

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 1 月 9 日 (09.01.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/005406 A1

- (51) 国际专利分类号:
C03C 3/115 (2006.01) C03C 3/118 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/086896
- (22) 国际申请日: 2012 年 12 月 19 日 (19.12.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210227043.4 2012 年 7 月 3 日 (03.07.2012) CN
- (71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (72) 发明人: 郑锦清 (ZHENG, Jinqing); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。余其俊 (YU, Qijun); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。郑铁励 (ZHENG, Tieli); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。
- (74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 3912 室, Guangdong 510620 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: LEAD-FREE FUSIBLE GREEN AND ENVIRONMENT-FRIENDLY GLASS AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种无铅易熔绿色环保玻璃及其制备方法

(57) Abstract: Lead-free fusible green and environment-friendly glass and a preparation method thereof. The preparation method comprises the steps of: mixing weighted materials according to a proportion, then putting the weighted materials into a fusing crucible or a hearth of a fusing glass melt to heat to the set temperature and keep the temperature for a certain period of time so as to obtain the lead-free glass melt with uniform components, and finally cooling and crushing the glass melt. According to the method, leading-in of too much lead and low-melting point noble metal in a common low-softening point glass component is overcome; an obtained softening temperature of the glass is 480°C - 600°C; physical and chemical performance is stable without devitrification, and the glass has a low linear expansion coefficient, high anti-scratching mechanical strength and the like. The glass can be widely applied to low-temperature sealing welding of soldering flux, can be used as a glass binder of a thick-film circuit conduction band and element size, and coverage and protection glaze of the thick-film circuit, and can further be used as a powder paint glaze constituent for low-temperature surface treatment, coating, decorating and protecting of metal and material components.

(57) 摘要: 一种无铅易熔绿色环保玻璃及其制备方法, 该制备方法包括: 按配比把称取的原材料混合, 然后置于熔制坩埚或熔制玻璃熔体的炉膛中升温至设定温度并保温一定时间, 得到组成均匀的无铅玻璃熔体, 最后经冷却及粉碎。该方法避免了常规低软化点玻璃组分中大量铅及低熔点贵金属化合物的引入, 得到的玻璃的软化温度为 480°C-600°C, 物理化学性能稳定、不析晶, 具有低线性膨胀系数、高抗刮蹭机械强度等特点。所述的玻璃可广泛应用于低温密封焊接焊料, 也可作为厚膜电路导带及元件浆料的玻璃粘结剂及厚膜电路覆盖保护釉料, 还可作为金属及一些材料部件的低温表面处理、涂覆、装饰、保护作用的粉体涂料釉料组分。

WO 2014/005406 A1

一种无铅易熔绿色环保玻璃及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及玻璃材料技术领域，具体涉及一种低熔点不含铅的绿色环保玻璃材料及其制备方法。

[3] 背景技术

[4] 低温玻璃是一类广泛用于电气产品封接及保护、金属部件及制品表面保护及装饰低温釉料的重要材料。目前，低温玻璃焊料，低温玻璃涂料及其制造、应用技术已十分成熟。

[5] 从配方类看，无论是有氧的、无氧的或两者的混合型玻璃，其组分除了许多必需的共有化合物（如 SiO_2 、 B_2O_3 及硼酸等）外，大都含有较大组分比的铅及一些低熔点贵金属及非金属（如铋、铊、钒、碲、锗、铟、砷等）化合物。尽管大组分的铅的引入及其它贵金属及非金属化合物的搭配制备了各种各样的具有合适软化温度，线性膨胀系数及一定的化学稳定性的易熔玻璃，但在玻璃熔制的过程，作为玻璃形成体的 Pb-Si-O 网络仍然会使大量的铅形成 PbO 气氛挥发，造成严重的环境污染。重金属铅对人体实际上是一种超毒物质。2003年1月27日欧洲议会及参议会指令2002/95/EC《限制在电气及电子设备中使用某种有害物质》（RoHS），要求确保2006年7月1日起投入市场的产品不含有某种有害物质。铅为RoHS指定归属重毒金属，是一种损害人体大脑、神经系统、记忆、注意力及听力的致癌物质，其在物质的相关制品中的限量仅为1000 ppm。自此，产品的无铅化已成为多年来新材料及相关制备工艺研究的一大热门课题。另外，铅的严重腐蚀性对玻璃熔制设备（如炉膛、炉体、刚玉和高铝坩埚甚至白金坩埚）也有极高的腐蚀破坏性。这从另一角度大大地增加了产品的成本。

[6] 本发明的无铅易熔玻璃材料及其制备方法，可以克服现有技术的许多缺点。是一种廉价的无铅易熔高技术性能的环保绿色玻璃材料。

[7] 发明内容

[8] 本发明的目的在于克服目前已有技术的缺点，提供一种无铅易熔绿色环保玻璃

及其制备方法。所制备的玻璃具有高化学稳定性、低线膨胀系数、低的合适的软化温度，不含铅及一类低熔点贵金属及非金属化合物。本发明的玻璃组成不仅采用低成本的少数种类的原材料，制备工艺也极其简单：原材料简单混合、熔制温度低、保温时间短。制备的玻璃通透不重结晶。由于其高的化学稳定性、低线膨胀系数、低的合适的软化温度，使其单独或与其它化合物结合作为焊料、釉料的主要组分，具有对线膨胀系数，软化温度可调的高能动性，是一种高性能廉价的环保绿色材料。本发明通过如下技术方案实现。

[9] 一种无铅易熔绿色环保玻璃，其特征在于以重量份数计，由以下的成分组成：

[10] SiO_2 50-70

[11] Al_2O_3 0-12

[12] TiO_2 0-8

[13] ZnO 4-7

[14] K_2SiF_6 4-10

[15] B_2O_3 10-15。

[16] 上述的无铅易熔绿色环保玻璃中，无铅易熔绿色环保玻璃不含铅及典型常用的低熔点贵金属及非金属。所述典型常用的价格较为昂贵的低熔点金属为铋、铊、钒、锗、铟中一种以上，所述典型常用的价格较为昂贵的低熔点非金属为砷和碲中一种以上。

[17] 上述无铅低熔点绿色环保玻璃的制备方法，包括下述步骤：

[18] 1) 依据熔具坩埚或玻璃熔制炉炉膛生料化合物的合适承装或装填量，按权利要求1将各原料置于搅拌机内搅拌混合10-20秒钟，并一次性倒入坩埚放入炉中或一次性倒入装盛熔制玻璃炉膛；

[19] 2) 使熔制炉炉温升至1000-1100°C间的设定温度点并保温15-30分钟，玻璃处于低粘度充分熔融的状态，取出后经冷却或倒入水中淬火成玻璃颗粒。

[20] 进一步优化的，所述玻璃颗粒还经破碎机粉碎制成玻璃粉。

[21] 进一步优化的，步骤2) 以400°C/小时升温至1000-1100°C。

[22] 进一步优化的，结合步骤2) 中通过熔制炉分批进料及出料实行连续性生产。

[23] 上述的无铅低熔点绿色环保玻璃的制备方法，包括下述步骤：

- [24] 1) 依据熔具坩埚或玻璃熔制炉炉膛生料化合物的合适承装或装填量,按权利要求1将各原料置于搅拌机内搅拌混合10-20秒钟,并一次性倒入坩埚放入炉中或一次性倒入装盛熔制玻璃炉膛;
- [25] 2) 使熔制炉炉温升至1000-1100°C间的设定温度点并保温15-30分钟,玻璃处于低粘度充分熔融的状态,取出后经冷却或倒入水中淬火成玻璃颗粒。
- [26] 上述的无铅低熔点绿色环保玻璃的制备方法中,所述玻璃颗粒还经破碎机粉碎制成玻璃粉。
- [27] 上述的无铅低熔点绿色环保玻璃的制备方法中,步骤2)以400°C/小时升温至1000-1100°C。
- [28] 本发明制得的无铅低熔点绿色环保玻璃广泛用于必须进行低温密封焊接的电子器件或相关设备部件的玻璃封焊厚膜集成电路印刷的导带、阻、容、感等厚膜电路元件的浆料的玻璃粘结剂、厚膜集成电路的导带及厚膜元件表面覆盖保护玻璃釉、金属表面保护和装饰的表面漆釉等。
- [29] 与现有技术相比,本发明具有下述优点:
- [30] 1、本发明制备的材料是一种无铅及不含有传统采用铅及一些具有低熔点的贵金属或非金属的化合物结合制备的易熔玻璃,是一种环保的绿色材料。
- [31] 2、本发明制备的材料具有高的化学稳定性、低线膨胀系数、玻璃透光性好、不析晶、抗刮蹭机械强度高综合优点。当玻璃自身作为釉料的主成分引入其他应用时,其性能更适应组分的广泛范围调整。
- [32] 3、本发明的材料制备工艺简单,其熔制温度低、保温时间短、对坩埚及炉体腐蚀少,可采用廉价工业纯级的原材料进行连续生产等。本发明的材料是一种低成本高性能的产品。
- [33] 具体实施方式
- [34] 下述结合具体实施例对本发明的实施作进一步说明,但本发明的实施和保护不限于此。
- [35] 实施例 1
- [36] 组成如下表 1 所示。
- [37] 表 1

[Table 1]

原材料	配比（重量份）
SiO ₂	56
Al ₂ O ₃	12
TiO ₂	8
ZnO	4
K ₂ SiF ₆	8
B ₂ O ₃	12

[38] 按上述配比称好原材料，并置于搅拌机内搅拌混合10秒钟，取出后一次性装入高铝坩埚置于熔制炉中。按400°C/小时升温制度使炉温达到800°C，保温10分钟后按600°C/小时升温制度使炉温升至1100°C并保温15分钟，停炉快速取出坩埚，并把熔融玻璃液倒入水中淬火产生玻璃碎粒，滤去水份后于烘箱烘干，冷却后置于破碎机及球磨机中再行粉碎并过400目筛，即制成本发明的一种玻璃粉。

[39] 实施例 2

[40] 组成如表 2 所示。

[41] 表 2

[Table 2]

原材料	配比（重量份）
SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	8
TiO ₂	0
ZnO	7
K ₂ SiF ₆	10
B ₂ O ₃	15

[42] 按上述配比称好原材料，并置于搅拌机内搅拌混合10秒钟，取出后一次性装入

高铝坩埚置于熔制炉中。按400℃/小时升温制度使炉温达到800℃，保温10分钟后按600℃/小时升温制度使炉温升至1080℃并保温15分钟，停炉快速取出坩埚，并把熔融玻璃液倒入水中淬火产生玻璃碎粒，滤去水份后于烘箱烘干，冷却后置于破碎机及球磨机中再行粉碎并过400目筛，即制成本发明的一种玻璃粉。

[43] 实施例 3

[44] 组成如表3所示。

[45] 表 3

[46] [Table 3]

原材料	配比（重量份）
SiO ₂	68
Al ₂ O ₃	0
TiO ₂	1
ZnO	6
K ₂ SiF ₆	10
B ₂ O ₃	15

[47] 按上述配比称好原材料，并置于搅拌机内搅拌混合10秒钟，取出后一次性装入高铝坩埚置于熔制炉中。按400℃/小时升温制度使炉温达到800℃，保温10分钟后按600℃/小时使炉温升温至1050℃并保持15分钟，停炉快速取出坩埚，并把熔融玻璃液倒入水中淬火产生玻璃碎粒，滤去水份后于烘箱烘干，冷却后置于破碎机及球磨机中再行粉碎并过400目筛，即制成本发明的一种玻璃粉。

[48] 本发明的实施可依上述实施例在玻璃熔制炉中连续性生产进行。

[49] 采用本发明所提供的玻璃配方及制备方法，制得的易熔玻璃可达到下述的技术经济指标：

[50] 1、软化温度：480~600℃；

[51] 2、线膨胀系数：5~8×10⁻⁶/℃（-5~300℃区间）；

[52] 3、化学稳定性：100℃沸水中10h，重量损失≤0.1%；

[53] 4、本发明提供的配方的材料成本为5,000-6,000元/吨。

[54] 本发明的无铅易熔玻璃可以投入如下的应用例：

[55] 1、在所限定的成分组成范围内，按实施例制备玻璃粉，单独用这种玻璃粉或按要求加入调色料加工制成封焊焊料粉体。

[56] 2、在所限定的成分组成范围内，按实施例制备玻璃粉。以玻璃粉作为釉料或涂料的主成分，再按要求加入适量的着色氧化物、BaO、ZnO、B₂O₃制成釉料涂料粉体。最后，再根据要求在某应用专项的釉料、涂料粉体中对粘度的要求称取水及粘合剂，充分搅拌后制成釉浆料、水性漆涂料或印刷浆料。可以采取喷涂、浸涂、印刷等工艺对工件实施表面生料涂覆，待料干后可即进行低温快速烧成。该应用法适用于金属、陶瓷的表面涂覆、表面覆盖保护、表面装饰等，同时也适用于厚膜电路表面印刷导带和若干种类的表面印刷元件表面覆盖保护用的印刷浆料。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种无铅易熔绿色环保玻璃，其特征在于以重量份数计，由以下的成分组成：
- SiO₂ 50-70
- Al₂O₃ 0-12
- TiO₂ 0-8
- ZnO 4-7
- K₂SiF₆ 4-10
- B₂O₃ 10-15。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的 无铅易熔绿色 环保玻璃，其特征在于不含铅及典型常用的昂贵低熔点金属、非金属材料及其化合物。
- [权利要求 3] 根据权利要求2所述的无铅易熔绿色环保玻璃，其特征在于所述典型常用的昂贵低熔点金属为铋、铊、钒、锗、锑中一种以上，所述典型常用的昂贵低熔点非金属为砷和碲中一种以上。
- [权利要求 4] 权利要求1所述的无铅低熔点绿色环保玻璃的制备方法，其特征在于包括下述步骤：
- 1) 依据熔具坩埚或玻璃熔制炉炉膛生料化合物的合适承装或装填量，按权利要求1将各原料置于搅拌机内搅拌混合10-20秒钟，并一次性倒入坩埚放入炉中或一次性倒入装盛熔制玻璃炉膛；
 - 2) 使熔制炉炉温升至1000-1100°C间的设定温度点并保温15-30分钟，玻璃处于低粘度充分熔融的状态，取出后经冷却或倒入水中淬火成玻璃颗粒。
- [权利要求 5] 根据权利要求4所述的无铅低熔点绿色环保玻璃的制备方法，其特征在于所述玻璃颗粒还经破碎机粉碎制成玻璃粉。
- [权利要求 6] 根据权利要求4所述的无铅低熔点绿色环保玻璃的制备方法，其特征在于步骤2) 以400°C/小时升温至1000-1100°C。
- [权利要求 7] 根据权利要求4所述的无铅低熔点绿色玻璃的制备方法，其特征在于结合步骤2) 中通过熔制炉分批进料及出料实行连续性生产。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/086896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C03C 3, C03C 8

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNPAT: si, silic, zn, zinc, fluosilicate, silicofluoride, f, fluorin, b, boron, low, melt, ceramic, substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005139037 A (SAKAI GLASS KK et al.) 02 June 2005 (02.06.2005) claims 1 and 2, description, paragraphs [0010]-[0014], [0018] and [0022]	1-7
PX	CN 102775061 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 14 November 2012 (14.11.2012) claims 1-7	1-7
A	JP 61101433 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 20 May 1986 (20.05.1986) the whole document	1-7
A	CN 101549957 A (UNIV DONGHUA) 07 October 2009 (07.10.2009) the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 March 2013 (15.03.2013)	Date of mailing of the international search report 18 April 2013 (18.04.2013)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LIU, Shimin Telephone No. (86-10) 62084850

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/086896

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005139037 A	02.06.2005	JP 4022511 B2	19.12.2007
CN 102775061 A	14.11.2012	None	
JP 61101433 A	20.05.1986	JP 4044612 B	22.07.1992
CN 101549957 A	07.10.2009	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/086896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C03C 3/115 (2006.01) i

C03C 3/118 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/086896

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C03C3, C03C8

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

VEN, CNPAT: 硅, 锌, 氟, 硼, si, silic, zn, zinc, fluosilicate, silicofluoride, f, fluorin, b, boron, low, melt, ceramic, substrate

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	JP2005139037A (酒井硝子株式会社等) 02.6 月 2005 (02.06.2005) 权利要求 1-2, 说明书第 0010-0014、0018、0022 段	1-7
PX	CN102775061A (华南理工大学) 14.11 月 2012 (14.11.2012) 权利要求 1-7	1-7
A	JP61101433A (日本板硝子株式会社) 20.5 月 1986 (20.05.1986) 全文	1-7
A	CN101549957A (东华大学) 07.10 月 2009 (07.10.2009) 全文	1-7

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
15.3 月 2013 (15.03.2013)

国际检索报告邮寄日期
18.4 月 2013 (18.04.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

刘史敏
电话号码: (86-10) 62084850

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/086896

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
JP2005139037A	02.06.2005	JP4022511B2	19.12.2007
CN102775061A	14.11.2012	无	
JP61101433A	20.05.1986	JP4044612B	22.07.1992
CN101549957A	07.10.2009	无	

A. 主题的分类

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C03C 3/115 (2006.01) i

C03C 3/118 (2006.01) i