



УКРАЇНА

(19) UA (11) 86720 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
C03C 8/08 (2008.01)  
C23D 5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

## (54) КОМПЛЕКСНЕ СИЛІКОФОСФАТНЕ СКЛОЕМАЛЕВЕ ПОКРИТТЯ

1

(21) а200806235  
(22) 12.05.2008  
(24) 12.05.2009  
(46) 12.05.2009, Бюл.№ 9, 2009 р.  
(72) БРАГІНА ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, UA, САВ-  
ВОВА ОКСАНА ВІКТОРІВНА, UA, ШАЛИГІНА ОК-  
САНА ВОЛОДИМИРІВНА, UA, ПОКРОЄВА ЯНА  
ОЛЕКСАНДРІВНА, UA, ВОРОНОВ ГЕННАДІЙ КО-  
СТЯНТИНОВИЧ, UA  
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA  
(56) US 20050196430 A1, 08.09.2005  
JP 2000095625 A, 04.04.2000  
JP 2000095626 A, 04.04.2000

2

CN 1331059 A, 16.01.2002  
CN 1389436 A, 08.01.2003  
CN 1843995 A, 11.10.2006  
(57) Комплексне силікофосфатне склоемалеве покриття з антибактеріальним ефектом, яке складається з фосфатної фрити, що містить оксиди  $R_2O$ ,  $RO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  та бактерицидного наповнювача, яке відрізняється тим, що фрита додатково містить оксид кальцію при наступному співвідношенні компонентів, мол. %:  $SiO_2$  40-50,  $B_2O_3$  5-10,  $K_2O$  1,5-2,5,  $Na_2O$  10-15,  $Li_2O$  2-2,5,  $Al_2O_3$  2-2,5,  $TiO_2$  2,5-5,  $ZrO_2$  1,5-2,5,  $P_2O_5$  3-7,  $CaO$  5-10 при співвідношенні фосфатної фрити та бактерицидного наповнювача 100:1-5.

Запропонований винахід відноситься до складів склоемалей для антибактеріального захисту, надання особливих експлуатаційних та декоративних властивостей виробам з маловуглецевої сталі і може бути використаний при виготовленні емалевих виробів побутового та санітарно-технічного призначення.

В теперішній час однією з найважливіших соціальних та матеріалознавчих проблем є забезпечення надійного довгострокового антибактеріального захисту об'єктів життєдіяльності людини. Її актуальність визначається необхідністю підвищення якості життя, зростанням епідемій різної етіології, зокрема SARS та пташиного грипу, що забирають щорічно тисячі людей, а також незадовільним станом відомих рішень щодо боротьби з розмноженням хвороботворних бактерій в приміщеннях та обладнанні.

На сьогоднішній день за кордоном широко рекламується різноманітна емальована сталева продукція з антибактеріальними покриттями нового покоління. До неї відносяться електропроводнагрівачі, холодильники, пральні та посудомийні машини, кухонне обладнання, трубопроводи виробництва фірм "BOSH", "Eiserwerke Duker GmbH" (Німеччина), "Dipont"(CIIIA) та інші.

Однак відомості про складі відповідних склоемалей та технологію одержання антибактеріаль-

них покриттів на їх основі відсутні. Незважаючи на актуальність створення та використання подібних покриттів в нашій країні й наявності розвинутої вітчизняної емальовальної галузі в Україні не проводяться дослідження в даному напрямку. Все це обумовлює необхідність синтезу вітчизняних антибактеріальних покриттів нового покоління на основі склоемалей та технології їх одержання.

Відомий склад антимікробного фосфатного скла з високою хімічною стійкістю, призначеного для виробництва медичного посуду та тари для парфумів з мол. %: 15-60  $P_2O_5$ ; 5-40  $SO_3$ ; 0-20  $B_2O_3$ ; 0-10  $SiO_2$ ; 0-25  $Na_2O$ ; 0-25  $K_2O$ ; 7,7-40  $CaO$ ; 0-15  $MgO$ ; 0-15  $SrO$ ; 0-15  $BaO$ ; 0-45  $ZnO$ ; 0-5  $Ag_2O$ ; 0-10  $CuO$ ; 0-10  $GeO_2$ ; 0-15  $TeO_2$ ; 0-10  $Cr_2O_3$ ; 0-10 I. Однак дане скло не може бути використане у якості захисного покривного склоемалевого покриття у зв'язку з невідповідністю ТКЛР до ґрунтової емалі, високою в'язкістю склорозплаву при температурі випалу, високою температурою плавлення, відсутністю у складі знепрозороючої фази [1].

Також, відомий склад антибактеріальної емалі, яку використовують з метою знешкодження плісняви, яка виникає при використанні санітарно-технічного обладнання (ванни, зливи тощо) [2]. Дана антибактеріальна емаль складається з композиції боросилікатного скла, яке вміщує також оксиди лужних металів та оксид цирконію, а також

(19) UA (11) 86720 (13) C2

бактерицидного наповнювача, який включає гідроксіапатит кальцію, оксид титану та оксид цинку. Для забезпечення антибактеріального ефекту антимікробний агент додають до боросилікатного скла у кількості 2-4мас.ч на 100мас.ч. фрити. Однак дана антибактеріальна емаль не проявляє достатнього ефекту протидії до значної кількості патогенних мікробів.

Найбільш близькою за технічною сутністю є склоподібна силікатна емаль запатентована ВАТ «Кіровський завод» (Росія). Винахід відноситься до складів склоподібних силікатних емалей для покриття чавунних санітарно-технічних виробів, таких як ванни, душеві піддони, мийки тощо [3]. Склад вміщує наступні компоненти мас. %:  $\text{SiO}_2$  - 15,0-35,0;  $\text{K}_2\text{O}$  - 1,5-7,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 11,0-18,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 19,0-35,0;  $\text{MgO}$  - 0,5-1,3;  $\text{TiO}_2$  - 4,0-18,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 7,5-21,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 1,0-10,0;  $\text{Ag}_2\text{O}$  - 0,01-0,1;  $\text{F}^-$  - 1,2-6,5. Технічним результатом винаходу є присутність іонів срібла в склоемалевому покритті, яка знижує ріст бактерій, здійснюючи ефект дезінфекції. Одержане емалеве покриття характеризується тривалим бактеріостатичним ефектом, має рівномірний білосніжний колір та блиск. Однак, дане покриття є легкотопким і недостатньо хімічностійким і тому не може бути використане при синтезі склоемалевого покриття з антибактеріальним ефектом.

В основу винаходу покладено завдання - розробити склад комплексної фрити для одержання антибактеріального емалевого покриття з хімічною стійкістю та температурою випалу 800-820°C, яке може використовуватися при виготовленні емалевих виробів побутового та санітарно-технічного призначення.

В основу створення антибактеріальних склоемалевих покриттів покладена ідея поєднання поліфункціональних склоемалей та покриттів на їх основі з бактерицидною дією катіонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Ca}^{2+}$ .

Забезпечення антибактеріальних властивостей покриття відбувається за рахунок синтезу склоемалевої матриці запрограмованого складу. Структура даної скломатриці повинна забезпечити певну орієнтацію вищенаведених катіонів бактерицидних металів та їх рівномірне суцільне розміщення в приповерхневому шарі покриття. Необхідна структура скломатриці в першу чергу визначається схильністю склоемалевої матриці до кристалізації, а саме забезпечення в них стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  та  $\Sigma \text{RO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) при кристалізації фосфатів. Визначну роль при кристалізації фосфатних стекол відіграє також вміст  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Необхідною умовою рівномірної тонкодисперсної об'ємної кристалізації є забезпечення ліквідаційних процесів в модельних стеклах, що полегшує процеси нуклеації при варці емалей з наступною їх кристалізацією при випалі.

В лабораторних умовах виготовлено та 5 складів фосфатної фрити, які запропоновано для одержання антибактеріального склоемалевого покриття та, для порівняння, силікатну фриту для одержання антибактеріального покриття - прото-типу, що наведені у таблиці 1.

Фрити виготовляли за традиційною технологією, до якої входить шихтування сировинних матеріалів та варка фрити у корундових тиглях при температурі 1250°C протягом 2 годин та витримці фрити при цій температурі на протязі 0,5 годин. Помел суміші фосфатної фрити (Ф) та бактерицидного наповнювача (БН) 2-4мас.ч на 100мас.ч фрити з додаванням 40мас. частин води, 5мас. частин глини здійснювали у лабораторному шаровому млинці до повного проходження крізь сито №006. Густина шлікерів дорівнювала 1,72г/дм<sup>3</sup>. Одержані шлікери наносили обливом на зразки зі сталі 08 кп з випаленим ґрунтовим покриттям, висушували при температурі 80-120°C та випалювали в електричній печі при температурі 820°C протягом 3-3,5 хвилин.

На одержаних зразках покриттів в лабораторних умовах визначили антибактеріальний ефект та хімічну стійкість антибактеріальних емалевих покриттів (АЕП) за міждержавним ГОСТ 10798-93. Найвищим антибактеріальним ефектом та хімічною стійкістю характеризується АЕП 10-12. АЕП 7-9 також має високу хімічну стійкість, однак проявляє слабку бактерицидну дію, що пов'язано з структурою покриття та характером процесів кристалізації, які відбуваються після варки та термообробки. Як видно з таблиці 2, запропоноване співвідношення компонентів в композиціях АЕП 1-3, 10-12, 13-15 забезпечує необхідну схильність до кристалізації при  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  відповідно 2; 1,75 та 1,42. Антибактеріальні емалеві покриття АЕП 4-6 та 7-9 не задовольняють вимогам, щодо кристалізаційної здатності склоемалевих покриттів з запрограмованою структурою і тому не можуть бути використані у якості скломатриці при одержанні АЕП. Відхилення від замовлених меж компонентів в композиціях АЕП 1-3, та 13-15 відповідно призводить до зниження хімічної стійкості та підвищення температури випалу. В покриттях на основі Ф 1 та Ф 5 в процесі випалу окрім  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  кристалізується також  $\text{NaCaPO}_4$ , що є також небажаним при синтезі даного виду покриттів.

Одержане антибактеріального емалевого покриття на основі композицій АЕП 10-12 рівномірного білого кольору з блиском 70-80% характеризується високими техніко-експлуатаційними характеристиками. Одержане покриття може бути рекомендоване використаний при виготовленні емалевих виробів побутового та санітарно-технічного призначення. Реалізація винаходу у виробництві дозволить одержати якісні емалеві покриття без використання дефіцитних матеріалів та при значному зниженні собівартості продукції.

Джерела інформації:

1. Пат. 10308227 Германия, МПК<sup>7</sup> C03C03/16. Antimikrobiell wirkendes Sulfophosphatglas / Fechner I., Zimmer I. - №10308227.1; Заявл. 25.02.2003; Опубл. 09.09.2004. - 3с.

2. Пат. 6303183 США. Anti-microbial porcelain enamel coating / Wilczynski M., Waters J.D., Wilczynski M., Pfendt Glenn N.; AOS Holding Company. - №435988; Заявл. 11.08.1999, Опубл. 16.10.2006. - 4с

3. Пат. 2 207 992 Российская Федерация, C03C8/08. Состав стекловидной силикатной эмали

/ Соболев В.М., Смирнов М.Ю., Цыганков С.В.,  
Козина Н.А., Малахова В.В.; Открытое акционер-

ное общество «Кировский завод». - №2001124710;  
Заявл. 07.09.2001; Опубл. 10.07.2003. - 4с.

Таблица 1

Оксидний склад	Фрита - прототип	Фрита 1 (за межами)	Фрита 2	Фрита 3	Фрита 4	Фрита 5 (за межами)
SiO <sub>2</sub>	15-35	40,0	45,0	50,0	52,0	55,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0-35,0	10,0	5,0	14,0	10,0	10,0
K <sub>2</sub> O	1,5-7,0			2,5	2,5	1,5
Na <sub>2</sub> O	11,0-18,0	20,0	15,0	15,0	15,0	10,0
Li <sub>2</sub> O		5,0	5,0	2,5	2,0	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,5-21,0	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0
TiO <sub>2</sub>	4,0-18,0	5,0	5,0	5,0	4,0	2,5
ZrO <sub>2</sub>		2,5	2,5	1,0	1,5	1,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0-10,0	5,0	5,0	3,0	4,0	7,0
MgO	0,5-1,3					
CaO		10,0	15,0	5,0	7,0	10,0
Ag <sub>2</sub> O	0,01-0,1					

Таблица 2

№ композиції	прототип	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП	АЕП
		1	2	3										13	14	15
Склад композиції	Ф+Ag <sup>+</sup>	Ф1+	Ф1+	Ф1+	Ф2+	Ф2+	Ф2+	Ф3+	Ф3+	Ф3+	Ф4+	Ф4+	Ф4+	Ф5+	Ф5+	Ф5+
		БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН	БН
Вміст БН на 100мас.% Ф		2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
Антибактеріальний ефект %	100	80	80	90	80	80	90	70	70	80	100	100	100	90	90	90
Хімічна стійкість, клас	В	В	В	В	А	А	А	АА	АА	АА	АА	АА	АА	А	А	А
Твип. °С	820	810	810	810	820	820	820	820	820	820	820	820	820	830	830	830