



УКРАЇНА

(19) UA (11) 97450 (13) C2

(51) МПК

C03C 3/076 (2006.01)

C03C 3/078 (2006.01)

C03C 3/091 (2006.01)

C03C 3/093 (2006.01)

C03C 8/08 (2006.01)

C03C 8/04 (2006.01)

C03C 8/12 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СИЛІКОФОСФАТНЕ СКЛОКРИСТАЛІЧНЕ ПОКРИТТЯ

1

2

(21) а201015262

(22) 17.12.2010

(24) 10.02.2012

(46) 10.02.2012, Бюл.№ 3, 2012 р.

(72) САВВОВА ОКСАНА ВІКТОРІВНА, БРАГІНА ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, БАБІЧ ОЛЕНА ВІКТОРІВНА, ШАЛИГІНА ОКСАНА ВІКТОРІВНА, ПОКРОЄВА ЯНА ОЛЕКСАНДРІВНА, ВОРОНОВ ГЕНАДІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол. Минск, "Наука и техника", 1972. - с. 160 – 168

RU 2207992 C2 10.07.2001

EP 1580172 A2 28.09.2005

US 20010023156 A1 20.09.2001

CN 1843995 A 11.10.2006

(57) Силікофосфатне склокристалічне покриття з антибактеріальним ефектом, що містить SiO_2 , K_2O , Na_2O , TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 , P_2O_5 , яке відрізняється тим, що додатково містить оксиди кальцію та цинку при наступному співвідношенні компонентів, мол. %: SiO_2 40,0-50,0; V_2O_5 5,0-7,0; K_2O 2,5-4,0; Na_2O 12,0-14,0; Al_2O_3 1,0-4,0; TiO_2 6,0-10,0; P_2O_5 4,0-6,0; CaO 5,0-10,0; ZnO 5,0-15,0.

Запропонований винахід належить до складів склокристалічних покриттів для антибактеріального захисту з високою хімічною стійкістю та низькою температурою варки і випалу, і може бути використаний при виготовленні емалевих виробів з маловуглецевої сталі архітектурно-будівельного призначення.

Проблеми екологічної безпеки за останній час привертають значну увагу суспільства. Тому навіть скромна за масштабами економія на охороні навколишнього середовища при сучасному рівні виробництва в майбутньому може обернутися багатомільйонними витратами [1]. Актуальність забезпечення антибактеріального захисту об'єктів життєдіяльності людини пов'язана зі зростанням та поширенням епідемій, зокрема пташиного грипу та грипу А Н1/Н1. Більшості інфекційним захворюванням можна запобігти. Однак, забезпечення індивідуальної гігієни людиною не може вирішити вказану проблему. Тому більшість провідних фахівців в галузі охорони здоров'я звертаються до ви-

користання сучасних технологічних рішень в різних сферах життєдіяльності людини [2].

На сьогоднішній день все більшої уваги набуває створення та використання в різних галузях промисловості й в побуті антибактеріальних матеріалів: пластмас, композиційних матеріалів, спеціальних стекол, а також металевих, полімерних, склокристалічних й склоемалевих покриттів. Ефективність та перспективність застосування саме склокристалічних покриттів обумовлені їх суттєвими перевагами перед іншими матеріалами. Основним аспектом при одержанні антибактеріальних склокристалічних покриттів є забезпечення їх бактерицидного ефекту за рахунок кристалізації скла при варці та склопокриттів на їх основі при термообробці сполук олігодинамічних компонентів Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ti^{4+} , Pb^{4+} та ін.

Однак, відомості про склади відповідних склокристалічних покриттів та технологію одержання антибактеріальних покриттів на їх основі відсутні. Незважаючи на актуальність створення та викори-

(13) C2

(11) 97450

(19) UA

стання подібних покриттів в нашій країні й наявності розвинутої вітчизняної емалювальної галузі в Україні не проводяться дослідження в даному напрямку. Все це обумовлює необхідність синтезу вітчизняних антибактеріальних склокристалічних покриттів та технології їх одержання.

Відомий склад нетоксичної фритованої цинквміщуючої поливи мас. %:

SiO ₂	42,97 - 40,01
B ₂ O ₃	12,28 - 13,19
Al ₂ O ₃	10,30 - 29,38
MgO	0,07 - 0,08
ZnO	10,34 - 18,53
K ₂ O	0,87 - 0,93
Na ₂ O	6,14 - 6,59
TiO ₂	6,9 - 7,42.

Полива характеризується високою хімічною стійкістю та розширеним інтервалом випалу 810-940 °С. Однак, дане склопокриття має ТКЛР у межах (50,02-58,70)·10⁻⁷ 1/град, що не відповідає значенню ТКЛР покривної емалі необхідного для забезпечення високих експлуатаційних властивостей захисного покривного склопокриття по сталі [1].

Відомий склад антибактеріального скла складу мас. %:

SiO ₂	5
B ₂ O ₃	50
Al ₂ O ₃	10,0
MgO	0,07 - 0,08
ZnO	20
K ₂ O	5,0
PbO	10,0
As ₂ O ₃	<1,0.

Дані стекла проявляють високу бактерицидну дію лише до бактерій Coli-групи, спороутворювачів і сарцин жовтих, однак є нестійкими до дії *Aspergillus fumigatus* та *Aspergillus niger* [2]. Окрім, вибіркової бактерицидної дії до широкого спектра мікроорганізмів дане скло є прозорим, тому не може бути використане як покривна емаль по сталі з визначеними технологічними та естетико-декоративними характеристиками.

Найбільш близькою за технічною суттю є склоподібна силікатна емаль запатентована ВАТ "Кировский завод" (Росія). Винахід належить до складів склоподібних силікатних емалей для покриття чавунних санітарно-технічних виробів, таких як ванни, душеві піддони, мийки тощо [3]. Склад вміщує наступні компоненти мас. %:

SiO ₂	15,0 - 35,0
K ₂ O	1,5 - 7,0
Na ₂ O	11,0 - 18,0
B ₂ O ₃	19,0 - 35,0
MgO	0,5 - 1,3
TiO ₂	4,0 - 18,0
Al ₂ O ₃	7,5 - 21,0
P ₂ O ₅	1,0 - 10,0
Ag ₂ O	0,01 - 0,1

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 бактериостатичним ефектом, має рівномірний білосніжний колір та блиск. Однак, вміст в даному покритті Ag₂O є економічно неефективним, оскільки значно підвищує вартість склоемалевого покриття.

В основу винаходу поставлено задачу - розробити склад фрити для одержання антибактеріального емалевого покриття з хімічною стійкістю температурою варки 1250 °С, температурою випалу 800 °С, яке може використовуватися при виготовленні емалевих виробів архітектурно-будівельного призначення.

В основу створення антибактеріальних склоемалевих покриттів покладена ідея поєднання поліфункціональних склоемалей та покриттів на їх основі з бактерицидною дією катіонів Zn²⁺ та Ti⁴⁺.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується, силікофосфатне склокристалічне покриття з антибактеріальним ефектом включає K₂O, Na₂O, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅ і відповідно до винаходу містить CaO та ZnO при наступному співвідношенні компонентів, мол. %:

SiO ₂	40 - 50
B ₂ O ₃	5 - 7
K ₂ O	2,5 - 4,0
Na ₂ O	12 - 14
Al ₂ O ₃	1 - 4,0
TiO ₂	6,0 - 10;
P ₂ O ₅	4 - 6;
CaO	5 - 10;
ZnO	5 - 15.

Забезпечення антибактеріальних властивостей покриття відбувається за рахунок синтезу бактерицидної 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 CaO/P₂O₅ та ZnO/TiO₂ для кристалізації відповідно фосфатів кальцію, необхідних для живлення мікроорганізмів, та титанатів цинку - для їх знешкодження. Одночасна присутність в складі склопокриття вищенаведених кристалічних фаз створює значний бактерицидний ефект.

В лабораторних умовах виготовлено 5 складів силікофосфатної фрити, які запропоновано для одержання антибактеріального склокристалічного покриття та, для порівняння, силікатну фриту для одержання антибактеріального покриття - прототипу, що наведені у таблиці 1.

Таблиця 1

Оксидний склад	Фрита - прототип	Фрита 1 (за межами)	Фрита 2	Фрита 3	Фрита 4	Фрита 5 (за межами)
SiO ₂	15-35	50,0	45,0	45,0	45,0	40,0
B ₂ O ₃	19,0-35,0	6,0	5,0	5,5	5,0	7
K ₂ O	1,5-7,0	3	2,5	2,5	2,5	4
Na ₂ O	11,0-18,0	14	13,5	13,5	12,5	12
Al ₂ O ₃	7,5-21,0	4,0	2,0	2,0	2,0	1,0
TiO ₂	4,0-18,0	6	8,0	8,5	9,0	10
P ₂ O ₅	1,0-10,0	6,0	4,0	4,0	4,0	6,0
MgO	0,5-1,3					
CaO		6	10,0	9,0	10,0	5
ZnO		5,0	10,0	10,0	10,0	15,0
Ag ₂ O	0,01-0,1					

Фрити виготовляли за традиційною технологією, до якої входить шихтування сировинних матеріалів та варка фрити у корундових тиглях при температурі 1250 °С протягом 2 годин та витримці фрити при цій температурі протягом 0,5 години. Помел суміші 100 мас. ч. фрити силікофосфатної фрити (Ф) з доданням 40 мас. частин води, 5 мас. ч. глини здійснювали у лабораторному шаровому млині до повного проходження крізь сито № 006. Густина шлікерів дорівнювалась 1,72 г/дм³. Одержані шлікери наносили обливом на зразки зі сталі 08 кп з випаленим ґрунтовим покриттям, висушу-

вали при температурі 80-120 °С та випалювали в електричній печі при температурі 800 °С протягом 3-3,5 хвилини.

На одержаних зразках покриттів в лабораторних умовах визначали антибактеріальний ефект та хімічну стійкість антибактеріальних склокристалічних покриттів (АСП) за міждержавним ГОСТ 10798-93. Найвищим антибактеріальним ефектом, хімічною стійкістю та легкотопкістю характеризується АСП-3 та АСП-4 на основі фрити 3 та 4 відповідно (табл. 2).

Таблиця 2

Технологічні властивості	Фрита - прототип	АСП-1 (за межами)	АСП-2	АСП-3	АСП-4	АСП-5 (за межами)
T _{варки} , °С	1300	1300	1250	1250	1250	1250
T _{випалу} , °С	820	820	800	800	800	780
Хімічна стійкість, клас	В	А	В	А	А	С
Ступінь блиску, %	83	20	70	80	40	70
Антибактеріальний ефект, %						
Escherichia Coli	80	40	90	100	100	100
Staphylococcus	100	40	100	100	100	100

Однак АСП-4 має низький ступінь блиску внаслідок інтенсивної кристалізації фосфатів кальцію. Для АСП-2 підвищення вмісту Na₂O та зниження вмісту TiO₂ призводить до зменшення хімічної стійкості. Відхилення від замовлених меж компонентів в композиції АСП-1 призводить до зниження легкоплавкості внаслідок підвищення вмісту SiO₂ та зниження вмісту ZnO. Для АСП-5, яке також знаходиться за межами вмісту компонентів, зменшення вмісту SiO₂ до 40 мол. % значно позначається на зниженні хімічної стійкості, а підвищення вмісту ZnO до 15 мол. % несуттєво впливає на антибактеріальний ефект покриття, однак значно підвищує собівартість склокристалічного покриття.

Одержане антибактеріального склокристалічне покриття на основі композицій АСП-3 рівномірного білого кольору з блиском 70 % характеризується високими техніко-експлуатаційними характеристиками. Одержане покриття може бути рекомендоване при виготовленні емалевих виро-

бів архітектурно-будівельного призначення. Реалізація винаходу у виробництві дозволить одержати якісні склокристалічні покриття без використання дефіцитних матеріалів та при зниженні собівартості продукції.

Джерела інформації:

1. А. с. 1175904 СССР, МКИ С03С 8/04. Глазурь / И.А. Левицкий, Р.Н. Милевская (СССР). - №3739577/29-33; Заявл. 08.05.84; Опубл. 30.08.85, Бюл. № 32.

2. Безбородов М.А. Химическая устойчивость силикатных стекол / Безбородов М.А. / Минск, "Наука и техника", 1972. - С. 160-168.

3. Пат. 2207992 Российская Федерация, С03С8/08. Состав стекловидной силикатной эмали / Соколов В.М., Смирнов М.Ю., Цыганков СВ., Козина Н.А., Малахова В.В. Открытое акционерное общество "Кировский завод". - № 2001124710; Заявл. 07.09.2010, Опубл. 10.07.2003. - 4 с.

