



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **95136** (13) **U**  
(51) МПК  
**C03C 8/02** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2014 07367</b>	(72) Винахідник(и): <b>Курякін Микола Олександрович (UA), Брагіна Людмила Лазарівна (UA), Шалигіна Оксана Володимирівна (UA), Соболь Юлія Олегівна (UA), Капінос Мар'яна Миколаївна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>01.07.2014</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.12.2014</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.12.2014, Бюл.№ 23</b>	(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b>

## (54) ЛЕГКООЧИСНЕ СКЛОЕМАЛЕВЕ ПОКРИТТЯ

### (57) Реферат:

Легкоочисне склоемалеве покриття містить лугоборосилікатну та лугокальційборосилікатну фрити та додатково MgO з наступним вмістом компонентів, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	39,79-40,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,37-13,08
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	17,28-17,84
CaO+MgO	13,12-16,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76-0,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,10-3,14
TiO <sub>2</sub>	7,03-10,55
F	2,24-3,08,

причому співвідношення фрит витримують у межах, мас. %:

лугоборосилікатна фрита	50-75
лугокальційборосилікатна фрита	25-50.

UA 95136 U



Корисна модель належить до складів склоемалевих покриттів для захисту поверхні сталевих деталей побутових плит та спрямована на спрощення очищення нагрівальної побутової техніки від забруднень, що утворюються в процесі приготування страв, та на виключення необхідності використання агресивних лужних миючих засобів.

Одним з найбільш ефективних способів спрощення обслуговування побутового нагрівального обладнання, зокрема духових шаф газових та електричних плит побутового призначення, є застосування покриттів на основі склоемалей, які характеризуються полегшеним очищенням від харчових забруднень, або легкоочисних склоемалей. Полегшення очищення таких покриттів відбувається за рахунок їх високої хімічної стійкості класу, не нижче класу А+ за методикою стандарту ДСТУ EN 14483-1:2007, або класу А за методикою стандарту ISO 2721, та вільної поверхневої енергії покриттів не вище 55 мДж/м<sup>2</sup>.

Так, відомим є склад покривної легкоочисної або ЕТС (від англ. Easy to Clean) емалі для шлікерного нанесення [1], яка містить, мас. %: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-35,57-39,57; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30-34; K<sub>2</sub>O - 10-14; Na<sub>2</sub>O-10-13; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2-5; TiO<sub>2</sub>-0-3; ZnO-0-3; SiO<sub>2</sub>-0-1. Ця емаль може використовуватися як сама по собі, так і у сполученні з традиційною тугоплавкою склофритною з метою одержання мікрошорсткої поверхні покриття в результаті взаємодії відповідних склофаз.

Але дана емаль характеризується значним вмістом фосфор (V) оксиду, який є активним по відношенню до типових вогнетривких футерівок фритоварних печей. Це обумовлює необхідність використання для варки цієї фрити для футерівки таких печей спеціальних кислих або нейтральних вогнетривів. Крім того, склоемалеve покриття на основі цієї емалі характеризується хімічною стійкістю А за стандартом ISO 2722, яка не є максимальною (АА).

Відома також безґрунтова емаль для отримання легкоочисних покриттів за шлікерним та порошковим електростатичним способами [2], яка містить, мас. %: SiO<sub>2</sub>-45-55; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8-17; SrO+BaO - 1,8-17,7; Li<sub>2</sub>O-1,9-10; ZrO<sub>2</sub> - до 6; TiO<sub>2</sub>-2-11; K<sub>2</sub>O - 1,5-6; MoO<sub>3</sub>-1-4; Na<sub>2</sub>O-0,3-13; NiO - до 2; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - до 3; MnO - до 2,9; CoO - до 0,8; MgO - до 3; CaO - до 5; Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - до 2.

Недоліком цієї емалі є те, що вона містить значну кількість літій та молібден (VI) оксидів, які характеризуються високою вартістю, а також вмістом нікол (II) оксиду у кількості, що перевищує границі, дозволені міжнародним нормативом REACH (0,01 мас. %).

Найбільш близькою за технічною суттю та запропонованим технічним рішенням є легкоочисне покриття, яке містить декілька склакомпонентів [3], а саме 40-70 мас. % першого склакомпоненту, який складається з однієї або більше лугоборосилікатних фрит, до 30 мас. % другого склакомпоненту, який кристалізується при випалі та складається з однієї або більше лугоалюмофосфатних фрит і містить, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15-30; P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20-60; оксиди лужних металів - 5-30; та до 30 мас. %; третього склакомпоненту, який складається з однієї або більше цирконієвофосфатних фрит, що містять, мас. %: ZrO<sub>2</sub>-20-40; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-15-40; оксиди лужних металів - 5-30; SiO<sub>2</sub>-5-40.

Завдяки наявності таких різних за складом, інтервалом плавкості та кристалізаційною здатністю фрит ця композиція утворює при випалі покриття з мікрошорсткою поверхнею, що значною мірою обумовлює легкість його очищення. Крім того, склад цієї композиції обумовлює високу хімічну стійкість одержаного покриття - не нижче класу А за ISO 2722.

Недоліком цього покриття є те, що до його складу входять лугоалюмофосфатні та цирконієвофосфатні фрити, що містять у значній кількості фосфор (V) оксид, негативний вплив якого було відзначено вище. Крім того, воно складається мінімум з трьох склофрит, що негативно впливає на його технологічність в промислових умовах.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробити склад легкоочисного хімічно стійкого покриття з двох склакомпонентів, яке одержують за шлікерною технологією на поверхні сталевих деталей побутового нагрівального обладнання, що характеризувалося б поверхневою енергією не вище 56 мДж/м<sup>2</sup>, підвищеною мікротвердістю у порівнянні з традиційними емалевими покриттями та хімічною стійкістю не менше класу А+ за ДСТУ EN 14483-1:2007 та легкістю очищення за методикою Plum Jam [1] не менш 9 балів.

Технічний результат забезпечується тим, що за рішенням, яке пропонується, легкоочисне склоемалеve покриття містить лугоборосилікатну фриту та лугокальційборосилікатну фриту, згідно з корисною моделлю, додатково містить MgO з наступним вмістом компонентів, мас. %: SiO<sub>2</sub>-39,79-40,00; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-12,37-13,08; Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O - 17,28-17,84; CaO+MgO-13,12-16,90; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,76-0,77; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-2,10-3,14; TiO<sub>2</sub>-7,03-10,55; F-2,24-3,08, причому співвідношення фрит витримують у межах, мас. %: лугоборосилікатної фрити - 50-75 та лугокальційборосилікатної фрити - 25-50.

Забезпечення у складі фрити 2 молярного співвідношення компонентів CaO:SiO<sub>2</sub>=1:1,5 зумовлює кристалізацію воластоніту, який підвищує мікротвердість покриття, що є важливим для отримання легкоочисних покриттів, але стійких при цьому до подряпин, в які в подальшому можуть потрапляти харчові забруднення.

Наведений склад композицій забезпечує виконання основних умов для одержання легкоочисних емалевих покриттів із достатньо високою здатністю до легкого очищення, яка становить максимальні 9-10 балів за методикою тесту Plum Jam. Згідно з методикою даного випробування сливовий джем та оливкова олія окремо наносяться на холодну поверхню сталевих емальованих зразків, який має розміри 13×16×1 мм. Оливкова олія наноситься на зразки по краплі до товщини 900 мкм, а сливовий джем - з використанням кисточки до товщини 2 мм. Зразки нагріваються до температури 280 °С на 30 хв., щоб продукти пригоріли до зразка. Після нагрівання зразки охолоджують до кімнатної температури та вимочують протягом 5 хв. у розчині з температурою 60 °С, що містить 15 мл звичайного побутового рідкого миючого засобу у 5 л води. Після вимочування зразки оцінюються за легкістю видалення забруднень, що пригоріли, з використанням сухої тканини та побутової двобічної губки, яка має м'який та абразивний бік, згідно з системою оцінювання, наведеною в табл. 1, де бал "5" є найвищим показником легкості очищення для кожного з тестових продуктів, тобто сливового джему та оливкової олії.

Таблиця 1

Система оцінювання легкості очищення покриттів за випробуванням Plum Jam-тестом

Спосіб очищення	Бал
Поверхня зразка повністю очищується після витирання сухою тканиною	5
Поверхня зразка повністю очищується після витирання м'яким боком губки у промивному розчині	4
Поверхня зразка повністю очищується після витирання абразивним боком губки у промивному розчині	3
Поверхня зразка повністю очищується після витирання м'яким боком губки у промивному розчині з рідким абразивним миючим засобом	2
Якщо поверхню зразка і можна очистити, то тільки витиранням абразивним боком губки з рідким абразивним миючим засобом	1

В лабораторних умовах виготовлено 3 склади композиції для одержання запропонованого легкоочисного покриття, 2 склади композиції за його межами та, для порівняння, склад покриття-прототипу, що наведені у таблиці 2.

Покриття виготовлялись шляхом сумісного подрібнення у лабораторних фарфорових ступках фрит до проходження крізь сито 008. Композиції та добавки для отримання стійкої суспензії (5 мас. ч. глини та 0,5 мас. ч.  $\text{NaNO}_2$ ) змішували у воді, отриманий шлікер наносили на сталеві пластинки із випаленим шаром ґрунтової емалі, сушили при температурі 120-180 °С та випалювали при температурі 840 °С.

Для отриманих покриттів визначали вільну поверхневу енергію, хімічну стійкість за ДСТУ EN 14483, термостійкість за ГОСТ Р 50696-2006 мікротвердість, а також легкість очищення від харчових забруднень.

Показники наведені в таблиці 3, з якої видно, що запропоновані легкоочисні покриття характеризуються значною легкістю очищення - 9-10 балів.

Відхилення від заданих меж складу покриттів призводить до помітного зниження легкості їх очищення, зниження мікротвердості або хімічної стійкості.

Реалізація моделі в промисловості дозволить вирішити проблему полегшення очищення поверхонь деталей побутових плит та іншого нагрівального обладнання із маловуглецевої сталі шляхом виключення необхідності використання агресивних миючих засобів та підвищить споживчий рівень продукції із запропонованими покриттями.

Таблиця 2

Номер покриття	Співвідношення фрит-компонентів, мас. %		Хімічний склад покриття, мас. %							
	Фрита 1	Фрита 2	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO} + \text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	F
1	100	0	40,22	11,66	18,4	9,32	0,76	4,19	14,06	1,40
2	75	25	40,00	12,37	17,84	13,12	0,76	3,14	10,55	2,24
3	50	50	39,79	13,08	17,28	16,90	0,77	2,10	7,03	3,08
4	25	75	39,57	13,78	16,71	20,69	0,77	1,05	3,51	3,92

Продовження таблиці 2

Номер покриття	Співвідношення фрит-компонентів, мас. %		Хімічний склад покриття, мас. %							
	Фрита 1	Фрита 2	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	CaO + MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	F
5	0	100	39,35	14,49	16,15	24,48	0,77	-	-	4,76

Таблиця 3

Номер покриття	Легкість очищення від пригорілих харчових продуктів Q <sub>EC</sub> , бали			Хімічна стійкість за ДСТУ EN 14483-1:2007, клас	Термостійкість за ГОСТ Р 50696-2006	Загальна вільна поверхнева енергія γ <sub>s</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	Мікротвердість, ГПа
	Сливовий джем	Оливкова олія	Сума (з 10 балів)				
1	4	4	8	AA	+	56,82	4,80
2	5	5	10	AA	+	54,38	5,13
3	5	4	9	A+	+	55,65	6,87
4	4	3	7	<A	+	56,08	7,54
5	4	3	7	<A	+	56,05	8,86
прототип	3	5	8	A	+	53,90	7,69

Джерела інформації:

- 5 1. Pat. 7005396 B2 USA IPC C03C 8/08, C03C 8/22, C03C 3/17, C03C 3/19. Enamel Composition. / Espargilliere S., Schanne A., Roques F.; applicant and assignee Ferro France-S.A.R.L, Saint Dizier. - № 10/311182; Filed 07.25.2001; Date of Patent 03.28.2006.
2. Pat. EP 1256556 Europe IPC C03C 8/02. Porcelain Enamel Composition. / Eckmann J.C., Oumoumeme M.A.A., Roques F.; applicant and assignee Ferro France S.A.R.L., Saint Dizier. - № 01111365.1; Filed 09.05.2001; Date of Patent 13.11.2002. - Bulletin 2002/46.
- 10 3. Pat. USA 6511931 B1 IPC<sup>7</sup> C03C 8/22, C03C 3/21, C03C 8/08, C03C 27/00, C03C 4/20. Easy-To-Clean Matte Acid Resistant Ground Coat. / Baldwin C A.; applicant and assignee Ferro Corporation, Cleveland. - № 09/906177; Filed 07.16.2001; Date of Patent 01.28.2003.

15

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Легкоочисне скломалеве покриття, що містить лугоборосилікатну фриту та лугокальційборосилікатну фриту, яке **відрізняється** тим, що додатково містить MgO з наступним вмістом компонентів, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	39,79-40,00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,37-13,08
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	17,28-17,84
CaO+MgO	13,12-16,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76-0,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,10-3,14
TiO <sub>2</sub>	7,03-10,55
F	2,24-3,08,

- 20 причому співвідношення фрит витримують у межах, мас. %:
- |                                |        |
|--------------------------------|--------|
| лугоборосилікатна фрита        | 50-75  |
| лугокальційборосилікатна фрита | 25-50. |

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601