

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C03C 17/02

C03C 1/02



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98806784.6

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1120813C

[22] 申请日 1998.6.4 [21] 申请号 98806784.6

[30] 优先权

[32] 1997. 7. 4 [33] DE [31] 19728682.8

[32] 1997. 7. 28 [33] DE [31] 19732461.4

[32] 1997. 7. 28 [33] DE [31] 19732462.2

[32] 1997. 9. 12 [33] DE [31] 19740160.0

[32] 1997. 9. 2 [33] DE [31] 19740163.5

[32] 1997. 10. 10 [33] DE [31] 19744876.3

[86] 国际申请 PCT/EP98/03349 1998.6.4

[87] 国际公布 WO99/01394 德 1999.1.14

[85] 进入国家阶段日期 1999.12.30

[71] 专利权人 星光玻璃技术有限公司

地址 奥地利艾根

[72] 发明人 S·绍尔 C·克莱普什

[56] 参考文献

GB2135987A 1984.09.12

审查员 王守彦

[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 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 小玻璃粒的再加工方法

[57] 摘要

本发明涉及一种例如以粒径范围为 0.3 至 4mm 的废旧玻璃颗粒或直径范围为 0.1 至 2.3mm 的玻璃珠形式的小玻璃粒的再加工方法。为了将上述形式的玻璃粒以较低能耗制成可任意塑形的物体，本发明提出，玻璃粒的表面与一种例如由铅硼硅酸盐，钠硼硅酸盐、氟硼硅酸盐或它们的混合物形成的、其含量为 2~9 重量%，最好是 3~5 重量%的低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料接触，此后，在 540 至 800℃，最好是 560 至 660℃温度范围对玻璃粒进行热处理，在热处理过程中，低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料被熔化在玻璃粒的表面上。

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

1. 一种以粒径范围为 0.3 至 4mm 的废旧玻璃颗粒或直径范围为 0.1 至 2.3mm 的玻璃珠形式的小玻璃粒的再加工方法, 其特征是, 玻璃粒的表面与一种由铅硼硅酸盐、钠硼硅酸盐、氟硼硅酸盐或它们的混合物组成的, 其含量为 2-9 重量% 的低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料接触, 此后, 在 540-800℃ 温度范围内对玻璃粒进行热处理, 在热处理过程中, 低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料被熔化在玻璃粒表面上。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征是, 玻璃粒的表面在与低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料接触前事先用一种以无残留汽化丝网印刷油形式的润湿剂、一种既含硼酸也含氟盐的液体和/或它们的混合物处理。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法, 其特征是, 低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料含有彩色颜料, 在热处理和可能需要通过搓碎或研磨的分离过程之后便形成一种外面烧结有彩色层的以废旧玻璃颗粒或玻璃珠形式的小玻璃粒。

4. 按照权利要求 3 所述的方法, 其特征是, 热处理可选择地在氧化或还原炉气氛下进行。

5. 按照权利要求 1 至 4 之任一项所述的方法, 其特征是, 由低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料组成的层被涂覆在平面材料的一侧或两侧表面上, 然后, 一层染色或未染色的玻璃粒在实施喷涂过程中被涂覆在平面底材的一侧或两侧润湿表面上, 而在一滚压过程之后进行热处理, 在热处理过程中在各玻璃粒相互之间与平面底材表面之间形成牢固的连接桥。

6. 按照权利要求 5 所述的方法, 其特征是, 平面底材可选择地是薄的平面玻璃或柔韧的玻璃薄片。

7. 按照权利要求 5 所述的方法, 其特征是, 平面底材由陶瓷砖组成。

8. 按照权利要求 5 所述的方法, 其特征是, 平面底材由地面车辆

车身的大面积金属表面或船身或飞机的表面组成。

9. 按照权利要求 5 所述的方法,其特征是,平面底材为耐火织物。

10. 按照权利要求 1 至 4 之任一项所述的方法,其特征是,染色或未染色的玻璃珠用低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料的涂层在一混合装置中完成,此后,由此制得的面团状物被放入一个相应的铸型中,由此,在热处理之后,以平面板、浮雕板、玻璃砖、墙壁护板、外装饰板及其类似形式的多孔玻璃件被形成。

11. 按照权利要求 1 至 4 之任一项所述的方法,其特征是,玻璃珠用低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料的涂层在一个混合装置内完成,此后,由此制成的面团状物被放在两个平面玻璃板或玻璃薄片之间空腔内,由此,在热处理之后便形成绝热玻璃盘。

12. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征是,低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料的含量为 3-5 重量%,和在 560-660℃ 温度范围内对玻璃粒进行热处理。

13. 按照权利要求 9 所述的方法,其特征是,耐火织物是编织玻璃纤维及陶瓷纤维织物的形式。

## 小玻璃粒的再加工方法

本发明涉及一种如粒径范围在 0.3 和 4mm 之间的废旧玻璃颗粒或直径范围在 0.1 和 2.3mm 之间的玻璃微珠形式的小玻璃粒的再加工方法。

在当今社会中会产生大量废旧玻璃。从环境保护角度出发，如能将这些废旧玻璃重新利用，这将是人们所希望的。

虽然存在这样的可能性，即将废旧玻璃重新熔化，从而用此制成例如新的瓶子。不过，下面的情况被证明是不利的。即使玻璃熔体均化和除汽所需的温度要在 1400℃ 至 1600℃ 之间，因此，废旧玻璃的重新熔化只有在很高的能量消耗条件下才能进行。

在废旧玻璃的重新利用方面，主要是得到废旧玻璃颗粒及由此形成的球形玻璃微珠形式的小玻璃颗粒。这种玻璃粒的粒度可通过筛分被非常准确地调整。

本发明的目的在于，提供一种方法，利用这种方法，上述形式的小玻璃粒的再加工在利用相对较低的能量消耗和在采用简单的技术手段情况下能够实现，其中，所产生的新产品可用于工业领域中的许多方面。

按照本发明，上述目的可通过采用这样一种方法步骤来达到，即提供一种例如以粒径范围为 0.3 至 4mm 的废旧玻璃颗粒或直径范围为 0.1 至 2.3mm 的玻璃珠形式的小玻璃粒的再加工方法，其特征是，玻璃粒的表面与一种例如由铅硼硅酸盐、钠硼硅酸盐、氟硼硅酸盐或它们的混合物组成的，其含量为 2-9 重量%，最好是 3-5 重量%的低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料接触，此后，在 540-800℃，最好是 560-660℃ 温度范围内对玻璃粒进行热处理，在热处理过程中，低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料被熔化在玻璃粒表面上。

根据本发明的一个方面，玻璃粒的表面在与低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料接触前事先用一种以无残留汽化丝网印刷油形式的润湿剂、一种既含硼酸也含氟盐的液体和/或它们的混合物处理。

另一方面，有利的是低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料含有彩色颜料，在热处理和可能需要通过搓碎或研磨的分离过程之后便形成一种外面烧结有彩色层的以废旧玻璃颗粒或玻璃珠形式的小玻璃粒。其中热处理可选择地在氧化或还原炉气氛下进行。

根据本发明的进一步方面，由低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料组成的层被涂覆在平面材料的一侧或两侧表面上，然后，一层染色或未染色的玻璃粒在实施喷涂过程中被涂覆在平面底材的一侧或两侧润湿表面上，而在一滚压过程之后进行热处理，在热处理过程中在各玻璃粒相互之间与平面底材表面之间形成牢固的连接桥。其中所用的平面底材可选择地是薄的平面玻璃或柔韧的玻璃薄片。或者平面底材由陶瓷砖组成。平面底材也可以由地面车辆车身的大面积金属表面或船身或飞机的表面组成。另外平面底材可以为耐火织物，最好是编织玻璃纤维及陶瓷纤维织物的形式。

在本发明的进一步实施方式中，染色或未染色的玻璃珠用低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料的涂层在一混合装置中完成，此后，由此制得的面团状物被放入一个相应的铸型中，由此，在热处理之后，以平面板、浮雕板、玻璃砖、墙壁护板、外装饰板及其类似形式的多孔玻璃件被形成。

本发明可以另外这样实施，即玻璃珠用低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料的涂层在一个混合装置内完成，此后，由此制成的面团状物被放在两个平面玻璃板或玻璃薄片之间空腔内，由此，在热处理之后便形成绝热玻璃盘。

在本发明中，存在的玻璃粒的表面与一种低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料接触，然后在约 600℃ 的相对较低温度下并在较低的能量消耗条件下进行热处理。在此，低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料被熔化。通过这种措施，原则上获得下面三种物质：

1. 玻璃微珠或玻璃颗粒形式的已有玻璃粒的廉价彩色涂层。

2. 一层玻璃粒在一任意底层上的廉价结合物，该底层可与平板玻璃、瓷砖、金属表面、玻璃薄片和/或陶瓷纤维织物结合，它们可形成强的光反射表面。

3. 不同玻璃颗粒的廉价结合物，它们可用来制成多孔玻璃建筑砖、绝热玻璃、正墙面装饰板或类似物品。

本发明的其它细节将在下面描述。

#### 1. 玻璃珠或玻璃颗粒上彩色涂层的制备：

作为原材料采用未被染色的玻璃珠或筛分的玻璃颗粒，这样的颗粒在工业中可非常廉价地购得。接下来，直径范围在 0.1 至 2.3mm 的玻璃珠或粒径范围在 0.3 至 4mm 的玻璃颗粒用一种易气化的筛网印刷油、一种含有硼酸和氟盐的液体或它们的混合物润湿。如仅仅借助易汽化的筛网印刷油实现表面润湿，则由含硼酸和氟盐的液体在同时热作用下达至玻璃珠或玻璃颗粒的表面软化；因此，通过适当调整筛网印刷油与含硼酸和氟盐的液体之间的比例可实现所制得的彩色涂层厚度的任意可调性。

接下来，表面经过处理的玻璃粒将均匀地在低熔点的瓷釉染料或玻璃助熔剂染料中涂覆，其中，是以粉料形式供料的。通过这种方式，则可在玻璃珠或玻璃颗粒上涂覆彩色层。其重量含量一般在 2~9%，最好在 3~5% 之间。

在此，涂覆在玻璃粒上的彩色层可通过两种不同方式煅烧。一方面，被涂覆的玻璃粒借助一个由不锈钢板形成的斜面被滚动，其中，不锈钢板作为保护设有氮化硼涂层。在此，被滚动过的玻璃粒要经过一个 540 至 800℃ 的最好 560 - 660℃ 的温度带，以便涂覆的彩色层煅烧在玻璃粒的表面和内部。

作为选择之一，带有彩色涂层的玻璃粒同样也可放在一个不粘结的铸型，例如陶瓷纤维铸型或由耐火板制成的铸型内，最大层厚为 6cm。填充有玻璃粒的铸型则被放入一个炉子中。此后，玻璃粒上的彩色涂层在 540℃ 至 800，最好是 560 至 660℃ 范围内加热条件下被煅烧。其中，装在每个铸型内的不同玻璃颗粒之间只形成点结合，它们在冷却之后很容易在磨碎机内、搓碎机内或采用硬橡胶轧辊或硬木轧辊磨碎并被分散成彼此分离的彩色玻璃粒。

由于本发明中不是玻璃珠或玻璃颗粒形式的玻璃粒整体，而仅仅是薄的外表层被着上彩色，以这种方式着色的玻璃粒生产成本很低。因为

只需要较少量的稀土元素及类似东西的贵的彩色玻璃添加剂。所述方法可容易、快速地给玻璃粒非常丰富的颜色，因为象精细陶瓷及玻璃工业中的 Hereus 公司和 Degusa 公司所提供的各种染料混合物可被采用。因此，对于玻璃珠或玻璃颗粒，在混合过程中通过选择小量或大量可调整出任意颜色。

本发明中金属氧化物颜料在玻璃粒表面上的煅烧可选择在氧化气氛中或还原气氛中进行。其中，或形成透明色或形成金属表面。其中，后者对于所希望的热反射及光反射意义重大。在此要提到的是，对于还原气氛可避免金属的特殊蒸发。

当采用氧化铜颜料时，在氧化气氛下形成兰和绿色，而在还原气氛下形成黄和红色。当采用氧化铋颜料时则相反，在氧化气氛下形成银色，而在还原气氛下形成柠檬黄或金色。最后，当采用氧化银颜料和盐时，在氧化气氛下获得银色表面，而在还原气氛下则形成黄色或柠檬色。

在本发明的方法中，带有染色外层的彩色玻璃颗粒可被用作 *pate de Verre* 操作的原材料，也可对其进行后序的成形过程，通过成形过程，涂层的彩色玻璃颗粒被制成彩色玻璃珠。玻璃珠的成形可由原始的未染色玻璃颗粒选择性地在外层涂覆前或后进行。

## 2. 玻璃珠或彩色玻璃颗粒层在底材表面上的涂覆

作为原材料在此可采用任意的底材，如已烧成的或玻璃化的瓷砖、陶砖或陶瓷砖，玻璃板或玻璃砖及由这些材料形成的物体。这些物体例如还包括玻璃化的砖，陶瓷件，马赛克、容器或花瓶或这种形式的任何其它物体。

在此，按照本发明，或借助毛笔涂刷，丝网印刷方法，喷涂或通过滚压而在底材上涂覆一由低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料组成的薄层。因为这些材料一般为粉末状，它们应与液体交联剂，例如一种易气化的丝网印刷油混合，并因此通过这种方式形成一种可涂覆的粘滞物。其中，低熔点玻璃助熔剂这样来选择，即它们的熔融温度应在 540 至 800℃ 的温度范围之内，最好在 560 至 660℃ 的温度范围之内。在此，例如，主要有铅硼硅酸盐，钠硼硅酸盐，氟硼硅酸盐或特别是它们的混合物。

此后，用这些低熔点玻璃助熔剂涂覆的底材具有由小玻璃珠或玻璃

颗粒形成的单层涂层。其中，这些玻璃粒的直径在 0.3 至 4mm 及 0.1 至 2.3mm 的范围内。这些玻璃粒的涂覆在此通过浸入在一个充满玻璃粒的容器内，或借助在倾斜位置进行的喷洒过程来实现，其中，多余的玻璃粒被滚走。用玻璃粒层涂覆的底材此后被放入一个相应的炉子内并在 540 至 800℃，最好是 560 至 660℃ 的温度范围内加热，此时，低熔点玻璃助熔剂被熔融。这里最好采用隧道炉，由此被涂覆的底材借助一个传送装置被连续传过。

在冷却过程之后，通过这种方式在底材与涂覆的玻璃粒之间形成牢固的结合。所涂覆的玻璃助熔剂层的厚度在此应这样来选择，即在熔融过程之后，被涂覆的玻璃粒应以其直径的三分之一到一半的范围置于低熔点玻璃助熔剂层中。

为获得尤其理想的光学效果，可选择性地将低熔点玻璃助熔剂或玻璃粒染成所希望的颜色。对于不同染色的玻璃粒的涂层，可采用相应的型板。

以相应的方式，也可使金属表面带有由染色或未染色的玻璃粒组成的涂层。尤其是玻璃微珠具有这样的性能，即它能起到强的光反射作用，因此通过这种方式可产生光反射表面。在此例如有卡车的车身表面，由此可达到，在视见状况差的情况下，如在雾中也能很好地辨认这种车辆。同样的事也适合于其它任何交通工具，如轮船或飞机，它们的表面必要时通过玻璃珠的颗粒结构产生如下影响，即在液体介质内产生更小的摩擦阻力。对于固定设置的金属表面，如高层建筑的外表面或对于高速公路的导向板，如果它们同样具有光反射表面，则证明是合乎需要的。

在本发明，陶瓷纤维织物也适合作底层。其中，经纱和纬纱最好互相垂直。通过这种方式获得很耐用的服装布或帐篷布，它们由于其耐火性和良好的对外界强太阳光射线的反射性而被证明非常适合用在热带及亚热带地区。这种反光布也可用来悬挂在屋顶或用作剧场幕。

### 3. 大量小玻璃粒彼此间的结合

也可采用玻璃珠或玻璃颗粒作为制造多孔玻璃建筑砖的原料。此处所指的玻璃颗粒主要是指这样的颗粒，即它们通过废旧玻璃机械粉碎而成，其中，通过筛分使其具有尽可能均匀的粒径。在这种情况下所采用



的玻璃颗粒具有 0.3 至 4mm 范围之间的均匀粒径。相反，这里所说的玻璃珠是球形玻璃体，它们具有 0.1 至 2.3mm 范围之间的尽可能均匀的直径。

制造各种玻璃砖所采用的玻璃粒在一相应的混合装置中用一种无残留气化粘结剂，如 Hereus 公司生产的晶冰胶粘剂 33 均匀润湿。同样也可采用水性氟钠硼酸溶液或由纤维素衍生物组成的珐琅粘结剂或亲水性可无残留燃尽的丝网印刷介质。

接下来加入 2-9 重量%，最好是 3-5 重量%的粉状低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料，在此，该玻璃助熔剂例如由铅硼硅酸盐、钠硼硅酸盐、氟硼硅酸盐或它们的混合物组成。在一混合装置内，混合过程一直进行到玻璃颗粒均匀地由低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料涂覆为止。

通过这种方式制得的可塑物料被塑形成模板、玻璃砖、墙壁护板、屋面饰板和类似物品并在一相应的炉子，最好是隧道炉内被加热到 540 至 800℃，最好是 560 至 660℃ 的温度范围。在此期间，低熔点硅酸盐助熔剂或瓷釉料被熔化，因此在冷却之后各玻璃颗粒之间形成搭桥，它们使每种玻璃制件具有所需要的机械强度。所形成的搭接桥具有足够的弹性。因此具有不同热膨胀系数的玻璃粒可彼此结合，而不会在温度波动时、冷却过程中及类似情况下在玻璃制件内部形成裂纹。因此，尽管所用玻璃颗粒的热膨胀系数不同，也能以这种方式生产基本无应力的玻璃砖。因为对于这种复合材料而言，玻璃颗粒之间彼此的接触面所具有的直径必须在 0.6mm 以下，通过这种方式降低了玻璃的热冲击极限。因此不会形成由温度引起的裂纹。相反，其残余应力通过已有的热传导被消除。

因为各玻璃颗粒彼此仅在相对的接触点区域结合，因此以这种方式形成的玻璃砖在低重量情况下具有相对较高的孔隙率。采用玻璃珠为原料时，其玻璃砖的比重约为 1.35，而采用玻璃颗粒制成的玻璃砖时，其比重约为 1.25。

与由玻璃颗粒制成的玻璃砖相比，由玻璃珠制成的玻璃砖的区别在于，由于玻璃珠尺寸是预先精确确定的，因此孔隙大小和孔隙密度可精确调整。此外，在玻璃砖内部，尤其是在其表面区域的玻璃珠对照射在

其上面的光产生强的光反射作用，因此，这种玻璃砖尤其适合用作装饰性墙壁板。相反，由玻璃颗粒制成的玻璃砖则呈现弱闪光效果，它是由在所用玻璃颗粒的熔接角、边、面上不同的光反射造成的。

在采用透光的玻璃粒及同样透明的低熔点硅酸盐助熔剂情况下的玻璃建筑件，在约 5cm 厚度时仍具有约 10% 的透光率。

染彩的玻璃砖则相反由染彩的玻璃颗粒或由相应染彩的玻璃助熔剂制成。其中，硅酸盐助熔剂或瓷釉料的染色通过很少量的廉价溶液实现。

按本发明制得的玻璃建筑件因此具有以下优点：

1. 与其它玻璃复合制件相比，由于其孔隙而有相对较低的比重。
2. 根据所用玻璃粒的选择，本发明的玻璃砖的气孔率可调整至不同，因此通过这种方式可实现某种呼吸功能。

3. 可采用不同形式的玻璃粒来获得不同的颜色，而不会产生由于不同热膨胀系数而引起的应力问题。

4. 与完全玻璃制品相比，本发明的玻璃砖更具有热冲击不敏感性。其玻璃砖因此具有高的热稳定性，由此，玻璃砖表面可被加热到 800℃ 以上。由于空气的熔入，避免了玻璃砖内部存在的玻璃粒的快速消熔，即使通过热效应而在玻璃粒表面发生熔合时。如果玻璃砖此外还加入磷酸一铝或氨及硼钾化合物，则在玻璃砖内形成氮气气泡或膨胀气泡，它们可在数小时以上抵抗火造成的损害。

5. 本发明的玻璃砖此外还可有条件地静态承载，在此，它在结构上近似于碎岩石。静态可承载性还可通过以下方式被提高，即连接桥在采用氟钠硼硅酸盐条件下形成。静态可承载性的提高还可通过采用相同玻璃组成的玻璃颗粒的混合或采用极大不同粒度的玻璃颗粒来实现。对于非均匀载荷而言，载荷的最大均衡通过在各玻璃粒之间存在的连接桥来达到。

6. 本发明的玻璃砖可由不同的废旧玻璃渣制造，而其中仅需要 2 - 9 重量%，最好是 3 - 5 重量% 含量的添加剂，因此这种形式的玻璃砖可很廉价地生产。

7. 与新熔制的玻璃相比，本发明的玻璃砖此外能以很低的能耗来生产。其中，厚度直达 60mm 的板的总烧结时间仅为约 30 分钟，而冷

却阶段在采用没有能量输入的封闭冷却条件下或通过贴附陶瓷纤维垫可在 90 分钟内完成。

8. 本发明玻璃砖的透光性由于玻璃粒的共熔而随着其壁厚度和颜色强度的增加而下降。不过在 750℃ 温度时，其透光性会重新增大，不过此时由于混合料的共烧结，玻璃构件的性能发生改变。通过这种方式则形成含包裹空气并具有增大内应力的玻璃构件。

本发明的玻璃构件可做成板，浮雕板，玻璃砖，墙壁护板、屋面饰板、装饰品或许多其它用途。在此，玻璃构件的生产成本很低，其中，采用废旧玻璃颗粒生产成本约为 650 马克/吨。

如果由玻璃粒，低熔点玻璃助熔剂和液体润湿剂组成的面团状物料在烧结过程之前放入两个平面玻璃板之间的空腔内并接下来进行热处理，则能以这种方式获得非常有效的绝热盘。