

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 17/10 (2006.01)

C09K 21/02 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01817050.1

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1257055C

[22] 申请日 2001.9.17 [21] 申请号 01817050.1

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 20 [33] GB [31] 0023020.1

[86] 国际申请 PCT/GB2001/004149 2001.9.17

[87] 国际公布 WO2002/024445 英 2002.3.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.8

[71] 专利权人 皮尔金顿公共有限公司

地址 英国默西赛德

[72] 发明人 K·S·瓦默 J·R·霍兰德

D·W·霍尔顿

审查员 史维宁

[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 任宗华

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

耐火层压材料的生产

[57] 摘要

在碳酸或 α - 羟基羧酸的盐如柠檬酸钾存在下, 通过在玻璃基质的表面上干燥水玻璃溶液, 生产膨胀的耐火层材的方法。 在起始的 5 小时干燥过程中, 优选在溶液的 pH 降低不大于 2 个单位的速率下进行干燥。 所得中间层提供改进的耐火性。

1. 一种在玻璃基质的表面上生产膨胀层的方法，该方法包括在玻璃的表面上涂敷碱金属水玻璃的溶液，和从该溶液中蒸发水，直到形成无机层，其特征在于水玻璃溶液包括碳酸或 α -羟基羧酸的碱金属盐。

2. 权利要求 1 的方法，其特征在于 α -羟基羧酸选自柠檬酸、苹果酸、酒石酸、羟基乙酸和乳酸。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于涂敷到玻璃表面上的水玻璃溶液具有 10.5-11.8 范围内的 pH。

4. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于在干燥步骤的起始 5 小时内，水玻璃溶液的 pH 下降不大于 2 个 pH 单位。

5. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于水玻璃溶液包括 0.1-2.0wt% 的盐。

6. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于水玻璃溶液包括多羟基化合物。

7. 权利要求 6 的方法，其特征在于多羟基化合物是二元醇、甘油或甘油衍生物或糖。

8. 权利要求 7 的方法，其特征在于多羟基化合物是甘油。

9. 权利要求 4 的方法，其特征在于将在其表面上涂敷水玻璃溶液的玻璃基质放置在加热的烘箱内干燥。

10. 权利要求 9 的方法，其特征在于干燥的无机膨胀层的含水量范围是 30-35wt%。

11. 权利要求 10 的方法，其中无机膨胀层为 0.3-5.0mm 厚。

12. 一种玻璃基质，它具有在其中的一个表面上的无机膨胀层，其中所述层材能通过权利要求 1-11 之任一项的方法来生产。

13. 一种层压的玻璃产品，其包括具有夹在 n 片玻璃之间的 $n-1$ 层膨胀层的玻璃片材，其特征在于膨胀层能通过权利要求 1-11 之任一项的方法来生产，其中 n 是整数并且 $2 < n < 9$ 。

耐火层压材料的生产

本发明涉及水玻璃组合物的新型生产方法，涉及通过该方法生产的组合物和涉及包括这种组合物的耐火玻璃层压材料作为在两块相对的玻璃片之间的膨胀层。

夹在两块相对的玻璃片之间、掺混膨胀的无机层的玻璃层压材料是已知的，其由Pilkington集团公司以商标PYROSTOP和PYRODUR销售的。当这种材料暴露于火焰时，无机层凸起并膨胀形成泡沫体。泡沫体提供热绝缘层，保护玻璃片远离火焰，以便玻璃部件的结构完整性得以维持，从而提供火焰蔓延的阻挡层。泡沫层的绝缘性能降低通过该层传播的热量，从而降低在玻璃部件的非火焰侧上材料燃烧的危险。掺混这种无机层的玻璃层压材料已被成功地用作耐火玻璃结构体。这种层压材料可包括夹有不止一层无机层的大于两片的玻璃片。取决于相关规则的严厉程度，已使用包括多至八层无机层的层压材料。多层层压材料相对厚和相应地昂贵。

通常主要由硅酸钠水玻璃或其与硅酸钾水玻璃的混合物形成膨胀的无机层。另外，该层可包括小量多羟基有机化合物如二元醇、甘油和其衍生物或糖。通常通过制备水玻璃的含水溶液，将该溶液施加到其中一块玻璃片上，并干燥过量水，从而形成无机层。典型地无机层包括约20wt%水（包括水合物中的水）和可变量的 Na_2SiO_2 ， $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ 。水玻璃溶液和无机层可含有可变比例的 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ，也可包括通过引入 K_2O 作为 Na_2O 的替代品而产生的含钾物质。

若想获得具有有用膨胀性能的任选地透明的层材，必须在仔细控制条件下进行干燥步骤。典型地，在高湿度条件下和在长时间段内例如12-24小时内进行干燥。这种冗长的方法增加了制造工艺成本和降低了生产设备的生产率。

美国专利4190698公开了中间层是硅酸盐水玻璃的玻璃层压材料，

和提出了加入水玻璃中的许多助剂，其中包括甘油、乙二醇、山梨醇、葡萄糖、淀粉、磷酸钠、铝酸钠、磷酸铝、硼砂、硼酸和胶态二氧化硅。据说，这些助剂改进中间层的耐火性能。

甘油是最常添加到硅酸盐水玻璃中，形成具有有利性能的中间层的助剂。甘油的存在降低了干燥过程中中间层的龟裂，从而促进透明的干燥中间层的形成。

含这些中间层的这些窗用玻璃(glazings)的耐火性部分依赖于尽可能长时间维持窗用玻璃的完整性，甚至当玻璃片在应力下龟裂时。在一些情况下，玻璃以灾难的方式龟裂，结果窗用玻璃可能不能通过特定的试验。我们已观察到当加热中间层时，这些故障可能与相对粗糙的泡沫体的形成有关。

我们现已发现在干燥步骤之前向水玻璃中溶液加入碳酸或 α -羟基羧酸的盐导致产生具有改进耐火性能的膨胀层。这些层材在暴露于火焰时产生更精细的泡沫体，和申请人认为这是改进的耐火性能的象征。盐的存在也可使干燥工艺能在较短的时间段内进行，而没有对产品质量产生任何有害的影响，从而改进生产设备的生产率。

本发明一方面提供了一种在玻璃基质的表面上生产无机膨胀层的方法，该方法包括在玻璃的表面上涂敷水玻璃的碱金属溶液，和从溶液中蒸发水，直到形成无机层，其中水玻璃溶液包括碳酸或 α -羟基羧酸的碱金属盐。所使用的盐优选不显著降低膨胀层光学性能或其耐火性能的盐。

本发明另一方面提供了一种层压的玻璃产品，其包括具有夹在 n 片玻璃之间的 $n-1$ 层膨胀层的玻璃片材，其特征在于膨胀层能通过本发明的方法来生产，其中 n 是整数并且 $2 < n < 9$ 。

有用的盐的实例包括 α -羟基羧酸（如柠檬酸、苹果酸、酒石酸、羟基乙酸和乳酸）的金属盐，特别是碱金属盐，现已发现它们在本发明的方法中都是有用的。已发现弱无机酸的盐如碱金属碳酸盐和碳酸氢盐是有用的。

为了有效而要求的盐的总量随缓冲剂和随水玻璃溶液的组成而变化。一般地，水玻璃溶液可包括 0.1-2.0wt%，优选 0.5-1.0wt% 的盐（干燥之前）。任何特定盐的最佳量完全受经验方式而确定。任何特定盐的过量使用可导致形成具有劣化耐火性能的（与已知的体系相

比)或不可接受地模糊(hazy)的干燥膨胀层。

碱金属硅酸盐水玻璃优选硅酸钠水玻璃。在配混本发明中优选使用的水玻璃是其中 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的重量比为至少2:1的那些,更优选重量比为至少2.5:1的那些,和最优选重量比为至少2.85:1的那些。

也可在本发明的组合物中使用除硅酸钠水玻璃之外的碱金属硅酸盐水玻璃,尤其是硅酸钾和硅酸锂水玻璃。其中重量比 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 的范围为1.4:1-2.1:1的硅酸钾水玻璃是特别有用的。包括硅酸钠基水玻璃和硅酸钾水玻璃的混合物的组合物也可以是有用的。

在本发明的工艺过程中涂敷到玻璃表面上的水玻璃溶液通常具有在10.0-12.0范围内,更优选在10.5-11.8范围内的pH。典型地这些溶液包括50-70wt%的水。在干燥工艺最后,无机膨胀层的含水量为15-26wt%,更优选18-22wt%。在干燥过程中,溶液的有效pH将随离子的迁移率的降低而成比例地线性减少。随着水蒸发和层材开始固化,pH变为层材性能的不那么有意义的量度。

在本发明的优选实施方案中,我们发现在干燥步骤过程中,在起始的5小时内,溶液的pH应当下降不大于2个pH单位。在这一时间段内,水玻璃溶液的含水量优选例如从60%降低到在30-35wt%范围内的一个数值。在本发明的优选实施方案中,在控制条件下进行这一起始部分的干燥工艺,和水的损耗速率与不存在本发明盐时干燥相同程度的水玻璃溶液所常用的速率大致相同或更长。然而,在本发明的工艺中,我们优选在较短的时间内完成后一部分的干燥工艺。在典型的现有技术工艺中,总的干燥时间可以是12-24小时内的任何时间。在本发明的优选工艺中,总的干燥时间可少至10或15小时,尽管视所需可使用更长的时间。

在本发明工艺中形成的无机膨胀层的改进的耐火性能意味着相对薄的膨胀层可足以实现相等的耐火性能。在本发明的工艺中,在玻璃表面上的膨胀层的厚度可从1.4mm降低到1.0mm和更优选0.7mm。为了生产干燥的膨胀层所需要蒸发的水量相应地得到降低,和干燥该溶液所要求的时间也得到降低。然而,即使在这些实施方案中,优选在

仔细控制的条件下和在相对慢的速率下进行起始部分的干燥工艺。在这一早期部分的干燥工艺中试图更快速地干燥溶液趋于导致形成具有劣化性能的无机层和导致极端不可接受的性能。

在本发明工艺中有用的水玻璃溶液优选包括多羟基有机化合物。这种多羟基化合物的使用在本领域中是已知的。典型地，从包括二元醇、甘油或甘油的衍生物或糖的组中选择多羟基化合物。最优选的有机多羟基化合物是甘油。优选地水玻璃溶液（在干燥步骤之前）包括2.0-10.0wt%的多羟基化合物。

优选以避免产生任何局部极端pH值的方式制备在本发明工艺中有用的水玻璃溶液。盐可方便地溶解在多羟基有机化合物的含水溶液中。然后缓慢地和在良好的搅拌下向水玻璃溶液中加入所得溶液，形成在本发明工艺中有用的溶液。

可通过在玻璃片材的表面上涂敷水玻璃溶液，随后从溶液中蒸发水，方便地生产无机膨胀层。为了在玻璃上生产所需厚度的无机膨胀层，必须在玻璃上提供例如来自粘土状材料的边缘阻挡层，所述粘土状材料在蒸发步骤过程中将保留水玻璃溶液，这种技术是本领域公知的。优选在烘箱中，在70°C-105°C的温度下干燥最多24小时的时间段，进行从水玻璃溶液中水的蒸发。

通过变化大气的相对湿度，可方便地控制水的蒸发速率。通过在起始部分的干燥过程中保持非常高的相对湿度（最多100RH），干燥速率可维持在相对低的水平。在该工艺后期，为了增加干燥速率，可降低相对湿度。

当蒸发完成时，可从烘箱中取出涂布的玻璃片材，通过从片材中切割边缘部分除去残留的边界。该产品是在其表面上具有无机膨胀层的玻璃片材。可方便地切割这些片材到一定尺寸，并通过进一步的层压工艺形成层压的玻璃部件。

可通过加入第二块玻璃片材，将具有膨胀涂层的玻璃片材形成层压材料。该第二块片材可以是未涂布的，在此情况下，产品是具有单一膨胀层的层压材料。或者也可用无机的膨胀层涂布第二块玻璃。可

生产大于一层膨胀层的层压材料，该层压材料在要求增强的耐火性的情况下是有用的。

具有相对薄的膨胀层的片材的应用代表层压材料生产的一个优选实施方案，因为层压的玻璃部件可比常规的部件更薄，却产生相同的耐火性能。

实施例1

如下制备透明的耐火窗用玻璃：

3mm厚的碱石灰玻璃片具有绕其周边涂布的耐湿和耐热阻挡层，从而形成5mm高的隔层。

将柠檬酸三钾（30份）溶解在去离子水（30份）中并搅拌，形成透明溶液。将其与甘油（87%的含水溶液，69份）混合并搅拌直到均匀。在剧烈搅拌下，将该溶液倾入到硅酸钠溶液（38.1%的含水溶液，901份）中。

将所得溶液以 $5\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 的分布率倾倒在前述玻璃片上。

在烘箱中，在 100°C 下干燥溶液。向烘箱中注射蒸汽直到相对湿度达到100%。密封烘箱，和干燥溶液48小时到残留的含水量为20→30%，和约1.4mm的厚度。除去干燥的边缘阻挡层，和将第二块碱石灰玻璃片粘接到硅酸盐层上。

在BS.476PT.20-22所规定的条件下，将这一粘接的层压材料进行耐火试验。层压材料超过标准中所规定的60分钟的完整性，在该时刻关闭加热炉。

为了比较，以相同的方式制造层压材料，所不同的是不将柠檬酸三钾加入到甘油中。

在相同的试验条件下，该层压材料在37分钟后出现故障。