

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 10/10

C03C 8/02

C04B 41/50

C04B 33/24



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01813136.0

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1220646C

[22] 申请日 2001.7.18 [21] 申请号 01813136.0

[30] 优先权

[32] 2000.7.21 [33] EP [31] 00115736.1

[86] 国际申请 PCT/EP2001/008298 2001.7.18

[87] 国际公布 WO2002/008135 英 2002.1.31

[85] 进入国家阶段日期 2003.1.21

[71] 专利权人 意大利库劳比公司

地址 意大利芬奇

[72] 发明人 M·比托希 G·贝尔蒂

E·杰纳拉里

D·塞蒂姆布里布兰多

审查员 焦 健

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 11 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 玻璃陶瓷,及其制备和使用方法

[57] 摘要

描述了包含 SiO₃: 30 - 70%; Al₂O₃: 8 - 45%; M₂O: 8 - 30%; M' O: 0 - 30%; B₂O₃: 0 - 15%; P₂O₅: 0 - 15%; Zr₂O: 0 - 12%; TiO₂: 0 - 12% 的玻璃陶瓷, 其中, M 选自 Li, Na, K 或它们的混合物; M' 选自 Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Pb 或它们的混合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 玻璃陶瓷，具有高的热膨胀系数，以占总混合物量的百分比计，选自下列：

SiO ₂	42.3%
B ₂ O ₃	3.2%
P ₂ O ₅	0.6%
Li ₂ O	2.1%
K ₂ O	0.7%
Na ₂ O	22.2%
MgO	0.9%
BaO	0.2%
Al ₂ O ₃	26.1%
ZrO ₂	1.2%
TiO ₂	0.5%;

SiO ₂	50.4%
B ₂ O ₃	3.1%
Li ₂ O	7.3%
K ₂ O	6.2%
Na ₂ O	10.0%
Al ₂ O ₃	23.0%;

SiO ₂	42.8%
B ₂ O ₃	1.6%
P ₂ O ₅	1.6%
K ₂ O	20.0%
Na ₂ O	2.0%
Al ₂ O ₃	32.0%;

SiO ₂	55.2%
K ₂ O	17.0%
Na ₂ O	5.0%
Al ₂ O ₃	18.0%
ZrO ₂	2.1%
TiO ₂	2.7%;

SiO ₂	62.1%
B ₂ O ₃	2.0%
K ₂ O	0.8%
Na ₂ O	10.0%
BaO	1.0%
Al ₂ O ₃	21.0%
PbO	3.1%;

SiO ₂	62.8%
K ₂ O	6.8%
Na ₂ O	7.4%
CaO	1.5%
BaO	1.0%
ZnO	1.0%
Al ₂ O ₃	19.0%
PbO	0.5%;

SiO ₂	42.0%
Na ₂ O	15.6%
CaO	5.8%
Al ₂ O ₃	36.0%
PbO	0.6%;
SiO ₂	54.2%
Li ₂ O	2.0%
Na ₂ O	16.5%
MgO	3.0%
Al ₂ O ₃	20.2%
TiO ₂	3.1%
PbO	1.0%;
SiO ₂	50.0%
K ₂ O	6.1%
Na ₂ O	18.1%
BeO	5.4%
Al ₂ O ₃	20.4%;
SiO ₂	45.2%
B ₂ O ₃	10.1%
K ₂ O	1.2%
Na ₂ O	19.6%
SrO	8.1%
CaO	2.4%
Al ₂ O ₃	12.3%
ZnO	1.1%;
SiO ₂	49.47%

B ₂ O ₃	4.90%
Li ₂ O	0.98%
Na ₂ O	7.59%
K ₂ O	2.35%
CaO	2.97%
Al ₂ O ₃	28.82%
ZrO ₂	2.92% ;

SiO ₂	49.47%
B ₂ O ₃	4.90%
Li ₂ O	0.98%
Na ₂ O	7.59%
K ₂ O	2.35%
CaO	1.97%
Al ₂ O ₃	28.82%
ZrO ₂	2.92%
ZnO	1.00% ;

SiO ₂	48.51%
B ₂ O ₃	4.80%
Li ₂ O	0.96%
Na ₂ O	7.44%
K ₂ O	2.30%
CaO	4.85%
Al ₂ O ₃	28.26%
ZrO ₂	2.86% ;

SiO ₂	47.57%
B ₂ O ₃	4.71%
Li ₂ O	0.94%
Na ₂ O	7.30%

K ₂ O	2.26%
CaO	1.89%
Al ₂ O ₃	27.71%
ZrO ₂	2.81%
ZnO	4.81%; 或
SiO ₂	43.56%
B ₂ O ₃	5.10%
Na ₂ O	19.10%
CaO	1.15%
Al ₂ O ₃	29.38%
ZrO ₂	1.72%。

2. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	42.3%
B ₂ O ₃	3.2%
P ₂ O ₅	0.6%
Li ₂ O	2.1%
K ₂ O	0.7%
Na ₂ O	22.2%
MgO	0.9%
BaO	0.2%
Al ₂ O ₃	26.1%
ZrO ₂	1.2%
TiO ₂	0.5%。

3. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	50.4%
B ₂ O ₃	3.1%
Li ₂ O	7.3%
K ₂ O	6.2%
Na ₂ O	10.0%
Al ₂ O ₃	23.0%。

4. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	42.8%
B ₂ O ₃	1.6%
P ₂ O ₅	1.6%
K ₂ O	20.0%
Na ₂ O	2.0%
Al ₂ O ₃	32.0%。

5. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	55.2%
K ₂ O	17.0%
Na ₂ O	5.0%
Al ₂ O ₃	18.0%
ZrO ₂	2.1%
TiO ₂	2.7%。

6. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	62.1%
B ₂ O ₃	2.0%
K ₂ O	0.8%
Na ₂ O	10.0%
BaO	1.0%
Al ₂ O ₃	21.0%
PbO	3.1%。

7. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	62.8%
K ₂ O	6.8%
Na ₂ O	7.4%
CaO	1.5%
BaO	1.0%
ZnO	1.0%
Al ₂ O ₃	19.0%
PbO	0.5%。

8. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	42.0%
Na ₂ O	15.6%
CaO	5.8%
Al ₂ O ₃	36.0%
PbO	0.6%。

9. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	54.2%
Li ₂ O	2.0%
Na ₂ O	16.5%
MgO	3.0%
Al ₂ O ₃	20.2%
TiO ₂	3.1%
PbO	1.0%。

10. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	50.0%
K ₂ O	6.1%
Na ₂ O	18.1%
BeO	5.4%
Al ₂ O ₃	20.4%。

11. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	45.2%
B ₂ O ₃	10.1%
K ₂ O	1.2%
Na ₂ O	19.6%
SrO	8.1%
CaO	2.4%
Al ₂ O ₃	12.3%
ZnO	1.1%。

12. 依据权利要求1的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	49.47%
B ₂ O ₃	4.90%
Li ₂ O	0.98%
Na ₂ O	7.59%
K ₂ O	2.35%
CaO	2.97%
Al ₂ O ₃	28.82%
ZrO ₂	2.92%。

13. 依据权利要求1的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	49.47%
B ₂ O ₃	4.90%
Li ₂ O	0.98%
Na ₂ O	7.59%
K ₂ O	2.35%
CaO	1.97%
Al ₂ O ₃	28.82%
ZrO ₂	2.92%
ZnO	1.00%。

14. 依据权利要求1的玻璃陶瓷, 包含:

SiO ₂	48.51%
B ₂ O ₃	4.80%
Li ₂ O	0.96%
Na ₂ O	7.44%
K ₂ O	2.30%
CaO	4.85%
Al ₂ O ₃	28.26%

ZrO₂ 2.86%。

15. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO₂ 47.57%

B₂O₃ 4.71%

Li₂O 0.94%

Na₂O 7.30%

K₂O 2.26%

CaO 1.89%

Al₂O₃ 27.71%

ZrO₂ 2.81%

ZnO 4.81%。

16. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷, 包含:

SiO₂ 43.56%

B₂O₃ 5.10%

Na₂O 19.10%

CaO 1.15%

Al₂O₃ 29.38%

ZrO₂ 1.72%。

17. 制备依据权利要求 1-16 的玻璃陶瓷的方法, 其中

a) 使原始材料熔化, 对其实施淬火以获得无定形态的熔块

b) 熔块在研磨机中研磨, 得到玻璃态粉末

c) 将粉末涂覆于所需的基底上, 非必要地与其它通常用于釉料和炻瓷生产的添加剂一起使用, 对基底进行一般的烧成步骤, 以获得所需的最终陶瓷产品。

18. 依据权利要求 17 的方法, 其中步骤 (a) 按照已知技术, 将玻璃态物体冷却至室温, 随后进行通常的 termic cycle 以引起玻璃态物体的陶瓷化。

-
19. 依据权利要求 1 的玻璃陶瓷在制备瓷釉和炻瓷中的应用。
 20. 使用依据权利要求 1 的玻璃陶瓷制造的瓷砖。
 21. 使用依据权利要求 1 的玻璃陶瓷制造的卫生用具。
 22. 使用依据权利要求 1 的玻璃陶瓷制造的餐具。
 23. 使用依据权利要求 1 的玻璃陶瓷制造的砖。

玻璃陶瓷，及其制备和使用方法

发明领域

本发明涉及具有以下组成的玻璃陶瓷

SiO_2	30-70%
Al_2O_3	8-45%
M_2O	8-30%
$\text{M}'\text{O}$	0-30%
B_2O_3	0-15%
P_2O_5	0-15%
ZrO_2	0-12%
TiO_2	0-12%

其中：

M选自 Li, Na, K 或它们的混合物；

M'选自 Be, Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Pb 或它们的混合物；（其百分比按总混合物的重量计算）它们的制备，以及在釉面产品或炻瓷产品，陶瓷坯体或釉料生产中的使用。

现有技术水平

众所周知，玻璃是非晶材料，通过将结晶态化合物熔化，随后再将熔融的物质冷却获得。

相反的，玻璃陶瓷是玻璃态系统，当其在温度上升到 T_1 ，该 T_1 高于其玻璃化转变温度 T_g 并低于熔化温度时，出现晶核的形成（均匀或非均匀），随后是晶体的生长。

已知的玻璃陶瓷的制备方法通常包括：熔化原始材料成为熔体，随后通过快冷进行冷却使其达到玻璃非晶态的尺度，技术上称为熔块，然后，可能将其与其它添加剂一起施用在适当的多孔基底上（或者，如果需要炻瓷，加入到陶瓷坯体中其它必要的化合物中）并经历烧成过程，在此期间，发生玻璃相的结晶化，得到最终所需的陶瓷材

料。

另一种方法是，熔融体冷却后，对其进行适当的 termic cycle，以引起大块结晶的产生。

在 PCT/EP97/04387（在相同申请人名下）中报道了，如果对具有确定成份的熔块在烧成过程前进行研磨，将获得具有特别有利特性的产品。

玻璃态熔块的一个非常重要的性质是其热膨胀系数（ α ），由于在烧成步骤它们必须服从于其所用多孔基底的膨胀。这一点在被称为生产釉料和釉底料的单一烧成釉面（gres），双重快速烧成技术中尤为明显。

例如，在釉面或炻瓷砖样品的生产中，产品表面必须十分平坦，上述性质起到了关键作用。

至今为止，为了提高玻璃陶瓷的热膨胀系数，使用了两种不同的方法：

- a) 使用具有高氟含量的熔块；
- b) 使用具有高碱金属元素含量的熔块。

然而，上述两种方法均表现出严重的不足。事实上，使用具有高氟含量的熔块意味着污染问题，需要使用昂贵的方法来克服，但通常并不令人满意；另一方面，使用具有高碱金属元素含量的熔块，至今所了解的，经常无法结晶化成均匀的玻璃，比如在釉料的生产中，使产品容易受酸的破坏，甚至在含水介质中融解。

根据上面所述，研制新型玻璃陶瓷，使其具有所需的性能，特别是具有高热膨胀系数的重要性是显而易见的。

发明详述

由于新型玻璃陶瓷具有上面介绍的成份，本发明解决了上述问题。

依据本发明优选的玻璃陶瓷具有下述成份：

SiO ₂	40 - 60%
Al ₂ O ₃	12 - 40%
M ₂ O	10 - 28%
M'O	0 - 10%
B ₂ O ₃	0 - 10%
P ₂ O ₅	0 - 10%
ZrO ₂	0 - 5%
TiO ₂	0 - 5%

其中 M 和 M' 按上文的定义。

特别优选按上述定义的玻璃陶瓷，其中 M₂O 代表 Li₂O，Na₂O 和 K₂O 的混合物，按上述定义的混合物的总量为在其玻璃陶瓷混合物总重量中的百分比。

依据本发明的玻璃陶瓷的具体实施例具有下述所列成份：

化合物 1 (GV 1)

SiO ₂	42.3%
B ₂ O ₃	3.2%
P ₂ O ₅	0.6%
Li ₂ O	2.1%
K ₂ O	0.7%
Na ₂ O	22.2%
MgO	0.9%
BaO	0.2%
Al ₂ O ₃	26.1%
ZrO ₂	1.2%
TiO ₂	0.5%

化合物 2 (GV 2)

SiO ₂	42.6%
B ₂ O ₃	6.8%
K ₂ O	12.0%
Na ₂ O	12.0%
MgO	5.0%
ZnO	0.5%
Al ₂ O ₃	18.0%
ZrO ₂	5.1%

化合物 3 (GV 3)

SiO ₂	50.4%
B ₂ O ₃	3.1%
Li ₂ O	7.3%
K ₂ O	6.2%
Na ₂ O	10.0%
Al ₂ O ₃	23.0%

化合物 4 (GV 4)

SiO ₂	42.8%
B ₂ O ₃	1.6%
P ₂ O ₅	1.6%
K ₂ O	20.0%
Na ₂ O	2.0%
Al ₂ O ₃	32.0%

化合物 5 (GV 5)

SiO ₂	55.2%
K ₂ O	17.0%
Na ₂ O	5.0%
Al ₂ O ₃	18.0%
ZrO ₂	2.1%
TiO ₂	2.7

化合物 6 (GV 6)

SiO ₂	62.1%
B ₂ O ₃	2.0%
K ₂ O	0.8%
Na ₂ O	10.0%
BaO	1.0%
Al ₂ O ₃	21.0%
PbO	3.1%

化合物 7 (GV 7)

SiO ₂	62.8%
K ₂ O	6.8%
Na ₂ O	7.4%
CaO	1.5%
BaO	1.0%
ZnO	1.0%
Al ₂ O ₃	19.0%
PbO	0.5%

化合物 8 (GV 8)

SiO ₂	42.0%
Na ₂ O	15.6%
CaO	5.8%
Al ₂ O ₃	36.0%
PbO	0.6%

化合物 9 (GV 9)

SiO ₂	78.7%
K ₂ O	10.2%
Al ₂ O ₃	11.1%

化合物 10 (GV 10)

SiO ₂	54.2%
Li ₂ O	2.0%
Na ₂ O	16.5%
MgO	3.0%
Al ₂ O ₃	20.2%
TiO ₂	3.1%
PbO	1.0%

化合物 11 (GV 11)

SiO ₂	50.0%
K ₂ O	6.1%
Na ₂ O	18.1%
BeO	5.4%
Al ₂ O ₃	20.4%

化合物 12 (GV 12)

SiO ₂	45.2
B ₂ O ₃	10.1%
K ₂ O	1.2%
Na ₂ O	19.6%
SrO	8.1%
CaO	2.4%
ZnO	1.1%
Al ₂ O ₃	12.3%

依据本发明的其它组合物列于下表:

表

%	GV 13	GV 14	GV 15	GV 16	GV 17
SiO ₂	49,47	49,47	48,51	47,57	43,56
B ₂ O ₃	4,90	4,90	4,80	4,71	5,10
Li ₂ O	0,98	0,98	0,96	0,94	0,00
Na ₂ O	7,59	7,59	7,44	7,30	19,10
K ₂ O	2,35	2,35	2,30	2,26	0,00
CaO	2,97	1,97	4,85	1,89	1,15
Al ₂ O ₃	28,82	28,82	28,26	27,71	29,38
ZrO ₂	2,92	2,92	2,86	2,81	1,72
ZnO	0,00	1,00	0,00	4,81	0,00

可使用依据本发明的玻璃陶瓷本身以便制备陶瓷，或者，加入到通常被用作制备坩堝或釉料的材料中。

除了上述的热膨胀系数的提高，依据本发明的玻璃陶瓷使（由于其“原位”结晶）瓷釉具有格外突出的乳浊作用，与使用加入到玻璃中的一般乳浊剂制得的瓷釉相比，具有更高的白度（WI），此外，由于在瓷釉表面上重结晶的晶体相的化学稳定性和高的机械性能，使基底具有了比传统瓷釉更好的物理化学特性。

依据本发明的玻璃陶瓷的制备方法基本上与已经使用在本领域的用于制备此类产品的方法相似。

熔化原始材料，对其实施快冷以获得无定形熔块，或者也可以，

按照已知的技术（轧制，浇注，玻璃吹制等）将玻璃态物体冷却至室温；然后，实加以通常的 termic cycle（退火、形核和生长），引起内力的松弛和玻璃质物体的陶瓷化。

然后，将熔块在研磨机上研碎，得到玻璃态粉末，并将涂覆于所需的基底上，可能与其它用于釉料或炻瓷生产的常用添加剂一起使用，对基底进行通常的烧成步骤，获得所需的最终陶瓷产品。

原始氧化物优选在池窑中熔化形成陶瓷熔块（也可以使用用于玻璃生产的燃气或电气窑炉），熔化温度通常在 1400 - 1500℃ 之间。

进行淬火时，用水或冷不锈钢圆柱进行冷却；如果优选需要大块的结晶，则使用一般玻璃工艺中已知的用于此目的的技术。

熔块的研磨使用已知技术（球磨，转筒磨等），依据以后应用的需要，粉末的最终尺寸一般在 5 - 50 微米（粉末），0.05-0.35 mm（熔块颗粒）或 0.14-0.63 mm（球颗粒）之间。

依照通常用于本领域的技术人员熟悉的此类工艺的技术和条件，通过研磨制得的粉末或颗粒能用于以下步骤（即，在最终釉面产品和炻瓷产品的制备中）。

正如上文所述，依据本发明的玻璃陶瓷能添加到通常用于炻瓷生产的材料中；添加依据本发明的玻璃陶瓷，可采用通常用于炻瓷生产的方法生产陶瓷，并大量节约了能源。

例如，在炻瓷坯体的生产中，向传统的生产炻瓷的原始材料混合物（例如：粘土，(Na, K)长石，Na长石，长石砂）中，按合适的比例，加入依据本发明的玻璃陶瓷。将混合物装入 Alsing 球磨机（连续或不连续），在水存在下研磨形成浆料，使用喷雾器将浆料干燥，形成中空的颗粒。颗粒通过传统压制方法形成所需要的形状。砖块在传统的窑炉中干燥，在 900° - 1230℃ 烧成，得到最终产品。

作为另外一种方法，玻璃陶瓷粉末可以在使用旋转犁形工具的圆筒腔中，与喷射干燥体混合，以改善烧结。

如果需要釉料，则依照合适的比例，将依据本发明的玻璃陶瓷和通常用于陶瓷釉料生产的原始材料（同上，但据了解，要考虑到着色金

属尽可能更纯)，装入 Alsing 球磨机中在水中研磨得到所谓的“釉料”，使用喷彩，线纹装饰模板（threading die），bell 或丝网印花在传统的基底上施釉，基底为经过粗制或素烧的，通过对喷雾或干燥研磨的粉末进行压制制得。采用沉落（falling）方式，干燥和/或颗粒化的釉料能够沉积在基底表面，并使用合适的配合剂固定在该表面上。或者，经研磨的釉料与炻瓷坯体结合，沉积在压制模中。基底在快速窑或隧道窑中， $900^{\circ} - 1230^{\circ}\text{C}$ 之间烧成（连续或不连续），得到最终产品，其中玻璃陶瓷引起了可控的结晶。

依据本发明的玻璃陶瓷能够用于瓷砖、卫生用具、餐具、砖的生产，使用该领域中已知的一般技术。

下面介绍一些制备依据本发明的玻璃陶瓷的实施例，以及它们在制备炻瓷和釉料中的用法。

实施例 1

向说明书中定义的玻璃陶瓷 GV 3 中（35%重量），加入粘土（10%重量），（Na, K）-长石（20%），Na-长石（30%重量），长石砂（5%重量）。将混合物放入 Alsing 球磨机（连续或不连续），在水存在下研磨形成浆料，使用喷雾器将浆料干燥，形成中空的颗粒，而后，使用传统的压制方法将颗粒制成瓷砖的形状。

瓷砖在传统的窑炉中干燥， $900^{\circ} - 1230^{\circ}\text{C}$ 下烧成制得最终产品。矿物和对瓷砖表面的 X-射线分析显示，得到的瓷砖的组成包括：合成的和晶化的材料，以及残留的玻璃相。

实施例 2

向说明书中定义的玻璃陶瓷 GV 4 中（50%重量），加入粘土（5%重量），（Na, K）-长石（30%），Na-长石（15%重量）。

将混合物放入 Alsing 球磨机，在水存在下研磨形成所谓的釉料，使用喷彩将其涂覆于传统的基底上。基底为粗制的，通过对通常喷雾研磨的粉末的压制得到。

基底在 $900^{\circ}\text{C} - 1230^{\circ}\text{C}$ 在快速窑或隧道窑（连续或不连续）烧成，得到其中玻璃陶瓷已诱发控制结晶的最终产品。

SEM 和 X-射线衍射显示，所获得的釉面瓷砖显现出玻璃相和结晶相部分，使产品具有格外分明的显微结构。