

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819063. X

[51] Int. Cl.

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

C09K 21/00 (2006.01)

C01B 33/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100455531C

[22] 申请日 2003.8.6 [21] 申请号 03819063. X
[30] 优先权

[32] 2002. 8. 10 [33] GB [31] 0218672. 4

[86] 国际申请 PCT/GB2003/003434 2003. 8. 6

[87] 国际公布 WO2004/014813 英 2004. 2. 19

[85] 进入国家阶段日期 2005. 2. 7

[73] 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 J·R·赫兰德 D·W·赫尔顿

S·I·邦德 K·S·瓦尔玛

[56] 参考文献

WO0170495A1 2001. 9. 27

US4190698A 1980. 2. 6

US5216100A 1993. 6. 1

WO0224445A1 2002. 3. 28

审查员 赵建华

[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 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

耐火窗玻璃

[57] 摘要

耐火窗玻璃包含基于硅酸盐水玻璃的耐火夹层，其特征是含有铝离子。铝酸盐作为被羟基羧酸优选柠檬酸部分中和的溶液加入。铝的加入得到具有改进耐火性和冲击性能的窗玻璃。

1. 一种含有碱金属硅酸盐水玻璃、水溶性铝酸盐和羟基羧酸的透明稳定的水溶液。
2. 根据权利要求 1 的溶液, 其特征在于, 水溶性铝酸盐为碱金属铝酸盐。
3. 根据权利要求 1 或 2 的溶液, 其特征在于, 水溶性铝酸盐为铝酸钠。
4. 根据权利要求 3 的溶液, 其特征在于, 羟基羧酸为 α -羟基羧酸。
5. 根据权利要求 4 的溶液, 其特征在于, 羟基羧酸选自酒石酸、苹果酸、葡糖酸、乳酸、糖酸和柠檬酸。
6. 根据权利要求 5 的溶液, 其特征在于, 羟基羧酸为柠檬酸。
7. 根据权利要求 1 的溶液, 其特征在于, 碱金属硅酸盐水玻璃的 $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 重量比为 2.0:1 至 4.0:1, 其中 M 为碱金属阳离子。
8. 根据权利要求 7 的溶液, 其特征在于, 硅酸钠水玻璃的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2.5:1 至 3.0:1。
9. 根据权利要求 7 或 8 的溶液, 其特征在于, 它还含有硅酸钾水玻璃。
10. 根据权利要求 9 的溶液, 其特征在于, 硅酸钾的 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 重量比为 1.43:1 至 2.05:1。
11. 根据权利要求 9 或 10 的溶液, 其特征在于, 钠离子与钾离子的摩尔比为至少 2:1。
12. 根据任意上述权利要求的溶液, 其特征在于, 硅与铝的摩尔比为 20:1 至 35:1。
13. 根据权利要求 12 的溶液, 其特征在于, 硅与铝的摩尔比为 25:1 至 32:1。
14. 根据任意上述权利要求的溶液, 其特征在于, 氧化硅与碱金属氧化物的重量比为 2:1 至 4:1。

15. 根据任意上述权利要求的溶液, 其特征在于, 它还含有多羟基化合物。

16. 根据权利要求 15 的溶液, 其特征在于, 多羟基化合物为甘油。

17. 一种透明的膨胀夹层, 其特征在于, 它通过在受控的条件下干燥任意权利要求 1-16 的溶液来生产。

18. 根据权利要求 17 的夹层, 其特征在于, 它含有 10-35 重量%水。

19. 根据权利要求 17 或 18 的夹层, 其特征在于, 它含有 0.1-5.0 重量%铝。

20. 根据权利要求 17 的夹层, 其特征在于, 夹层的厚度为 0.5-2.0 毫米。

21. 一种其一个表面上有任意权利要求 17-20 的夹层的玻璃板。

22. 一种层压窗玻璃, 它包含一个或多个任意权利要求 17-20 的夹层以及两块或两块以上玻璃板。

23. 一种生成任意权利要求 1-16 的溶液的方法, 其特征在于, 将含有水溶性铝酸盐、羟基羧酸和多羟基化合物的溶液加入到碱金属硅酸盐溶液中。

24. 根据权利要求 23 的方法, 其特征在于, 铝酸盐为铝酸钠。

25. 根据权利要求 23 或 24 的方法, 其特征在于, 羟基羧酸为柠檬酸。

26. 根据权利要求 23 的方法, 其特征在于, 多羟基化合物为甘油。

27. 根据权利要求 23 的方法, 其特征在于, 通过用羟基羧酸部分中和铝酸盐形成所述包含铝酸盐的溶液。

耐火窗玻璃

本发明涉及含有碱金属铝酸盐和硅酸盐水玻璃的适用于生产耐火窗玻璃 (fire resistant glazing) 的新型溶液, 涉及用于制备这些溶液的方法, 以及涉及由这些溶液生产可包含在耐火窗玻璃中的膨胀夹层。

含有夹在两块相对的窗格玻璃之间的膨胀无机硅酸盐夹层的玻璃层压制品 (glass laminate) 由 the Pilkington group of companies 以商标 PYROSTOP 和 PYRODUR 销售。当这样的层压制品暴露到火焰时, 无机夹层会膨胀形成泡沫。所述的泡沫提供绝热层, 它保护远离火焰的窗格玻璃, 以致长期保持作为防止火焰蔓延的阻挡层的玻璃单元的结构完整性。含有这样的膨胀夹层的玻璃层压制品已成功地用作耐火玻璃结构材料物。这些层压制品可含有两个以上夹有一个以上膨胀夹层的窗格玻璃。已使用含有高达八个膨胀夹层的层压制品。这些多层层压制品较厚并相应较贵。

膨胀的无机夹层通常由硅酸钠水玻璃或其与硅酸钾水玻璃的混合物制成。通常用以下步骤制成所述的层: 制备一种 (或多种) 水玻璃的溶液, 将所述的溶液铺展到玻璃表面上, 并从溶液中干燥除去过量的水, 以便形成膨胀的无机层。

USP 4190698 公开了含有通过干燥水玻璃溶液制得的膨胀无机层的耐火窗玻璃。作者提出将各种添加剂加到水玻璃溶液中, 其中包括脲、多元醇、单糖、多糖、磷酸钠、铝酸钠、硼砂、硼酸和胶体氧化硅。但未具体公开将铝酸盐加到水玻璃溶液中。

我们已发现, 正如在 USP 4190698 中建议的, 铝酸钠加到水玻璃溶液中不能生成适用于生产耐火窗玻璃的溶液。这些溶液不稳定, 立即形成沉积物或放置形成沉积物。因为干燥的夹层用作窗玻璃的一部分, 所以它在光学上必需是透明的。颗粒物例如这样的沉淀物的存在是不能接

受的。

本申请人已发现,通过在铝酸盐与水玻璃混合以前用羟基羧酸部分中和铝酸盐有可能生产含有铝酸盐和硅酸盐水玻璃的透明稳定的溶液,该溶液可用于生产耐火窗玻璃。一方面,本发明提供一种适用于生产耐火窗玻璃的含有碱金属硅酸盐水玻璃和已用羟基羧酸部分中和的水溶性铝酸盐的透明稳定的溶液。

水溶性铝酸盐优选为碱金属铝酸盐,例如铝酸锂、铝酸钾、铝酸铯,最优选铝酸钠。也可使用其他的水溶性铝酸盐,特别是铝酸铵和烷基铝酸铵。

羧酸优选为羟基羧酸,更优选 α -羟基羧酸。优选羧酸的例子包括酒石酸、苹果酸、葡糖酸、乳酸、糖酸,最优选柠檬酸。

适用于本发明组合物的水玻璃优选硅酸钠水玻璃。优选的硅酸钠水玻璃为其中 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为至少 1.6:1 例如 2.0:1、更优选至少 2.5:1、最优选至少 2.85:1 的那些硅酸钠水玻璃。其中 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2.0:1 至 4.0:1 的硅酸钠水玻璃溶液可作为商品得到。具体地说,其中 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2.0:1、2.5:1 和 2.85:1、3.0:1 和 3.3:1 的溶液可作为商品得到。具有任何特定 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比的水玻璃都可通过这些商购水玻璃溶液混合来生产。 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2.0:1、2.5:1 和 2.85:1 的硅酸钠水玻璃可引入更高比例的铝酸盐,生成良好耐火性能与良好耐冲击性能相结合的玻璃。具有更高 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比例如 3.0:1、3.3:1 或 3.9:1 的硅酸钠水玻璃能含有较小比例的铝酸盐,生成具有相对较好耐火性能和相对较差耐冲击性能的耐火玻璃。在一个优选的实施方案中,本发明的耐火窗玻璃由 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2.5:1 至 3.0:1 的硅酸钠水玻璃生产。

硅酸钾和硅酸锂水玻璃也可用于本发明的组合物。在一个优选的实施方案中,这些水玻璃部分替代硅酸钠水玻璃。通常,在水玻璃溶液中,钠相对钾和/或锂的摩尔比为至少 2:1。

在特别优选的实施方案中,用于本发明的水玻璃溶液包含硅酸钠水玻璃和硅酸钾水玻璃的混合物。在这些混合物中,钠离子与钾离子的摩

尔比优选为至少 4:1。在使用硅酸钾水玻璃的场合下, SiO_2 : K_2O 重量比为 1.43:1 至 2.05:1 是优选的。

本发明的溶液还可含有一种或多种已知适用于现有膨胀夹层的多羟基化合物。适用于这一用途的多羟基化合物包括甘油或甘油衍生物或糖。最常用于这一用途的多羟基化合物和优选的多羟基化合物为甘油。

为了适用于生产膨胀夹层, 本发明的溶液优选应为透明的、稳定的和能干燥形成适用的膨胀夹层。溶液的稳定性受溶液的组成和制备方法影响。任何特定溶液的使用性可由实验来决定。溶液的稳定性随铝酸盐存在的数量增加而下降。但是, 夹层的耐火性随铝酸盐存在的数量的增加而成比例地提高。溶液中所含的铝酸盐数量优选体现这两种性能之间的折衷。硅/铝摩尔比可在 100:1 至 20:1 之间变化、优选 20:1 至 35:1、更优选 25:1 至 32:1。

影响本发明溶液的使用性的第二个重要因素为氧化硅与碱金属氧化物的重量比。氧化硅比例增加使溶液的稳定性下降, 这是不希望的。较高的硅/碱金属比是优选的, 因为它使干燥夹层的流动温度提高, 在耐火测试中这是影响包含在这样的夹层的窗玻璃性能的一个重要因素。通常, 我们希望氧化硅/碱金属氧化物重量比为 2:1 至 4:1; 更优选 2.5:1 至 4:1。

本发明的溶液必需是透明的。它们通过将不同组分以这样的方式混合来制备, 这样的方式可生产一种可干燥形成透明稳定膨胀夹层的透明稳定溶液。

我们希望用这样一种方法来制备所述的溶液, 所述的方法包括用羧基羧酸部分中和铝酸盐作为第一步骤。这一中和可通过将羧基羧酸溶液加到铝酸盐水溶液中进行。因为过量水的存在可能使本发明的硅酸盐溶液变得不稳定, 以及因为在任何情况下过量的水都会使用于形成膨胀夹层的干燥过程增加另外的负荷, 所以铝酸盐溶液优选含有与生产透明稳定溶液相适应的尽量高固体含量。部分中和的铝酸盐溶液通常可含有 20-45 重量%固体。

可将羧基羧酸溶液作为固体加到铝酸盐中, 但更通常作为溶液加

入。所述的溶液可为水溶液。在本发明的溶液含有优选为甘油的多羟基化合物的优选实施方案中，可将羟基羧酸溶于多羟基化合物中，生成用于部分中和铝酸盐的溶液。

优选持续将所述酸溶液加到铝酸盐溶液中，一直到溶液的 pH 值为 9.0-11.0、更优选 9.5-10.0。中和应在充分混合下用这样一种方式进行，以致不使反应混合物的温度升得太高，优选保持在 50℃ 以下。

据认为含有水溶性铝酸盐、羟基羧酸和优选为甘油的多羟基化合物的溶液是新颖的，它包含本发明的另一方面。

可将部分中和的铝酸盐溶液加到含有碱金属硅酸盐水玻璃的溶液中，形成本发明的溶液。铝酸盐与水玻璃的混合必需以受控的方式进行，以便避免生成任何沉淀物。我们希望在充分混合下将铝酸盐以受控的速率加到水玻璃中。据认为生成的含有水溶性铝酸盐、羟基羧酸、多羟基化合物和碱金属硅酸盐水玻璃的透明稳定的溶液是新颖的，它包含本发明的另一方面。尤其认为通过用羟基羧酸已部分中和的铝酸盐与水玻璃溶液混合生产的溶液为新颖的。

生成的溶液可用已知的技术生产耐火窗玻璃。在一种现有的方法中，可将溶液铺展到装有使溶液保留在玻璃表面的边缘挡板的玻璃板表面上。所用的溶液数量随所需的干燥夹层的厚度变化。生产任何特定厚度的夹层所需的数量可通过常规实验来决定。

然后将溶液在仔细控制的温度和湿度条件下干燥，以确保生成不含气泡和其他光学缺陷的透明夹层。干燥的夹层通常含有 10-35 重量% 水。干燥夹层的铝含量通常为 0.1-5.0 重量%、优选 0.1-1.0 重量%。我们已发现，就其耐火性能和耐机械冲击性能来说，铝的存在使含有夹层的窗玻璃的性能提高。

干燥夹层的厚度通常为 0.1-2.0 毫米、优选 0.5-2.0 毫米。较厚夹层的形成需要更长的干燥时间，因此是有缺点的。可用较短的干燥时间生产较薄的夹层。有较厚夹层的玻璃层压制品可通过每块有相对薄例如厚度为 0.5-1.0 毫米的夹层的两块玻璃板面与面接触，以致形成有 1.0-2.0 毫米厚的膨胀夹层的层压制品。

不同厚度的平板玻璃可用于本发明的层压制品。通常，使用厚度2.0-4.0毫米的钠钙浮法玻璃板。可在玻璃的边缘提供由适合材料例如粘土形成的边缘挡板（edge barrier），以便使水玻璃溶液保留在玻璃表面上。

边缘挡板通常在干燥过程完成时切去，留下其一个表面上有干燥夹层的玻璃板。可通过将第二块玻璃板放在夹层顶部来制成层压制品。在另一实施方案中，第二块玻璃板本身可为其一表面上有膨胀夹层的玻璃板。将所述的第二块板安装在第一块板的顶部，以致两个耐火夹层相互接触，制得有相对厚夹层的层压制品。安装第二块板，以致夹层在其上表面上，随后将第三块玻璃板放在第二夹层的顶部，制得在三块窗格玻璃之间装有两个夹层的层压制品。可制得有高达八个夹层的层压制品。

在另一供选择的方法中，可将本发明的溶液倒在基材的表面上并干燥，形成膨胀的耐火夹层，它足够坚固可以透明膜的形式从基材上除去。然后将膜放在两块玻璃板之间，形成耐火玻璃层压制品。许多基材都可用于这类过程，其例子是玻璃板、金属板和聚合物材料，例如 PTFE 和聚烯烃例如聚丙烯。在基材是透明的情况下，例如当基材为其一个表面上有干燥夹层的透明聚合物膜时，可将基材结合到玻璃层压制品中，从而制得耐火层压制品，而不需要从基材上取下干燥的夹层。

用以下实施例说明本发明。

实施例 1

用以下组分制得含有铝酸钠、硅酸钠水玻璃、硅酸钾水玻璃和柠檬酸的溶液：

1. INEOS 以 Crystal 96 销售的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2.85:1 并含有 40 重量%固体的硅酸钠水玻璃溶液。

2. INEOS 以 Crystal K120 potassium silicate 销售的 $\text{SiO}_2:\text{K}_2\text{O}$ 重量比为 1.43:1 并含有 52.4 重量%固体的硅酸钾水玻璃溶液。

3. Nordisk Aluminate 销售的含有 38.0 重量%固体的铝酸钠水溶液。

4. 甘油—87 重量%水溶液。

5. 柠檬酸—试剂级。

部分中和的铝酸盐溶液制备如下：

首先在搅拌下将 5 重量份的柠檬酸加到 10 重量份的甘油中，使柠檬酸溶解。在剧烈搅拌下，将生成的溶液缓慢加到 8.86 重量份的铝酸钠溶液中。在整个加入过程中，将溶液的温度保持在 50℃ 以下。生成溶液的 pH 值为 9.5。

通过将 151.7 重量份的 Crystal 96 与 44.3 重量份的 Crystal K120 和 10.5 重量份的甘油混合来制得含有硅酸钠、硅酸钾和甘油的水玻璃溶液。

然后将部分中和的铝酸盐溶液加到水玻璃溶液中。通过缓慢加入铝酸盐来进行所述的加入，用 Silverson 高剪切混合器充分混合。生成的溶液为透明的，在室温下是贮存稳定的。

然后将这一溶液涂覆到其周边有边缘挡板的浮法玻璃板的表面上，其数量为每平方米玻璃 4 公斤溶液。将玻璃板放在炉中，在受控的气氛中干燥一段时间，一直到溶液的水含量下降到 26 重量%。在玻璃表面上形成厚度约 1.3 毫米的透明夹层。

切下边缘挡板，然后将厚度 3 毫米的第二块玻璃板放在夹层顶部，制成玻璃层压制品。将这一层压制品的试件按 B.S. 476 Part 20/2 测试耐火性并按 B.S. 6206 Class C 测试机械冲击性能。两个试件进行耐火试验都通过，耐火时间为 33 分钟和 30 分钟。四个试件进行冲击性能测试，都达到安全等级。

实施例 2

按实施例 1 相同的方式制备部分中和的铝酸盐溶液。将铝酸盐溶液加到 SiO_2 : Na_2O 重量比为 3.3:1 并含有 37 重量%固体的硅酸钠水玻璃溶液中。加入的数量是这样的，以致对 100 重量份的硅酸钠加入 2 重量份的铝酸钠。溶液中硅与铝的原子比为约 56:1。

将溶液以实施例 1 所述的相同方式混合。生成的溶液为透明的，在

数周内是贮存稳定的。

将溶液倒在浮法玻璃板上，干燥，层压并以实施例 1 所述相同的方式测试耐火性。耐火时间为 66 分钟。

实施例 3

重复实施例 2，不同的是使用更高比例的铝酸盐，达到对 100 重量份的硅酸钠 3 重量份的铝酸钠。硅与铝的原子比为 38:1。生成的溶液为透明的，在数周内是贮存稳定的。

实施例 4

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 3.9:1 的硅酸钠水玻璃以含有 28 重量%固体材料的水溶液形式重复实施例 1。加入的部分中和的铝酸盐溶液数量足以使硅与铝的原子比为 96:1。溶液为透明的，并长期稳定。它可在玻璃上干燥，形成透明夹层。应指出如果铝酸盐的比例增加到硅与铝的原子比为 64:1，那么生成的溶液不稳定，未进一步测试。

实施例 5

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 重量比为 2.5:1 的硅酸钠水玻璃以含有 41 重量%固体材料的水溶液形式重复实施例 1。加入的铝酸盐的数量足以使硅与铝的原子比为 33:1。溶液为透明的，并在 70℃ 下贮存 2 周以后仍是透明的。

将溶液倒在 3 米浮法玻璃板上，干燥生成约 1.4 毫米厚的透明夹层。用第二块浮法玻璃板层压这一玻璃板，然后用实施例 1 公开的步骤测试层压制品的耐火性和抗冲击性。耐火时间为 39 分钟。层压制品安全通过 B.S. 6206 class C 描述的冲击试验。