



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 933 A1

4(51) C 01 B 33/20
C 03 C 1/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 297 868 2

(22) 18.12.86

(44) 16.03.88

(71) VEB Mikroelektronik Leuchtstoffwerk, Ernst-Thälmann-Straße 12, Bad Liebenstein, 6202, DD

(72) Hagemeister, Burkhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Messerschmidt, Siegrid; Necke, Rosemarie; Kaiser, Karl-Heinz, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote

(55) Glaslote, Inertstoff, Zinksilikat, Gemisch, Zinkoxid, amorphe Kieselsäuren, Fluoride, Alkaliverbindungen, Erdalkaliverbindungen, Temperaturbereich

(57) Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat, das als Inertstoff für Glaslote verwendet wird. Ziel der Erfindung ist dessen ökonomische und reproduzierbare Herstellung. Erfindungsgemäßes Merkmal ist die Verwendung amorpher, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren, die im Gemisch mit ZnO, speziellen Fluoriden und sinternd wirkenden Stoffen aus der Reihe der Alkali- und/oder Erdalkaliverbindungen im Temperaturbereich von 1100 bis 1250 °C, vorzugsweise 1130 bis 1160 °C, zu kristallinem Zinksilikat umgesetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote, **gekennzeichnet dadurch**, daß als SiO_2 -Komponente synthetische, amorphe bzw. nichtkristalline, feinteilige bzw. hochreaktive, gefällte oder pyrogene Kieselsäure verwendet wird, die im Gemisch mit ZnO sowie mineralisierend und sinternd wirkenden Stoffen thermisch zu kristallinem Zinksilikat umgesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als mineralisierend wirkende Stoffe die Fluoride des Zinks, der Alkali- oder Erdalkalimetalle verwendet werden, welche derart anzuwenden sind, daß das Gemisch eine Konzentration von 0,01 bis 0,06, vorzugsweise 0,03 mol F/mol Si enthält.
3. Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als sinternd wirkende Stoffe Verbindungen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, welche thermolytisch die entsprechenden Metalloxide bilden, oder die Halogenide dieser Metalle verwendet werden, indem dem Gemisch ein Alkalimetallgehalt von 0,005 bis 0,05, vorzugsweise 0,015 mol/mol Si und/oder ein Erdalkalimetallgehalt bis zu 0,3 mol/mol Si zugesetzt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch bei einer Temperatur von 1060 bis 1230°C, vorzugsweise 1120 bis 1160°C zu kristallinem Zinksilikat umgesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat (Zn_2SiO_4), das als Inertstoff für Glaslote verwendet wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß zur Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten niedrig schmelzender Gläser an den jeweiligen Anwendungszweck polykristallines Zn_2SiO_4 (Willemite) verwendet wird, das als Inertstoff im jeweils erforderlichen Anteil mit dem pulverisierten Glas zu einem Komposit, dem sog. Glaslot, vermischt wird. Zur Erzielung der erforderlichen Verarbeitungseigenschaften des Glaslotes muß das verwendete Zn_2SiO_4 inert gegenüber der schmelzflüssigen Glasphase sein und eine spezifische Teilchengrößenverteilung haben. Des Herstellungsaufwandes wegen verursacht die Zn_2SiO_4 -Komponente daher einen beachtlichen Kostenanteil im Glaslot.

Zur Herstellung von Zn_2SiO_4 als Inertstoff in Glasloten ist gemäß der USA-Patentschrift 4310357 ein Verfahren bekannt, nach welchem Zn_2SiO_4 durch Glühen eines stöchiometrischen Gemisches von Zinkoxid (ZnO) und Quarzsand (SiO_2) über ca. 15 Stunden bei 1450°C ersintert wird.

Zur Verbesserung dieses kostenintensiven Verfahrens werden daher nach der USA-Patentschrift 4522925 dieselben Komponenten als Preßlinge des Gemisches der Oxide bei $1350 \pm 25^\circ\text{C}$ umgesetzt, wobei der ökonomische Effekt einer Temperatursenkung durch die erforderliche längere Glühzeit partiell jedoch wieder aufgehoben wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote, welches frei ist von den oben angegebenen Mängeln der bekannten technischen Lösungen und es gestattet, den Inertstoff ökonomisch und reproduzierbar herzustellen.

Wesen der Erfindung

Die Mängel der bekannten technischen Lösungen bestehen in dem technischen Aufwand zur Erzeugung eines geeignet kristallinen Zn_2SiO_4 , der eine Umsetzung von ZnO mit dem natürlichen, vergleichsweise reaktionsträgen, kristallinen SiO_2 (Quarzsand) erfordert.

Um den beschriebenen Nachteilen zu begegnen, wird ein Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote vorgeschlagen, dessen erfindungsgemäßes Merkmal in der Verwendung synthetischer, amorpher bzw. nichtkristalliner, feinteiliger bzw. hochreaktiver, gefällter oder pyrogener Kieselsäuren als SiO_2 -Komponente besteht, die im Gemisch mit ZnO sowie mineralisierend und sinternd wirkenden Stoffen thermisch zu kristallinem Zinksilikat umgesetzt wird.

Es ist allgemein bekannt, daß künstlicher Willemits auch unter Verwendung amorpher Kieselsäuren herstellbar ist und bei der Synthese anwesende Fluoride mineralisierend wirken. Ebenso ist bekannt, daß im Gastgitter des Willemits das Zink je nach Anwendungszweck anteilig durch andere Metalle substituiert werden kann, welche gleichzeitig die Synthesebedingungen beeinflussen. Dennoch ist kein Verfahren bekannt, das unter Verwendung amorpher Kieselsäuren sowie unter Angabe notwendiger Hilfsstoffe und erforderlicher Reaktionsbedingungen die Herstellung von Zinksilikat beschreibt, das als Inertstoff für Glaslote geeignet ist.

Überraschend wurde daher gefunden, daß eine derartige Synthese bei sehr niedriger Reaktionstemperatur gelingt, wenn im Reaktionsgemisch von ZnO und amorphen Kieselsäuren gleichzeitig mineralisierend und sinternd wirkende Stoffe vorhanden sind.

Insonderheit wurde gefunden, daß als mineralisierend wirkende Stoffe vor anderen die Fluoride des Zinks, der Alkali- oder der Erdalkalimetalle geeignet sind, welche derart anzuwenden sind, daß das Reaktionsgemisch eine Konzentration von 0,01 bis 0,06, vorzugsweise 0,03 mol F/mol Si enthält. Als Stoffe mit sinternder Wirkung eignen sich erfindungsgemäß die Verbindungen der Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, die thermolytisch die entsprechenden Metalloxide bilden, oder die Halogenide dieser Metalle (Austauschmetalle). Der Metallgehalt des Gemisches an zugesetzten Verbindungen der Alkalimetalle beträgt 0,005 bis 0,05, vorzugsweise 0,015 mol/mol Si, während die Verbindungen der Erdalkalimetalle bis zu einem Metallgehalt von 0,3 mol/mol Si zugesetzt werden können. Der gegenüber der formelreinen Zusammensetzung des Willemits maximal anwendbare Zn-Gehalt ist um die äquimolaren Metallanteile aller anderen zugesetzten Metallverbindungen zu reduzieren.

Den mineralisierend und sinternd wirkenden Stoffen ist deren reaktionsbeschleunigende Wirkung gemeinsam, welche eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur ermöglicht. Dabei begünstigen die Fluoride jedoch das Kristallwachstum durch chemischen Transport, während die Austauschmetalle gleichzeitig die Feststoffdiffusion fördern. Das Reaktionsgemisch wird daher in Gefäßen geglüht, die ein vorzeitiges Entweichen der thermisch aus dem Gemisch freigesetzten und das Kristallwachstum bestimmenden Atmosphäre flüchtiger Fluoride verhindern. Die Glüh Temperatur beträgt 1060 bis 1230°C, vorzugsweise 1120 bis 1160°C, die Glühzeit 2 bis 6 Stunden, vorzugsweise 4 Stunden.

Das anfallende polykristalline Glühgut, dessen Einzelteilchen in einer annähernden Normalverteilung vorliegen, läßt sich durch einen anschließenden Vermahlprozeß leicht in die Einzelteilchen zerlegen und die Teilchengrößenverteilung in Richtung der für den Anwendungszweck notwendigen fraktionellen Massenanteile denaturieren. Das Endprodukt wird durch Sieben auf die Teilchengrößen $\leq 40 \mu\text{m}$ begrenzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Zinksilikat für Glaslote beinhaltet folgende Verfahrensschritte:

- Herstellung des Reaktionsgemisches
Die beschriebenen Komponenten werden in einem Mischaggregat intensiv vermischt.
- Glühprozeß
Das Reaktionsgemisch wird unter den beschriebenen thermischen Bedingungen in abgedeckten Glühgefäßen zu einem kompakten Glühgut von polykristallinem Zinksilikat umgesetzt.
- Aufbereitung des Glühgutes
Das Glühgut wird in einem Zerkleinerungsaggregat vermahlen und das zerkleinerte Gut über ein Siebagggregat gesiebt.

Ausführungsbeispiel

157 kg ZnO, 60 kg SiO₂ (als wasserhaltige oder wasserfreie Kieselsäure), 10 kg Ba CO₃, 1 kg ZnF₂ und 0,7 kg Na₂CO₃ werden gemischt, das Gemisch portionsweise in Glühgefäßen 4 Stunden bei 1140°C geglüht, das Glühgut in einer Hartporzellantrommelmühle zerkleinert und über ein Sieb von 40 μm Maschenweite abgesiebt.