



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101092308 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 06

(21) 申请号 200710123026. 5

审查员 尹力

(22) 申请日 2007. 06. 22

(30) 优先权数据

102006028763. 0 2006. 06. 23 DE

(73) 专利权人 肖特股份公司

地址 德国美因茨

(72) 发明人 亚历山大·施托希 托马斯·克洛斯

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 章社杲 李丙林

(51) Int. Cl.

C04B 41/85 (2006. 01)

C03C 17/02 (2006. 01)

C03C 8/00 (2006. 01)

C03C 3/066 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5051381 A, 1991. 09. 24, 权利要求 4.

权利要求书 6 页 说明书 16 页

(54) 发明名称

不含碱金属、铅和镉的玻璃料及其用于制备
陶瓷颜料的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种不含碱金属、铅和镉的玻璃料,该玻璃料在 20-300℃ 的温度范围内具有小于 $6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 和小于 550℃ 的转变温度 T_g ,该玻璃料包括特定的玻璃组合物或由其构成。该玻璃料特别适合用来制备低煅烧的陶瓷颜料,其可用于装饰低膨胀的载体基底,如玻璃和 / 或玻璃陶瓷。

1. 一种不含碱金属、铅和镉,用于制备陶瓷颜料的玻璃料,所述玻璃料在 20-300℃ 的温度范围内具有小于 $6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 和转变温度 $T_g < 550^\circ\text{C}$,所述玻璃料包括下列的玻璃组合物或由所述玻璃组合物构成:

35-70	mol% 的 ZnO
20-38	mol% 的 B_2O_3
6-20	mol% 的 SiO_2
0.1-30	mol% 的 RO, RO 是 CuO 和/或 MgO
0-20	mol% 的 Bi_2O_3
0-5	mol% 的 Al_2O_3
0-5	mol% 的 CoO
0-5	mol% 的 Fe_2O_3
0-10	mol% 的 MnO
0-5	mol% 的 TiO_2
0-5	mol% 的 ZrO_2
0-<6	mol% 的 F,

其中 CoO、 Fe_2O_3 和 MnO 的总量不超过 15mol%,不含 CuO 的玻璃料具有 0.1-20mol% 的 Bi_2O_3 含量以及合适量的可能的添加剂。

2. 根据权利要求 1 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在于,在所述玻璃组合物中 F 的含量为 0-5mol%。

3. 根据权利要求 1 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在于,所述玻璃料包括下列的玻璃组合物或由所述玻璃组合物构成:

39-60	mol%的 ZnO
24-28	mol%的 B ₂ O ₃
11-15	mol%的 SiO ₂
10-20	mol%的 CuO
0-10	mol%的 Bi ₂ O ₃
0-3	mol%的 Al ₂ O ₃
0-2	mol%的 CoO
0-2	mol%的 Fe ₂ O ₃
0-10	mol%的 MnO,

其中 CoO、Fe₂O₃ 和 MnO 的总量不超过 10mol% 以及合适量的可能的添加剂。

4. 根据权利要求 1 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在於,所述玻璃料包括下列的玻璃组合物或由所述玻璃组合物构成:

39-60	mol%的 ZnO
24-28	mol%的 B ₂ O ₃
11-15	mol%的 SiO ₂
5-10	mol%的 MgO
4-10	mol%的 Bi ₂ O ₃
0-3	mol%的 Al ₂ O ₃ 。

以及合适量的可能的添加剂。

5. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在於,所述玻璃料在 20-300℃ 的温度范围内具有小于 $6.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 。

6. 根据权利要求 5 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在於,所述玻璃料在 20-300℃ 的温度范围内具有 3 至 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围的热膨胀系数 α 。

7. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在於,所述玻璃料含有合适量的添加剂,所述添加剂选自:填料和颜料。

8. 根据权利要求 7 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在於,所述填料是二氧化锡 (SnO₂)、锂辉石 (LiAlSi₂O₆)、透锂长石 (LiAlSi₄O₁₀)、 β -锂霞石 (LiAlSiO₄)、堇青石 (Mg₂Al₄Si₅O₁₈)、锆石 (ZrSiO₄)、石英玻璃 (SiO₂)、氧化铌 (Nb₂O₅)、和 / 或由三相体系 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 构成的低膨胀玻璃陶瓷,所述三相体系在 20-300℃ 温度范围中的热膨胀系数 α 小于 $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,可以以 $< 10 \text{mol}\%$ 的含量含有其他的组合物。

9. 根据权利要求 8 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在于,所述其他的组合物是 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 MgO 、 B_2O_3 、 SnO 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 F 。

10. 根据权利要求 8 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在于,所述三相体系在 20–300℃温度范围中的热膨胀系数 α 为 0 至 $1.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

11. 根据权利要求 7 所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在于,所述颜料是二氧化钛 (TiO_2)、尖晶石、掺杂的锆石 $\text{ZrSiO}_4\text{:Pr, V, Fe}$ 、斜锆石 (ZrO_2) 和掺杂的赤铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ 。

12. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在于,为了降低所述玻璃料的热膨胀和提高所述玻璃料的弯曲断裂强度,所述玻璃料含有超过 0 和达 30 重量%的一种或多种下列添加物,所述添加物选自填料,所述填料是由二氧化锡 (SnO_2)、锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、透锂长石 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) 和 / 或氧化铌 (Nb_2O_5) 组成的组构成的。

13. 根据权利要求 1 到 4 中任一项所述的不含碱金属、铅和镉的玻璃料,其特征在于,为了提高所述弯曲断裂强度,在所述玻璃料中含有 0.1–30 重量%的可结晶氧化铌 (Nb_2O_5) 和 0–30 重量%的颜料。

14. 一种用于制备根据权利要求 1 到 13 中任一项所述的玻璃料的方法,其特征在于,将权利要求 1 到 13 中任一项所述的玻璃组合物在 1000–1300℃的温度范围内熔融,骤冷熔融物并且研磨所得到的材料。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其特征在于,在所述研磨之前、研磨期间或研磨之后加入添加剂。

16. 一种根据权利要求 1 到 13 中任一项所述的玻璃料以基础原料混合物的形式在制备用于载体基底装饰的陶瓷颜料中的应用。

17. 根据权利要求 16 所述的应用,其特征在于,使用经预染色的基础原料混合物。

18. 根据权利要求 17 所述的应用,其特征在于,通过添加 5–30 重量%的量的颜料到玻璃料中来制备黑色陶瓷颜料。

19. 根据权利要求 16 所述的应用,其特征在于,使用可结晶的基础原料混合物。

20. 根据权利要求 16 所述的应用,其特征在于,使用玻璃和 / 或玻璃陶瓷作为载体基底。

21. 根据权利要求 20 所述的应用,其特征在于,使用基于硼硅酸盐玻璃的玻璃或玻璃陶瓷作为载体基底。

22. 根据权利要求 16 所述的应用,其特征在于,所述载体基底的材料是这样选择的,即所述应用的玻璃料的热膨胀系数和所述载体基底材料的热膨胀系数之间的差异尽可能小。

23. 根据权利要求 16 所述的应用,其特征在于,所述载体基底的材料、所述玻璃料的组合物和所述陶瓷颜料各自在 20–300℃的温度范围内具有低的热膨胀系数 α 。

24. 根据权利要求 23 所述的应用,其特征在于,所述载体基底的材料、所述玻璃料的组合物和所述陶瓷颜料各自在 20–300℃的温度范围内具有低的热膨胀系数 α , $\alpha < 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

25. 根据权利要求 23 所述的应用,其特征在于,所述载体基底的材料、所述玻璃料的组合物和所述陶瓷颜料各自在 20–300℃的温度范围内具有低的热膨胀系数 α , α 为 3 至 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围。

26. 根据权利要求 16 所述的应用,其特征在于,使用已弯曲的或待弯曲的载体基底作为载体基底。

27. 根据权利要求 26 所述的应用,其特征在于,所述载体基底的弯曲在所述陶瓷颜料的制备期间进行。

28. 一种用于制备根据权利要求 1 到 13 中任一项所述的玻璃料构成的陶瓷颜料的方法,包括下列步骤:

(a) 制备粉末形式的玻璃料,所述玻璃料包括根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的玻璃组合物或由其构成;

(b) 在应用悬浮剂的条件下用所述粉末制备膏糊;

(c) 将所述膏糊涂覆到载体基底上;以及

(d) 煅烧所述载体基底上的膏糊。

29. 根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述悬浮剂是选自丝网印刷油、丝网印刷蜡或其它的触变介质。

30. 根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于,以粉末:悬浮剂为 5:1 至 3:2 的比例将所述粉末制成膏糊。

31. 根据权利要求 30 所述的方法,其特征在于,以粉末:悬浮剂为 2:1 的比例将所述粉末制成膏糊。

32. 根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于,在丝网印刷中进行所述膏糊的涂覆。

33. 根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述添加剂选自:填料和颜料。

34. 根据权利要求 33 所述的方法,其特征在于,所述填料是二氧化锡 (SnO_2)、锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、透锂长石 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)、 β -锂霞石 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_8$)、堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)、氧化铌 (Nb_2O_5)、锆石 (ZrSiO_4)、石英玻璃 (SiO_2) 和 / 或由三相体系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 构成的低膨胀玻璃陶瓷,所述三相体系在 20-300℃ 的温度范围中热膨胀系数 α 小于 $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,可以以 $< 10 \text{mol}\%$ 的含量含有其他的组合物。

35. 根据权利要求 34 所述的方法,其特征在于,所述其他的组合物是 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 MgO 、 B_2O_3 、 SnO 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、F。

36. 根据权利要求 34 所述的方法,其特征在于,所述三相体系在 20-300℃ 的温度范围中热膨胀系数 α 为 0 至 $1.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围。

37. 根据权利要求 33 所述的方法,其特征在于,所述颜料是二氧化钛 (TiO_2)、尖晶石、掺杂的锆石 $\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}$, V, Fe、斜锆石 (ZrO_2) 和掺杂的赤铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 。

38. 根据权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述载体基底是选自玻璃和 / 或玻璃陶瓷。

39. 根据权利要求 38 所述的方法,其特征在于,所述载体基底是选自基于硼硅酸盐玻璃的玻璃或玻璃陶瓷。

40. 根据权利要求 38 所述的方法,其特征在于,载体基底是选自在 20-300℃ 的温度范围内具有低的热膨胀系数 α 的玻璃和 / 或玻璃陶瓷。

41. 根据权利要求 40 所述的方法,其特征在于,载体基底是选自在 20-300℃ 的温度范围内具有低的热膨胀系数 α 的玻璃和 / 或玻璃陶瓷, $\alpha < 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

42. 根据权利要求 40 所述的方法,其特征在于,载体基底是选自在 20-300℃ 的温度范

围内具有低的热膨胀系数 α 的玻璃和 / 或玻璃陶瓷, α 为 3 至 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围。

43. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 所述载体基底的材料是这样选择的, 即所述应用的玻璃料的热膨胀系数和所述载体基底的材料的热膨胀系数之间的差异尽可能小。

44. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 煅烧温度选择 $< 750^\circ\text{C}$ 。

45. 根据权利要求 44 所述的方法, 其特征在于, 煅烧温度选择 $< 600^\circ\text{C}$ 。

46. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 所述煅烧时间调节为 $3\text{--}30\text{min}$ 的范围。

47. 根据权利要求 46 所述的方法, 其特征在于, 所述煅烧时间调节为 $10\text{--}15\text{min}$ 。

48. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 在所述煅烧期间将所述膏糊熔融到光滑的玻璃层上。

49. 根据权利要求 28 所述的方法, 其特征在于, 在所述玻璃料煅烧的同时弯曲所述载体基底或所述载体基底的一部分。

50. 一种不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 通过包括下列多个步骤的方法得到:

(a) 制备粉末形式的玻璃料, 所述玻璃料包括根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的玻璃组合物或由其构成;

(b) 在应用悬浮剂的条件下由所述粉末制备膏糊;

(c) 将所述膏糊涂覆到载体基底上; 以及

(d) 煅烧所述载体基底上的膏糊。

51. 根据权利要求 50 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 所述悬浮剂是选自丝网印刷油、丝网印刷蜡或其它触变介质。

52. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 以粉末: 悬浮剂为 $5:1$ 至 $3:2$ 的比例将所述粉末制成膏糊。

53. 根据权利要求 52 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 以粉末: 悬浮剂为 $2:1$ 的比例将所述粉末制成膏糊。

54. 根据权利要求 52 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 在丝网印刷中进行所述膏糊的涂覆。

55. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 所述载体基底选自玻璃或玻璃陶瓷。

56. 根据权利要求 55 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 所述载体基底选自基于硼硅酸盐玻璃的玻璃或玻璃陶瓷。

57. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 载体基底选自在 $20\text{--}300^\circ\text{C}$ 的温度范围内具有低的热膨胀系数 α 的玻璃和 / 或玻璃陶瓷。

58. 根据权利要求 57 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 载体基底选自在 $20\text{--}300^\circ\text{C}$ 的温度范围内具有低的热膨胀系数 α 的玻璃和 / 或玻璃陶瓷, $\alpha < 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

59. 根据权利要求 57 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 载体基底选自在 $20\text{--}300^\circ\text{C}$ 的温度范围内具有低的热膨胀系数 α 的玻璃和 / 或玻璃陶瓷, α 为 3 至 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

60. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料, 其特征在于, 所述陶

瓷颜料在 20–300℃ 的温度范围内具有小于 $6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 和小于 550℃ 的转变温度 T_g 。

61. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述陶瓷颜料在 20–300℃ 的温度范围内具有 $< 6.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 。

62. 根据权利要求 61 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述陶瓷颜料在 20–300℃ 的温度范围内具有 3 至 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 。

63. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述载体基底的材料是这样选择的,即所述应用的玻璃料的热膨胀系数和所述载体基底材料的热膨胀系数之间的差异尽可能小。

64. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述煅烧温度为 $< 750^\circ\text{C}$ 。

65. 根据权利要求 64 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述煅烧温度为 $< 600^\circ\text{C}$ 。

66. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述煅烧时间调节为 3–30min 的范围。

67. 根据权利要求 66 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述煅烧时间调节为 10–15min。

68. 根据权利要求 66 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,在所述煅烧期间所述膏糊被熔融到光滑的玻璃层上。

69. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,在所述玻璃料煅烧的同时弯曲所述载体基底或所述载体基底的一部分。

70. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,带有陶瓷颜料的所述载体基底的弯曲断裂强度为没有陶瓷颜料的所述载体基底的断裂强度的最少 20% 和直至 50%。

71. 根据权利要求 50 或 51 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述陶瓷颜料的所述层厚为 5–30 μm 的范围。

72. 根据权利要求 71 所述的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其特征在于,所述陶瓷颜料的所述层厚为 5–20 μm 的范围。

不含碱金属、铅和镉的玻璃料及其用于制备陶瓷颜料的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种不含碱金属、铅和镉的玻璃料及其用于制备陶瓷颜料的应用。

背景技术

[0002] 使用陶瓷颜料来装饰玻璃物品或玻璃陶瓷物品是众所周知的，陶瓷颜料含有一种或多种玻璃料并可能含有一种或多种提供颜色的组合物（颜料）。此外还可含有填料，其用于改善陶瓷颜料的物理和化学特性。

[0003] 对于“玻璃料”通常理解为在制备玻璃熔融物时的中间产物。玻璃料是一种碎屑状的多孔玻璃，其通过在高温熔融了的原料混合物的骤冷而生成。应用玻璃料作为制备釉彩的原料。通过在由金属或玻璃构成的工件上熔融玻璃料和添加的组合物，如彩色颜料或填料而实现釉彩制备。所以陶瓷颜料也常常称作为釉彩或玻璃釉彩。

[0004] 在本发明中玻璃料通过将玻璃物料熔融并随后骤冷来制备。所得到的玻璃料研磨成优选 $< 40 \mu\text{m}$ 的粒度并可能与添加物（颜料、填料）混合。该粉末通常用悬浮剂，如丝网印刷油配成膏糊并且优选采用丝网印刷涂覆到所要装饰的物品上。随后进行煅烧过程，此时软化玻璃料并且在载体基底表面上构成玻璃液，添加物可加入其中并且固定在载体基底上。从而必须在载体基底的变形温度以下进行陶瓷颜料的充分粘附。因此，对于例如具有约 530°C 的转变温度的硼硅酸盐玻璃的装饰，应用低熔融的玻璃料是特别必需的，该玻璃料在 750°C 以下可煅烧。

[0005] 迄今为止，在硼硅酸盐玻璃上经煅烧的玻璃料含有高的铅含量，使用其来降低煅烧温度。然而玻璃料，由于与之接触以及（后续）清除用含铅的玻璃料所装饰的产品，因而含铅的玻璃料的有毒性能需要进行特别的处理。从而通过对于在玻璃中应用铅的新标准，对不含铅的玻璃料有不断增加的需求。

[0006] 玻璃料的熔融范围和热膨胀性通过在玻璃中化学结合的势能曲线的形状而互相联系。为了断开在物质中的化学结合（键），必须越过能量势垒，能量势垒越高，这种物质的熔融温度就越高而热膨胀性就越低。所以低的热膨胀性导致高的软化温度。因为低熔融的玻璃料的化学结合是弱的，所以使得通过侵蚀物质的离子交换变得容易了。这样就降低了化学耐受性。这种联系导致了，通过改变玻璃料的化学组成，使玻璃料的煅烧范围的下降、玻璃料热膨胀性升高以及化学耐受性减小。作为玻璃料的煅烧范围理解为这样的温度范围，即在该温度范围内熔融的玻璃料通常达到 $10^4\text{--}10^{7.6}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的粘度。这个粘度范围使得待装饰的载体材料的良好浸润成为可能，从而提供了良好的装饰用粘附强度。陶瓷颜料的粘度较低将导致装饰的不精细，粘度较高将导致不充分的粘附强度，从而当调节到上述的粘度范围时是有利的。

[0007] 所以，基于上述的关系制备具有有所期望性能的用于玻璃料的合适的组合物非常困难。

[0008] 此外所装饰的基底的弯曲断裂强度主要与在冷却期间在陶瓷颜料和载体基底之

间构成的应力相关的。引起应力的原因要归因于载体基底和陶瓷颜料的不同的热膨胀性和弹性。热膨胀性的大的差异导致微小裂纹的形成,其降低所装饰的基底的弹性模数和温度骤变的耐受性。

[0009] 通过在煅烧时的熔解过程和扩散过程而引起在载体基底附近、熔融的玻璃料的粘附。在此进行离子交换,其原因是在玻璃液(经熔融的玻璃料)和载体基底之间的浓度差。特别是具有小半径的离子和在玻璃交联中弱结合的离子,如 Li^+ 或 Na^+ , 非常快地扩散和进入到载体基底的深处,而大的离子,如 Pb^{2+} 或 Bi^{3+} 只进入非常短的距离。特别是 Li^+ 非常强烈地影响载体基底。通过应用 Li^+ 离子可以制备具有较小热膨胀性的低熔融玻璃料。然而在煅烧过程中可移动的离子扩散入载体基底中,同时 Na^+ 从载体基底向玻璃液移动。这样降低了载体基底中的热膨胀性和提高了釉彩中的热膨胀性。

[0010] 在文献资料中有许多制备不含铅的玻璃料的启示。在此优选的是以 B_2O_3 - SiO_2 - 体系的玻璃料可以达到低的热膨胀性。在这个体系中引入金属氧化物作为熔剂,该熔剂在尽可能小地提高热膨胀性时应实现降低煅烧温度。在迄今为止的陶瓷颜料中基本上是碱金属氧化物,如 Na_2O 和 Li_2O 与氧化物 Bi_2O_3 或 ZnO 的联合。

[0011] 许多专利,如 EP 0 895 969 B1、US 5, 203, 902、US 6, 387, 513 B1、EP 0 987 227 A1 或 US 5, 643, 636 描述了在 $(\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ - Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - 体系中制备玻璃料。然而用来制备可在 750°C 以下煅烧的玻璃料必需的熔剂含量是这样的高,以致于在这种组合物中热膨胀系数总是 $> 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。这种玻璃料通常用于碳酸钙、碳酸钠-硅酸盐玻璃的装饰。

[0012] 欧洲专利 EP 0 723 941 B1 描述了一种玻璃组合物,其使得在 K_2O - TiO_2 - B_2O_3 - SiO_2 - 体系中熔融具有 15-30mol% 的 TiO_2 - 浓度的均相的玻璃料成为可能。然而在此 K_2O - 浓度必需为 10mol%, 这又产生了热膨胀系数的强烈的提高。

[0013] 由于 ZnO 相对于 Bi_2O_3 只有在更高的温度下起作为活泼熔剂的作用,因此在应用 ZnO 作为熔剂时通常需要更高的碱金属氧化物含量。

[0014] 专利 EP 0 728 710 A1、EP 0 987 227 A1、JP 2002-179435 和 DE19 512 847 C1 描述了 $(\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$ - ZnO - B_2O_3 - SiO_2 - 体系的玻璃料,该玻璃料在其热膨胀方面与碳酸钙、碳酸钠-硅酸盐玻璃相匹配。通过含氟的原料也可以降低高 ZnO 含量的玻璃的粘度。所以这些玻璃在专利文献中常常描述为具有直至 8mol% 的氟含量(参见如 EP 1 298 099 A1 或 EP 0 558 942 B1)。然而必须考虑的是,在熔融过程中生成非常有腐蚀性的气体氟化氢,其侵蚀炉子的耐火材料。此外,在玻璃中留下的氟化物可以在煅烧过程中导致在陶瓷颜料中形成气泡和在颜料表面引起“针孔”。

[0015] 已知 ZnO - B_2O_3 - SiO_2 - 体系用于制备热的、透明性可消失的玻璃焊料。这种玻璃的热膨胀系数为 $(4-5) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 并且通过硼酸锌或天然硅酸锌的结晶而减小。结晶导致基底的可浸润性变差,原因在于该结晶强烈地提高了熔液的粘度,以致于流动过程停止。由这种体系构成的玻璃由于可流动性小而基本上不适合制备陶瓷颜料。在此必须减小玻璃的结晶倾向。在专利 US 3, 900, 330 中描述了添加 0.1-25 重量% 的 Ta_2O_5 , 其起降低结晶倾向的作用。 Ta_2O_5 扩大了在硼硅酸锌体系中的玻璃形成范围,并且对热膨胀系数和煅烧温度没有升高的影响。然而由于高成本而放弃使用 Ta_2O_5 。

[0016] 德国专利 DE 69 316 165 T2 描述了 Bi_2O_3 - ZnO - B_2O_3 - SiO_2 - 体系的玻璃料。在该专

利中在硼硅酸锌体系中的结晶倾向通过高的 Bi_2O_3 - 含量和低的 SiO_2 - 含量而减小,这具有提高热膨胀性的结果。从而这些玻璃组合物优选适用于碳酸钙、碳酸钠-硅酸盐玻璃。

[0017] 在专利 US 3,883,358 中描述了具有 CuO 含量为 27-60 重量%的硼酸铜铝玻璃,其由于低的 $(3.5-4.3) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数和 570-665℃ 的软化温度而显得突出。从而 CuO 也可使用作为熔剂,在此较小的热膨胀是可能的。然而在 750℃ 以下对于制备合适的用于陶瓷颜料的玻璃料,该玻璃的可流动性太低了。

[0018] 对于玻璃料所要求的 < 750℃ 的低的煅烧温度导致玻璃料相对于载体基底的较高的热膨胀。商业上可得到的不含铅的陶瓷颜料,特别是用于硼硅酸盐玻璃的装饰,最好的情况下具有约 $6 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的最小热膨胀系数。然而硼硅酸盐玻璃通常具有约 $(3-4) \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数。通过在所应用的玻璃料和载体基底之间的热膨胀系数的差异和由于在煅烧过程中出现扩散,在冷却期间在陶瓷颜料中形成拉伸应力。在陶瓷颜料中的拉伸应力大时可以导致直达载体基底内的裂纹的形成。陶瓷颜料也可以剥落,此时大的碎片在载体基底的表面处脱落。所以这种经装饰的玻璃物品或玻璃陶瓷物品的弯曲断裂强度对于大部分应用是完全不够的。

发明内容

[0019] 从而本发明的任务在于,制备多种玻璃料,该多种玻璃料可以进一步研发成不含铅的陶瓷颜料,该陶瓷颜料不显示出或只在非常小的程度上显示出上述的现有技术已知的缺点。与迄今为止已知的玻璃料或陶瓷颜料相比,这些玻璃料通过其较低的热膨胀和较低的扩散能力而导致在陶瓷颜料和载体基底之间出现的应力显著减小。

[0020] 上述的目的通过制备不含碱金属、铅和镉的玻璃料来实现,该玻璃料具有在 20-300℃ 的温度范围中小于 $6.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 和转变温度 $T_g < 550^\circ\text{C}$,该玻璃料包括下列的玻璃组合物或由此构成:

- [0021] 35-70 mol% 的 ZnO
- [0022] 20-38 mol% 的 B_2O_3
- [0023] 6-20 mol% 的 SiO_2
- [0024] 0.1-30 mol% 的 RO (RO 是 CuO 和 / 或 MgO)
- [0025] 0-20 mol% 的 Bi_2O_3
- [0026] 0-5 mol% 的 Al_2O_3
- [0027] 0-5 mol% 的 CoO
- [0028] 0-5 mol% 的 Fe_2O_3
- [0029] 0-10 mol% 的 MnO
- [0030] 0-5 mol% 的 TiO_2
- [0031] 0-5 mol% 的 ZrO_2
- [0032] 0- < 6 mol% 的 F, 优选为 0-5mol% 的 F,

[0033] 其中 CoO、 Fe_2O_3 和 MnO 的总量不超过 15mol%, 不含 CuO 的玻璃料具有 0.1-20mol% 的 Bi_2O_3 含量以及可能具有合适量的添加物。

[0034] 与迄今为止已知的玻璃料相比,根据本发明的玻璃料显示出所期望的较低的热膨胀和较小的扩散能力。这样在由其生成的陶瓷颜料和载体基底之间的应力显著地减小。从

而可以达到更高的弯曲断裂强度和避免在载体基底上,如从上釉后的玻璃物品或玻璃陶瓷物品上剥落陶瓷颜料。从而根本地改善了所要求的性能。

[0035] 所以制备出了多种根据本发明的上述玻璃组合物的不含碱金属、铅和钙的玻璃料,其具有小于 $6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 和转变温度 $T_g < 550^\circ\text{C}$,用于制备优选的大面积玻璃基底的装饰的陶瓷颜料,特别是那些基于硼硅酸盐玻璃和 / 或玻璃陶瓷基底的陶瓷颜料,特别是那些基于硼硅酸盐玻璃的陶瓷颜料,这些玻璃料具有如小于 $6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α 是适合的。

[0036] 所以特别优选的是载体基底的材料和玻璃料或陶瓷颜料的组合物是这样选择的,即在所应用的玻璃料或陶瓷颜料的热膨胀系数和载体基底的热膨胀系数之间具有尽可能小的差异。从而根据本发明特别优选的是低膨胀的玻璃料或陶瓷颜料(具有低的热膨胀系数)和低膨胀的载体基底(具有低的热膨胀系数)的结合。

[0037] 因为根据本发明的玻璃料与由其制成的本发明的陶瓷颜料有紧密的联系,两个实施例不能轻易互相分离地观察,以致于自然地理解为,上述的说明和陈述通常都涉及二个实施例,即使其没有在每个单独的情况中都提及。

[0038] 通过煅烧根据本发明的、在载体基底上的玻璃料从而可得到具有所期望的性能的陶瓷颜料。优选地,玻璃料或由其制成的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料具有 $< 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数 α , 优选为 $< 6.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 更优选为 $< 5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 特别为 $< 5.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和更特别优选为处于在大约 3 至大约 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围内。

[0039] 当制备由玻璃料和添加物(彩色颜料、填料)构成的或含有这些物质的陶瓷颜料时,陶瓷颜料的热膨胀与相应于所应用的添加物的玻璃料的热膨胀有区别。如在实施例中示出的,填料相应于其热膨胀和所加入的量对陶瓷颜料的热膨胀系数有影响。通过选择合适的添加物而可以进一步降低从玻璃料到陶瓷颜料的热膨胀。

[0040] 转变温度 T_g 不随着或只很少随着添加物的加入而变化。然而玻璃“更长了”。在转变温度 T_g 以上的纯玻璃液(经熔融的玻璃料)的粘度随温度上升比陶瓷颜料(玻璃料+添加物)的粘度下降得快。在此对于在陶瓷颜料中所含有的添加物应理解为稳定的组成,该组成在煅烧过程中不与玻璃液或只较少与玻璃液互相作用。出于这个原因,通常煅烧温度随着在陶瓷颜料中的添加物含量的增加而提高,该煅烧温度对于在载体基底上良好粘附陶瓷颜料是必需的。

[0041] 用来制备陶瓷颜料的煅烧温度为 $< 750^\circ\text{C}$, 优选为 $< 700^\circ\text{C}$, 和更优选的,特别是在约 15min 的更长的煅烧时间时,煅烧温度为 $< 650^\circ\text{C}$ 。

[0042] 经预染色的玻璃料优选由下列玻璃组合物构成:

- | | | |
|--------|-------|---------------------------------|
| [0043] | 39-60 | mol % 的 ZnO |
| [0044] | 24-28 | mol % 的 B_2O_3 |
| [0045] | 11-15 | mol % 的 SiO_2 |
| [0046] | 10-20 | mol % 的 CuO |
| [0047] | 0-10 | mol % 的 Bi_2O_3 |
| [0048] | 0-3 | mol % 的 Al_2O_3 |
| [0049] | 0-2 | mol % 的 CoO |
| [0050] | 0-2 | mol % 的 Fe_2O_3 |

[0051] 0-10 mol% 的 MnO ,

[0052] 其中, CoO 、 Fe_2O_3 和 MnO 的总和不超过 10mol%。

[0053] “经预染色的”玻璃料在本发明的范畴内的意思是,所应用的玻璃料已经具有选择的和确定设定的颜色。概念“颜色”在此应尽可能宽地理解和包括每种专业人员所已知的颜色。白色也应理解为颜色。经预染色的玻璃料可以是不透明的、透光的或透明的。在上述状态之间的过渡状态也是可能的。此外也可能在经预染色的玻璃料中以一定的合适量含有附加的提供颜色的组合物作为添加物,如颜料。

[0054] 与经预染色的玻璃料不同,玻璃料也可以是无色的。无色的玻璃料优选包括下列的玻璃组合物或由此构成:

[0055] 39-60 mol% 的 ZnO

[0056] 24-28 mol% 的 B_2O_3

[0057] 11-15 mol% 的 SiO_2

[0058] 5-10 mol% 的 MgO

[0059] 0-10 mol% 的 Bi_2O_3

[0060] 0-3 mol% 的 Al_2O_3 。

[0061] 上述的玻璃料基本上不含有不期望的组成,如 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 PbO 和 CdO ,也就是说,这些化合物只以不可避免的杂质含量存在。此外还优选不含有 P_2O_5 、 BaO 和 Ta_2O_5 。

[0062] 为了制备玻璃料,优选应用氧化物作为玻璃的原料。组成 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 和 F 通过原料硼酸 (H_3BO_3)、氢氧化铝 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氢氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 和氟化锌 (ZnF_2) 而加入到玻璃添加剂中。35-70mol% 的 ZnO - 含量在玻璃组合物中是必需的,因为更低的 ZnO - 含量导致熔融物的偏析,以致于不能制得均匀的玻璃。 ZnO - 含量 > 70mol% 将导致在煅烧过程中非常快的结晶,这导致玻璃液不能充分地浸润(交联)载体基底。

[0063] B_2O_3 含量至少为 20mol%,因为具有更小 B_2O_3 含量的玻璃组合物需要高的煅烧温度并且倾向于强烈的结晶。具有 B_2O_3 含量 > 38mol% 的玻璃组合物由于其高的热膨胀系数和差的耐酸性通常不适用于制备低膨胀的陶瓷颜料的玻璃料。

[0064] 玻璃组合物含有至少 6mol% 的 SiO_2 ,因为更低的 SiO_2 含量具有差的水解耐久性。 SiO_2 含量 > 20mol% 导致煅烧温度和结晶倾向强烈提高。

[0065] 使用 CuO 来降低结晶倾向和热膨胀并且在硼硅酸锌玻璃中产生绿色。

[0066] 使用 MgO 来降低结晶倾向。因为 MgO 提高热膨胀系数,所以在玻璃组合物中优先选择低含量的 MgO 。

[0067] 通过 Bi_2O_3 可降低煅烧温度。由于在玻璃中随着 Bi_2O_3 的含量的增大而热膨胀系数也增大,所以 Bi_2O_3 浓度优选限制为最高 20mol%。

[0068] Al_2O_3 降低结晶倾向,然而在含量 > 5mol% 时非常强烈地提高了煅烧温度,以致于在根据本发明的玻璃料中优选具有 5mol% 或更少。

[0069] 可以使用氧化物 CoO 、 Fe_2O_3 和 MnO 来进行玻璃料的染色。特别是在含 CuO 的玻璃料中通过加入染色的氧化物可以制备强烈吸收的玻璃料,其也适合于黑色的玻璃液。由于在玻璃组合物中的 CoO 、 Fe_2O_3 和 MnO 的含量非常大地提高了热膨胀系数而限制为最大 15mol%。

[0070] TiO_2 和 ZrO_2 提高玻璃料的化学耐受性和煅烧温度,使得每种的含量不应高于

5mol %。

[0071] 在玻璃料中的氟含量出于上述的原因应为小于 6mol %, 优选为不高于 5mol %。然而优选的是在玻璃组合物中完全避免使用氟。

[0072] 根据本发明, 为了提高所制备的、特别是用于基于硼硅酸盐玻璃的载体基底的、紧密粘着的陶瓷颜料的弯曲断裂强度, 可有利地以一定的合适量添加入特定的添加剂:

[0073] 根据特别优选的本发明的实施方案, 为了降低染色或未染色的玻璃料的热膨胀和提高其弯曲断裂强度, 添加入超过 0 直至最大 30 重量%的一种或多种下列选自自由二氧化锡 (SnO_2)、锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、透锂长石 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) 和 / 或氧化铌 (Nb_2O_5) 组成的组中的添加剂。

[0074] 同样, 这也是特别优选的, 即当为了提高陶瓷颜料的弯曲断裂强度向玻璃料中添加入用来制备陶瓷颜料的 0.1-30 重量%的可结晶的氧化铌 (Nb_2O_5) 和 0-30 重量%的颜料。

[0075] 很明显, 在根据本发明的玻璃料的玻璃组合物中也可含有其他的常用添加剂。在本发明的范畴内没有特别地限制添加剂, 只要这些添加剂不侵蚀或很小侵蚀玻璃液。特别优先选择添加剂, 特别是低膨胀的, 也就是具有低的热膨胀系数的填料 (彩色颜料大都具有 $> 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数)。在本发明中, 低的热膨胀系数为小于 $6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的值。

[0076] 添加剂的实例是:

[0077] 填料, 如透锂长石 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)、锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)、 β -锂霞石 (LiAlSiO_4)、氧化铌 (Nb_2O_5)、二氧化锡 (SnO_2)、堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)、CERAN[®] (SCHOTT)、锆石 (ZrSiO_4) 和石英玻璃 (SiO_2), 由三相体系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 构成的低膨胀的玻璃陶瓷, 该三相体系具有在 20-300°C 的温度范围中热膨胀系数 α 小于 $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 优选为 $< 2.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 更优选为 $< 2.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 特别优选为 $< 1.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 完全特别优选为约 0 至约 $1.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围, 还可以含有含量 $< 10 \text{mol} \%$ 的其他的组合物, 如 Na_2O 、 K_2O 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3 、 BaO 、 SrO 、 ZnO 、 CaO 、 MgO 、 B_2O_3 、 SnO 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、F。

[0078] 对于 CERAN[®] (SCHOTT) 涉及由三相体系 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 构成的低膨胀的玻璃陶瓷, 如由 Physik Journal 3(2004)Nr. 12, Seite 56, "Physik im Alltag" "Keramik mit Durchblick" 所描述的那样。CERAN 的可能的组合物例如也在 EP 0220233A1 中加以描述。

[0079] 颜料, 特别是有颜色的无机氧化性化合物, 如二氧化钛 (TiO_2)、尖晶石 (例如 Cu-Cr-尖晶石, 如 CuCr_2O_4), 掺杂的锆石 ($\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}, \text{V}, \text{Fe}$)、斜锆石 (ZrO_2) 和掺杂的赤铁矿 ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cr}$)。

[0080] 以合适的预先确定的量添加入这些化合物; 该量取决于所要应用的情况和专业人员或者是已知量或者通过简单的最佳化容易获得的量。

[0081] 作为经验规律可以给出, 在玻璃料中加入约 5 至约 40 重量%的添加剂。优选加入约 10 至约 20 重量%的填料, 约 1 至约 20 重量%的颜料和约 0 至约 10 重量%的其他的添加剂作为颜料或填料。

[0082] 根据本发明的玻璃料以令人惊奇的方式已经在煅烧温度 $< 650^\circ\text{C}$ 时熔融成光滑的玻璃层, 其具有 $< 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的热膨胀系数, 优选为 $< 6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 更优选为 $< 5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 特别优选为 $< 5.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 更特别优选为约 3 至约 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围内。通过避免使用强烈扩散的组成, 如 Li_2O 或 Na_2O , 可以控制在已煅烧的玻璃液和载体基底之间形成应力。由此裂纹形成可以显著地减少, 并且弯曲断裂强度可显著提高。

[0083] 通过已预染色的玻璃料的适当着色,已经可以用低的颜料含量制备黑色的陶瓷颜料,其在煅烧过程之后在较小的层厚时,如 10-20 μm ,在无色的硼硅酸盐玻璃上具有优越的覆盖能力。用于制备黑色陶瓷颜料的颜料含量在例如为约 5 至约 30 重量%的范围内。

[0084] 将低膨胀的填料,如透锂长石或 Nb_2O_5 添加入根据本发明的玻璃料中,使得制备良好粘附的陶瓷颜料成为可能,该陶瓷颜料保证了经装饰的载体基底,如玻璃物品和玻璃陶瓷物品的高的弯曲断裂强度,该玻璃物品和玻璃陶瓷物品也优选具有低的热膨胀。

[0085] 对于陶瓷颜料的良好粘附性,如在专利 DE 42 41 411 C2 中,可以添加入云母小片作为填料,将其公开内容全部引用到本说明书中。这样改善了陶瓷颜料的弹性。然而云母小片通过强烈的反射而引起不期望的颜色效应并由于所使用的粒度(直径 20-40 μm)而形成粗糙的装饰表面,以致于这种添加只在个别情况下是具有优点的。

[0086] 根据本发明的玻璃料可以作为(可能被预染色)基本玻璃料用来制备陶瓷颜料,如黑色的陶瓷颜料,应用于载体基底的装饰。根据本发明的玻璃组合物使得如上详述的根据组合物的选择来制备可结晶的玻璃料也成为可能,可结晶的玻璃料作为基本玻璃料可应用于载体基底的装饰。玻璃料的结晶防止在塑形过程后的脱模时的陶瓷颜料的粘附(“抗粘效应”)。

[0087] 根据本发明,概念“装饰”应尽可能宽地理解并意味着每种可能性,即给载体基底配上陶瓷颜料,如以层、部分层、(部分-)结构化、描画、绘图、印字或其他类似的形式。装饰可以是出于纯粹的美学观点以获得所期望的设计和/或染色,或者也可以为了支持确定的技术功能,如用于标记而存在的。

[0088] 在本发明的范畴内,载体基底没有特别的限制。其可以是任意的物品,几乎可以是任意的形状和大小。其也可以应用于待弯曲的或已弯曲的载体基底。优选应用于玻璃基底和/或玻璃陶瓷基底。更特别优选的是基于硼硅酸盐玻璃的玻璃或玻璃陶瓷。载体基底可以是完全或部分由玻璃和/或玻璃陶瓷构成。其可以是完全或只是部分地具有由根据本发明的玻璃料生成的陶瓷颜料。优选地,对于载体基底应用具有低的热膨胀系数的材料(在此称为“低膨胀的”)。优选热膨胀系数为 $< 6.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,更优选为 $< 6.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,更优选为 $< 5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,特别优选为 $< 5.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,完全特别优选为约 3 至约 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围内。

[0089] 在载体基底为玻璃陶瓷的形式时,装饰的煅烧通常可以在陶瓷化期间进行。将玻璃料与可能存在的添加剂一起直接涂覆到绿色玻璃上并在陶瓷化过程期间煅烧。

[0090] 本发明也涉及一种用来制备玻璃料的方法,其中上述的包括根据本发明的玻璃组合物或由此构成的玻璃料合物在 1000-1300°C 的温度范围内熔融,骤冷熔融物和研磨所得到的材料。根据一个优选的实施方案,可以以一定的量在研磨之前、研磨期间或研磨后添加入上述的添加剂。然而特别优选的是在研磨期间加入添加剂。

[0091] 本发明还涉及由玻璃料得到的不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料。“陶瓷颜料”应理解为完全平的或部分平的,其可以是有颜色的,也就是具有一种或多种颜色(也或者是白色)或者可以是无色的。陶瓷颜料可以是不透明的、透光的或透明的。也可以是上述状态之间的过渡状态。可以使用一种或多种玻璃料或陶瓷颜料。所以陶瓷颜料可以用作搪瓷或釉彩,如在 DE 195 12 847 C1 中详细地描述的,其公开内容完全被引用到本发明中。

[0092] 本发明也涉及一种由玻璃料制备陶瓷颜料的方法,玻璃料包括上述的组合物或由

其构成,该方法包括下列步骤:

[0093] (a) 制备粉末形式的玻璃料,该粉末包括上述的玻璃组合物或由其构成,其中可能以合适的量混合入上述的添加剂;

[0094] (b) 在应用悬浮剂的条件下,由粉末制备膏糊;

[0095] (c) 将膏糊涂覆到载体基底上;以及

[0096] (d) 煅烧载体基底上的膏糊。

[0097] 在步骤(a)中通过熔融玻璃块以及随后的如上所述的玻璃块的骤冷而制备根据本发明的玻璃料。所得到的玻璃料研磨成粒度优选为 $< 40 \mu\text{m}$ 的颗粒并且可能与添加剂(颜料、填料)混合。添加剂可以在研磨之前、研磨期间或研磨之后加入到玻璃料的组合物中。

[0098] 随后在步骤(b)中用悬浮剂,如丝网印刷油将粉末制成膏糊。粉末的制膏过程优选以粉末:悬浮剂为5:1至3:2,特别为2:1的比例进行。在步骤(c)中膏糊,优选以丝网印刷,涂覆到所要装饰的物品上。随后在步骤(d)中进行煅烧过程,此时玻璃料软化并且在载体基底表面形成玻璃液,在此加入可能存在的添加剂并固定在载体基底上。

[0099] 煅烧温度优选为 $< 750^{\circ}\text{C}$,更优选为 $< 700^{\circ}\text{C}$,还优选为 $< 650^{\circ}\text{C}$,特别为 $< 600^{\circ}\text{C}$ 。煅烧时间优选在3-30min,优选为5-20min,特别为10-15min的范围内调节。

[0100] 特别优选的载体基底是选自玻璃和/或玻璃陶瓷,特别是基于硼硅酸盐玻璃的玻璃和/或玻璃陶瓷。更特别优选的载体基底具有约3到约 $4.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 的范围内的热膨胀。

[0101] 假如下述是所期望的,在玻璃料-膏糊煅烧的同时可以对载体基底或一部分载体基底实施弯曲。然而弯曲也可以在膏糊的煅烧之前或之后进行。然而这是很少优选的。

[0102] 本发明的优点是非常多方面的:

[0103] 这样成功地制备了根据本发明的玻璃料,其使得这是可能的,即提供不含碱金属、铅和镉的陶瓷颜料,其避免了上述现有技术的缺点。该玻璃料或陶瓷颜料与迄今为止的已知的玻璃料或陶瓷颜料相比,具有较小的热膨胀和较低的扩散能力。由此在陶瓷颜料和载体基底之间产生的应力非常小。从而可以达到更高的弯曲断裂强度和避免陶瓷颜料从载体基底,如已上釉的玻璃物品或玻璃陶瓷物品剥落。

[0104] 通过避免使用强烈扩散的组合物,如 Li_2O 或 Na_2O ,可以控制在已煅烧的玻璃液(玻璃料)和载体基底之间形成应力。由此可以显著地减少裂纹形成。

[0105] 特别的优点是,当不仅玻璃料或陶瓷颜料的组合物而且载体基底的材料是这样选择时,即二者具有尽可能的类似的、低的热膨胀系数。由此就可以成功地完全避免前述的现有技术中的问题。

[0106] 根据本发明的玻璃料不含有碱金属、铅和镉,由此对环境有利并且不需要特别清除废物。

[0107] 通过经预染色的玻璃料适当的着色,已经可以以少的颜料含量制备黑色的陶瓷颜料,其在例如无色的硼硅酸盐玻璃上具有优越的覆盖能力。加入特殊的添加物使得有目的地改善确定的性能成为可能:所以可以通过向根据本发明的玻璃中添加低膨胀的填料,如透锂长石或 Nb_2O_5 而达到制备良好粘附的陶瓷颜料,其保证经装饰的载体基底的高弯曲断裂强度。

[0108] 玻璃料或由此制成的陶瓷颜料适用于所有种类的载体基底的装饰,如大面积的装

饰。尤其载体基底是选自基于硼硅酸盐玻璃的玻璃和 / 或玻璃陶瓷。

[0109] 在载体基底上的玻璃料的煅烧令人惊奇地已经以 $< 650^{\circ}\text{C}$ 的煅烧温度无问题地成功进行。

[0110] 根据本发明也可以使用经预染的和 / 或可结晶的玻璃料, 其作为用于载体基底的装饰的基础玻璃料。玻璃料的结晶防止了在塑形过程后在脱模时陶瓷颜料的粘附 (“抗粘结效应”)。

[0111] 以下为清楚起见根据多个实施例对本发明进行详细说明, 然而在此应理解为实施例只用来说明而不应作为对保护范围的限制。

[0112] 实施例

[0113] 实施例 1-23

[0114] 由表 1 (mol %) 给出的根据本发明的玻璃组合物的原料混合物在 $1050-1300^{\circ}\text{C}$ 时熔融一小时。所使用的原料是石英粉末 (SiO_2)、硼酸 (H_3BO_3)、氧化锌 (ZnO)、氟化锌 (ZnF_2)、氧化铋 (Bi_2O_3)、氧化铜 (CuO)、二氧化钛 (IV) (TiO_2)、斜锆石 (ZrO_2) 和氢氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)。为了染色玻璃施加氧化钴 (Co_2O_3)、二氧化锰 (MnO_2) 和氧化铁 (III) (Fe_2O_3)。随后浇注成小的玻璃锭, 熔融物的剩余部分在蒸馏水中骤冷。

[0115] 在表 2 中列出了根据本发明的玻璃组合物所确定的性能。在此 T_g 是采用差热分析法测得的转变温度, α_{20-300} 是在 $20-300^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内采用膨胀计确定的坚固样品的热膨胀系数, T_k 是采用差热分析法所测得的粉末试样中最大达约 800°C 的玻璃料的结晶温度。

[0116] 在所给出的结晶相中缩写的意义是:

[0117] ZB- 硼酸锌 ($\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$),

[0118] ZS- 硅酸锌 / 硅锌矿 (Zn_2SiO_4),

[0119] ZT- 钛酸锌 ($\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$),

[0120] BB- 硼酸铋 ($\text{Bi}_2\text{B}_8\text{O}_{15}$) 以及

[0121] S- 逐安石 ($\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$)。

具体实施方式

[0122] 表 1

[0123]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ZnO	59.2	64.5	59.1	53.4	48.8	55.4	49.1	44.2	39.5	44.3	44.0	44.5
B ₂ O ₃	20.8	20.8	26.6	26.4	26.3	26.6	26.5	26.6	26.5	26.4	26.6	26.5
SiO ₂	17.9	12.7	13.1	13.9	14.2	12.6	12.8	12.8	12.7	15.3	12.8	12.6
CuO	--	--	--	--	--	4.0	10.1	15.0	19.8	9.2	10.0	8.6
MgO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Bi ₂ O ₃	--	--	--	5.0	10.0	--	--	--	--	4.8	5.0	5.0
Al ₂ O ₃	2.1	2.0	1.2	1.3	0.7	1.4	1.5	1.4	1.5	--	1.6	1.0
CoO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1.8
Fe ₂ O ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
MnO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
TiO ₂	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
ZrO ₂	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
F	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

[0124]

实施例	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
ZnO	42.2	39.4	39.3	39.8	42.4	48.4	43.1	50.8	49.2	45.4	42.3
B ₂ O ₃	26.4	24.8	26.6	26.5	24.8	25.8	24.6	25.9	26.0	26.0	25.4
SiO ₂	13.3	12.7	13.1	12.6	12.3	13.0	12.0	13.9	13.2	13.4	18.7
CuO	9.0	9.0	10.0	10.1	9.1	9.5	--	--	--	--	--
MgO	--	--	--	--	--	--	3.4	4.3	6.4	9.8	9.3
Bi ₂ O ₃	5.0	4.7	5.0	5.2	4.6	--	9.1	4.7	4.8	4.8	4.3
Al ₂ O ₃	2.3	1.9	2.1	2.3	1.1	0.6	1.1	0.4	0.4	0.6	--
CoO	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Fe ₂ O ₃	1.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
MnO	--	7.5	--	--	--	--	--	--	--	--	--
TiO ₂	--	--	3.9	--	--	--	--	--	--	--	--
ZrO ₂	--	--	--	3.5	--	--	--	--	--	--	--
F	--	--	--	--	5.7	2.7	6.7	--	--	--	--

[0125] 表 2

[0126]

[0127]

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
T _g [°C]	563	550	553	494	466	543	530	507	498	490	489	488
α_{20-300} [°10 ⁻⁶ K ⁻¹]	4.23	4.51	4.93	5.49	5.88	4.58	4.49	4.41	4.55	5.57	5.32	5.28
T _k [°C]	738	678	734, 775	710	695	753	--	--	--	--	--	--
结晶相	ZB, ZS	ZS, ZB	ZB, ZS	ZS, ZB	ZB, ZS	ZS, ZB						

实施例	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
$T_g [^{\circ}\text{C}]$	473	478	492	484	467	523	460	498	507	511	524
α_{20-300} [10^{-6}K^{-1}]	5.71	6.06	5.59	5.63	5.80	4.41	6.70	5.83	5.93	6.00	5.44
$T_k [^{\circ}\text{C}]$	--	841	689, 803	--	715	741	732	727	737	770	810
结晶相	--	ZS	ZT, ZS	--	ZS	ZS	ZS	ZB, BB	ZS, S	ZS, S	ZS, S

[0128] 实施例 1-3 和 19 是比较实施例：

[0129] 在实施例 1-3 中既没有 CuO 也没有 Bi_2O_3 ，以致于转变温度 T_g 在所要求的 $T_g < 550^{\circ}\text{C}$ 之外。这证明，纯的 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - 体系是不适合的。因为煅烧温度太高，所以出

现载体玻璃不期望的变形。

[0130] 在比较实施例 19 中,氟含量为 6.7mol%,超出了所要求的范围,以致于不满足对于热膨胀系数的前提条件。氟的添加促进了结晶倾向,以致于要限制氟含量为 $<6\text{mol}\%$,优选为不大于 $5\text{mol}\%$ 。

[0131] 实施例 3-5 显示出,随着 Bi_2O_3 含量的增加 T_g 值下降而热膨胀增大。在实施例 6-9 中, CuO 含量的增大降低结晶倾向以及在几乎相同的热膨胀系数时降低 T_g 值。在实施例 10 和 11 中,通过 Bi_2O_3 和 CuO 的联合而得到具有低的热膨胀的良好熔融的玻璃液。在实施例 12-14 中,添加染色的氧化物可以制备用于优选为黑色的陶瓷颜料的经预变色的基础玻璃料。在实施例 19-23 中, Bi_2O_3 和 MgO 的联合允许制备用于陶瓷颜料的无色的玻璃料。随着在玻璃料中的 MgO 含量的增大,在 T_k 和 T_g 之间的温度差变大,以致于在实施例 22 和 23 中玻璃料具有优越的熔融性能。

[0132] 从而可以通过 MgO 含量或 CuO 含量控制在玻璃料中的结晶,可通过在玻璃组合物中 Bi_2O_3 含量调节煅烧温度。然而必须限制在玻璃组合物中的 MgO 含量和 Bi_2O_3 含量,因为热膨胀随着其含量的增大而提高。在实施例 17-19 中在玻璃组合物中的氟含量导致在玻璃料中的结晶倾向提高。

[0133] 实施例 24-34

[0134] 制备在 BOROFLOAT® 33 上由实施例 10 和 23 得到的经煅烧的陶瓷颜料:

[0135] 将实施例 10 和 23 在蒸馏水中经骤冷的材料研磨成平均粒度为 $2-5\mu\text{m}$ 的粉末。根据表 3 向玻璃料粉末添加入不同的低膨胀的填料,如锂辉石 ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $d_{50} = 4\mu\text{m}$, OTAVI MINERALS),透锂长石 ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, $d_{50} = 4\mu\text{m}$, ANKERPOORT N V),氧化铌 (Nb_2O_5 , $d_{50} = 4\mu\text{m}$, COMETALS) 和二氧化锡 (SnO_2 , $d_{50} = 0.7\mu\text{m}$, LOMBERG) 以及颜料,如二氧化钛 (TiO_2 , $d_{50} = 0.7\mu\text{m}$, KRONOS®1001) 和 Cu-Cr-尖晶石 (CuCr_2O_4 , $d_{50} = 1.7\mu\text{m}$, FERRO247960),以重量%为单位。随后在搅拌器中以粉末:丝网印刷介质为 2:1 的比例将粉末混合物制成膏糊。应用 FERRO 的介质 80599 作为丝网印刷介质。膏糊在三辊式轧机上均匀化。可丝网印刷的膏糊用半自动丝网印刷机以 120T-聚酯织物涂覆到 3.3mm 玻璃片上。玻璃片具有 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 的大小,在它的中央印刷有全平的 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 的测试区域。试样在循环空气炉中以 $5\text{K}/\text{min}$ 的加热速率,在 620°C 时的 15 分钟的停留时间和 $1\text{K}/\text{min}$ 的冷却速率煅烧。经煅烧的陶瓷颜料具有 $7-13\mu\text{m}$ 的层厚。

[0136] 表 3

[0137]

实 施 例	玻璃料		添加剂					
	实 施 例 10	实 施 例 23	TiO ₂	CuCr ₂ O ₄	LiAlSi ₂ O ₆	SnO ₂	Nb ₂ O ₅	LiAlSi ₄ O ₁₀
24	100							
25		100						
26	90		10					
27	80			20				
28	70			10	20			
29		80	20					
30		80		20				
31		70	10		20			
32		80				20		
33		80					20	
34		70	10					20

[0138] 在表 4 中列出的是实施例 24-34 中所测得的参数。在此在小棒处的热膨胀系数 α_{20-300} 通过膨胀计测定,小棒是根据 ASTM C824-91 (在 2000 年重新验证的) 由实施例 24-34 的粉末制备的。

[0139] 弯曲断裂强度 σ 是在各实施例的 15 个试样采用根据 DIN EN1288-5 (2000 年 6 月) 的双环方法测定的。检测力以 $2\text{N mm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 的速度加到试样上的。计值是根据正态分布进行的。对未经装饰的 BOROFLOAT® 33 确定的弯曲断裂强度为 $(115 \pm 29)\text{MPa}$ 。

[0140] 亮度 L^* 是采用球形光谱光度计在 CIELAB- 色度空间中测定的。测量采用标准光种类 D65 对于 10° 标准观察者进行的,在此光源相对于接收器有 8° 的倾角 ($d/8^\circ$)。采用“光泽收集器”(Glanzfaller) 逐渐减弱光泽。测量是在经煅烧的颜料上进行的。第一数值是在应用黑色背景 ($L^* = 26$) 下的颜料的亮度值而第二数值是在白色背景 ($L^* = 94$) 下的颜料的亮度值。

[0141] 为了测量覆盖能力将背景 (白色, 黑色) 的亮度值的差设定为 100%。随后由在应用白色和黑色背景下根据本发明的实施例 24-34 的亮度值而测得的差值,基于所应用的背景确定各实施例的覆盖能力。

[0142] 目测判断经煅烧的实施例 24-34 的颜色和表面。

[0143] 表 4

[0144]

实施例	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
α_{20-300} [$\ast 10^{-6}K^{-1}$]	5.57	5.44	5.83	6.74	6.32	5.95	6.76	6.06	5.26	5.23	5.43
σ [MPa]	30.3 ± 1.6	26.7 ± 1.2	30.1 ± 1.0	28.8 ± 1.8	31.1 ± 1.6	29.1 ± 2.1	32.0 ± 2.6	40.3 ± 1.2	30.7 ± 1.8	59.7 ± 2.9	50.0 ± 2.5
L^{\ast}	29/70	36/72	50/62	15/21	33/41	68/75	23/27	65/74	46/73	63/75	67/76
覆盖能力 [%]	60	53	18	10	12	11	6	14	39	17	13
颜色	透明 绿	半透 明白	淡绿	黑	灰	白	黑	白	半透 明白	白	白
表面	有光 泽的	有光 泽的	有光 泽的	有光 泽的	弱光 泽的	弱光 泽的	有光 泽的	无光 泽的	弱光 泽的	无光 泽的	无光 泽的

[0145] 已经证实 SnO_2 和 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 适合作为降低热膨胀的填料。通过 Nb_2O_5 , 除了使热膨胀的降低外还得到高的覆盖能力, 从而可制备白色颜料。

[0146] 尽管层厚度 $< 15 \mu\text{m}$ 较低, 还是可以制备良好覆盖的和粘附的黑色的、绿色的以及白色的陶瓷颜料。

[0147] 根据本发明的陶瓷颜料的弯曲断裂强度相对于迄今为止的用于硼硅酸盐玻璃的陶瓷颜料在实施例 31、33 和 34 中从约 20-30MPa 提高到约 40-60MPa。从而用根据本发明的陶瓷颜料装饰的硼硅酸盐玻璃的强度仍可以达到未上釉玻璃的 50% 的强度。