

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15338**

(13) **С1**

(46) **2012.02.28**

(51) МПК

C 03C 3/091 (2006.01)

C 03C 4/02 (2006.01)

(54)

СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20091838

(22) 2009.12.22

(43) 2011.08.30

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

(72) Авторы: Папко Людмила Федоровна; Левицкий Иван Адамович; Галибарова Анна Геннадьевна (ВУ)

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

(56) DE 19834801 A1, 2000.

SU 1384548 A1, 1988.

ВУ 1963 С1, 1997.

ВУ 8931 С1, 2007.

SU 350760, 1972.

SU 1796594 A1, 1993.

MD 2587 G2, 2005.

SU 1604763 A1, 1970.

(57)

Стекло, содержащее SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , BaO и Al_2O_3 , отличающееся тем, что дополнительно сверх 100 % содержит по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, включающей Co_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , CrO_3 , MnO_2 , NiO , Fe_2O_3 и F^- , при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	48,5-56,5
B_2O_3	11,4-16,0
Na_2O	3,3-16,9
K_2O	3,9-15,0
CaO	2,6-5,5
BaO	8,2-13,7
Al_2O_3	0,05-1,80
Co_2O_3	0,01-0,80
CuO	2,0-3,0
Cr_2O_3	0,3-1,2
CrO_3	0,05-0,25
MnO_2	1,0-6,0
NiO	1,0-5,0
Fe_2O_3	1,0-4,0
F^-	1,5-2,5.

Изобретение относится к составам цветных стекол и может быть использовано в стекольной промышленности для горячего декорирования сортовых и художественно-декоративных стеклоизделий. В процессе ручной выработки изделий на горячую заготовку (баночку) из бесцветного натрийкальцийсиликатного стекла наносится порошок интен-

сивно окрашенного легкоплавкого стекла. При последующем оплавлении порошка при температурах 1000-1200 °С образуется тонкий слой цветного стекла, который придает эффект окрашивания изделию. Такой способ окрашивания позволяет выпускать небольшие партии изделий широкой цветовой гаммы, что практически невозможно обеспечить при варке окрашенных в массу цветных стекол в печах непрерывного действия, изменение окраски в которых технически и экономически нецелесообразно.

Известен состав стекла для глазурования, эмалирования и декорирования стекла или стеклокерамики, содержащий, мас. %: SiO₂ 50-65; B₂O₃ 13-23; Al₂O₃ 3-10; ZnO 0-4; BaO 0-1; SrO 0-4; CaO 0-4; MgO 0-4; Li₂O 0-6; Na₂O 0-5; K₂O 0-2 (Li₂O + Na₂O + K₂O 2-12); TiO₂ 0-4; ZrO₂ 0-4; F 0-4 [1].

Недостатком данного стекла является низкий показатель температурного коэффициента линейного расширения (менее $65 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Цветное стекло должно быть согласовано по ТКЛР с промышленным сортовым стеклом, ТКЛР которого составляет $92 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Декорирование производится за счет добавления дорогостоящих пигментов к порошку стекла.

Известен состав цветного стекла для светофильтров, декоративных плафонов, светильников, мозаик, смальт, коврово-мозаичной плитки, содержащий, мас. %: SiO₂ 65,0-72,72; Al₂O₃ 3,03-8,07; Na₂O 12,11-17,0; CaO 1,01-5,04; MgO 0,001-4,06; Fe₂O₃ 0,01-1,01; S⁻² 0,0001-1,01; K₂O 0,0001-2,02; FeS 0,012-1,52; F¹ 1,00-4,02; CaF₂ 0,05-4,04, и по крайней мере один компонент из группы Co₂O₃ 0,005-0,20; CuO 0,005-0,50; Cr₂O₃ 0,0001-0,50; MnO 0,005-0,50; NiO 0,005-0,25; Se 0,005-0,10, причем соотношение $(\Sigma \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{S}^{-2}) / \text{FeS} = 0,67-1,33$ [2].

Данный состав стекла предназначен для получения окрашенных в массу цветных стекол, вырабатываемых методом выдувания, вытягивания и проката. Недостатками данного стекла являются высокая температура варки (1360-1450 °С) и, соответственно, высокая вязкость в температурном интервале формования, что не позволяет использовать его в технологии горячего декорирования стеклоизделий.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является стекло, включающее, мас. %: SiO₂ 49,9-52,8; B₂O₃ 11,3-15,8; ZnO 7,2-12,7; Na₂O 10,2-11,3; K₂O 6,6-7,1; CaO 1,95-2,40; Al₂O₃ 0,1-0,3; CdS 0,9-2,8; Se 0,50-1,05; CdO 0,6-1,1; BaO 0,8-1,8; MgO 0,3-0,5 [3].

Данное стекло предназначено для декорирования сортовых и художественно-декоративных гутных стеклоизделий, что обеспечивается его вязкостными характеристиками. Недостатком данного стекла является ограниченная цветовая гамма, которая представлена красным цветом (доминирующая длина волны 609-632 нм). В составе стекла содержатся дорогостоящие компоненты Se, CdS, CdO.

Задачей заявляемого изобретения является расширение цветовой гаммы стекол. При этом стекло должно иметь хорошую растекаемость в температурном интервале кратковременной термообработки (около 40 с) и высокую интенсивность окраски в тонком слое.

Указанная задача достигается тем, что стекло, включающее SiO₂, B₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, BaO и Al₂O₃ при следующем их соотношении, мас. %: SiO₂ 48,5-56,5; B₂O₃ 11,4-16,0; Na₂O 3,3-16,9; K₂O 3,9-15,0; CaO 2,6-5,5; BaO 8,2-13,7; Al₂O₃ 0,05-1,8, дополнительно сверх 100 % содержит по крайней мере один компонент, выбранный из группы, включающей Co₂O₃, CuO, Cr₂O₃, CrO₃, MnO₂, NiO, Fe₂O₃ и F⁻, в следующих количествах, мас. %: Co₂O₃ 0,01-0,80; CuO 2,0-3,0; Cr₂O₃ 0,3-1,2; CrO₃ 0,05-0,25; MnO₂ 1,0-6,0; NiO 1,0-5,0; Fe₂O₃ 1,0-4,0; F⁻ 1,5-2,5.

Известно применение Co₂O₃, CuO, Cr₂O₃, CrO₃, MnO₂, NiO, Fe₂O₃ для окрашивания стекла [4]. Однако указанные в [4] пределы содержания данных красителей определены для окрашенных в массу стекол и существенно отличаются от предлагаемых в данном изобретении. Для интенсивного окрашивания изделия путем нанесения тонкого слоя легкоплавкого стекла необходима его интенсивная окраска.

ВУ 15338 С1 2012.02.28

В качестве сырьевых материалов при синтезе стекол используют песок кварцевый, борную кислоту, соду кальцинированную, поташ, селитру калиевую, селитру натриевую, мел, барий углекислый, по крайней мере один из красителей из группы Co_2O_3 , CuO , Cr_2O_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , NiO , Fe_2O_3 , криолит. Температура варки стекла составляет 1250-1300 °С. Стекло гранулируется, проводится его измельчение до частиц размером менее 0,2 мм. При необходимости определения свойств стекла формуются образцы, которые отжигаются при температуре 480 °С.

Составы предлагаемых стекол представлены в табл. 1.

В табл. 2 приведены технологические и физико-химические характеристики предлагаемых и известного составов стекол.

Таблица 1

Составы заявляемых стекол и прототипа

Компоненты	Содержание, мас. %			Прототип
	1	2	3	
SiO_2	48,5	52,15	56,5	49,9-52,8
B_2O_3	11,4	16,0	14,0	11,3-15,8
Na_2O	16,9	10,4	3,3	10,2-11,3
K_2O	3,9	6,6	15,0	6,6-7,1
CaO	3,8	5,5	2,6	1,95-2,40
BaO	13,7	9,3	8,2	0,8-1,8
Al_2O_3	1,8	0,05	0,4	0,1-0,3
ZnO	-	-	-	7,2-12,7
CdS	-	-	-	0,9-2,8
Se	-	-	-	0,5-1,05
CdO	-	-	-	0,6-1,1
MgO	-	-	-	0,3-0,5

Таблица 2

Свойства заявляемых стекол и прототипа

Свойства стекол	Номера составов			Прототип
	1	2	3	
Температура варки, °С	1250	1300	1300	1300
Температура начала размягчения, °С	485	490	490	485-492
Вязкость при температуре 1100 °С, $\lg\eta$, [Па·с]	2,4	2,6	2,5	2,51-2,59
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$	93,3	92,5	91,2	91,7-92,0

Из составов заявляемых стекол, приведенных в табл. 1, выбран состав 2, включающий, мас. %: SiO_2 52,15; B_2O_3 16,0; Na_2O 10,4; K_2O 6,6; CaO 5,5; BaO 9,3; Al_2O_3 0,05, в который введены красители либо индивидуально, либо в определенных сочетаниях. Содержание окрашивающих компонентов и цветовая гамма изделий, окрашенных методом горячего декорирования предлагаемым стеклом, приведены в табл. 3.

Содержание окрашивающих компонентов и окраска декорированных изделий

Цвет	Содержание окрашивающих компонентов в базовом составе, мас. % (сверх 100 %)							
	Co ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CuO	CrO ₃	MnO ₂	NiO	Fe ₂ O ₃	F ⁻
Фиолетовый	0,8	-	-	-	-	-	-	-
Темно-вишневый	-	-	-	-	6,0	-	-	-
Сине-фиолетовый	0,3	-	-	-	-	-	-	2,5
Синий	0,01	-	3,0	-	-	-	-	-
Темно-синий	0,05	-	2,5	-	-	-	-	-
Сине-зеленый	-	0,3	2,0	-	-	-	-	-
Бирюзовый	-	-	3,0	-	-	-	-	2,0
Зеленый	-	1,2	-	-	-	-	-	-
Светло-зеленый	-	0,35	-	0,05	-	-	-	1,5
Желто-зеленый	-	0,55	-	0,25	1,5	-	-	-
Коричневый	-	-	-	-	-	5,0	-	-
Красно-коричневый	-	-	-	-	1,0	3,0	-	-
Светло-серый	-	0,05	-	-	-	1,0	1,0	2,0
Темно-серый	0,1	-	-	-	-	-	4,0	-

Заявляемое стекло согласовано по величине ТКЛР с бесцветным сортовым стеклом, ТКЛР которого составляет $92,0 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. В сравнении с прототипом заявляемое стекло обеспечивает гораздо более широкую цветовую гамму декорированных изделий, окрашивая их в сине-зеленые, коричневые, серые тона. Интегральное светопропускание в видимой области спектра окрашенных образцов толщиной 2 мм не превышает 22 %, что свидетельствует о высокой насыщенности цвета. Низкие показатели вязкости заявляемого стекла при температуре наплавления на изделие обеспечивают хорошую растекаемость покрытия при кратковременном воздействии высоких температур.

Применение заявляемого стекла для декорирования сортовых изделий позволяет расширить ассортимент окрашенных сортовых и художественно-декоративных стеклоизделий, оперативно получать высокодекоративные изделия широкой цветовой гаммы на основе бесцветного стекла.

В Республике Беларусь данное изобретение может быть внедрено на ОАО "Стеклозавод "Неман" и ПРУП "Борисовский хрустальный завод".

Источники информации:

1. Патент DE 19834801, МПК С 03С 8/14, 17/02, 3/091, 2000.
2. Патент RU 2067560, МПК С 03С 3/112, 4/02, 1996.
3. Патент РБ 10679, МПК С 03С 4/00, 3/076, 2008.
4. Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла. - М.: Стройиздат, 1983.