит к выводу, что заявляемые составы имеют более низкую температуру варки и более низкую температуру деформации, что позволяет получать покрытия на стеклянных подложках из обычного листового стекла. По величине показателя преломления стекла полностью согласуются с показателем преломления дополнительно вводимого в порошок фритты люминофора, n<sub>D</sub> которого находится в пределах 1,7-1,8. Для получения покрытия стеклянную фритту измельчают совместно с люминофором при соотношении 9:1 и смешивают со связующим.

Данное изобретение может быть внедрено при создании производства высокоэкономичных источников света общего назначения на основе светодиодов, планируемого на ОАО "Брестский электроламповый завод".

# ВУ 18456 С1 2014.08.30

Источники информации:

1. US 2007/0110904 A1, 2007.
2. JP 49-36808, 1974.
3. US 308883, 1960.
4. US 6809049 B2, 2004 (прототип).