



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108137386 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201680052360.3

(74)专利代理机构 北京市万慧达律师事务所

(22)申请日 2016.08.02

11111

代理人 王蕊 李轶

(30)优先权数据

62/216,505 2015.09.10 US

(51)Int.Cl.

*C03C 8/00*(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

*C03C 4/12*(2006.01)

2018.03.09

*C03C 3/078*(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/045075 2016.08.02

*C03C 3/089*(2006.01)

*C03C 3/095*(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/044202 EN 2017.03.16

*C09K 11/77*(2006.01)

(71)申请人 费罗公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 雅辛·穆萨·迈哈迈特·杜曼

斯特凡·弗朗索瓦·伊夫·柏丁

伯努瓦·达尔布雷

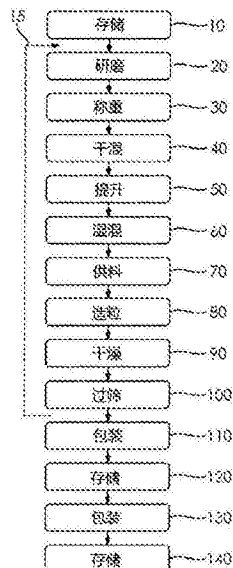
权利要求书3页 说明书12页 附图1页

## (54)发明名称

用于荧光的前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物

## (57)摘要

本发明涉及用于玻璃组合物的前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物领域。具体地,本发明提供一种前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物系统,其能够通过玻璃炉的前炉中加入荧光玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物,来形成荧光玻璃,而赋予玻璃组合物荧光效果,和使用该前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物的荧光系统的方法。



1. 一种荧光玻璃粉,其包含至少一种玻璃形成金属氧化物和选自下面的至少一种金属:

铟,  
钐,  
镉,  
铜和锡,  
铯,  
铷,  
镉和铷,  
钐和铷,和  
前述的组合,

并且不存在镍,铬,铅和镉中的至少一种。

2. 权利要求1的荧光玻璃粉,其中所述至少一种金属在玻璃粉中的存在量是大约0.1至大约5wt%。

3. 权利要求1或2的荧光玻璃粉,其中所述至少一种金属是以选自下面的重量百分比和/或重量比存在的:

2-4%铟,  
1-3%钐,  
1-5%镉,  
2-7% (铜+锡),二者重量比1.5:1至1:1.5,  
2-4%铯,  
0.5-2%铷,  
2-5% (镉+铷),二者重量比4:1至2:1,  
1-4% (钐+铷),二者重量比15:1至1.5:1,和  
前述的组合。

4. 一种荧光玻璃粉,其包含下面重量%的组分:

大约30至大约50%的金属,所述金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,铍,镁,锶,钡和镭镍,铬,铅和镉,

大约25至大约55% $\text{SiO}_2$ ,  
大约0.1至大约5% $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  
大约10至大约25% $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
大约0.1至大约3% $\text{CaO}$ ,  
没有镍,没有铬,没有铅和没有镉。

5. 权利要求4的荧光玻璃粉,其包含下面重量%的组分:

大约32至大约47%的金属,所述金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,

大约31至大约49% $\text{SiO}_2$ ,  
大约0.2至大约3% $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  
大约12至大约22% $\text{Na}_2\text{O}$ ,

大约0.2至大约2%CaO,

没有镍,没有铬,没有铅和没有镉。

6. 权利要求1的荧光玻璃粉,其包含下面重量%的组分:

大约34至大约46%的金属,所述金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,

大约35至大约44%SiO<sub>2</sub>,

大约0.2至大约2.5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

大约13至大约20.5%Na<sub>2</sub>O,

大约0.2至大约1.5%CaO,

没有镍,没有铬,没有铅和没有镉。

7. 权利要求4-6任一项的荧光玻璃粉,其中所述金属是选自下面的稀土金属:Eu,Tb,Dy,Gd,Sm,Tm,Ce及其组合。

8. 权利要求4-6任一项的荧光玻璃粉,其中所述金属氧化物是选自下面的至少一种金属的氧化物:铜,锡,锰,钇,锌和钨。

9. 权利要求4-6任一项的荧光玻璃粉,其中所述金属氧化物是选自铜/锡,和钇/锰的金属的氧化物。

10. 权利要求1-9任一项的荧光玻璃粉,其中所述彩色玻璃粉不存在重金属。

11. 权利要求10的荧光玻璃粉,其中所述重金属选自Sc,Ti,V,Cr,Fe,Co,Ni,Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd,Hf,Ta,Re,Os,Pt,Au,Hg,Tl,Pb,Bi及其组合。

12. 一种钠钙玻璃,其进一步包含权利要求1-11任一项的荧光玻璃粉。

13. 一种硼硅酸盐玻璃,其进一步包含权利要求1-11任一项的荧光玻璃粉。

14. 一种乳白玻璃,其进一步包含权利要求1-11任一项的荧光玻璃粉。

15. 一种玻璃珠或浓缩物,其包含权利要求1-11任一项的荧光玻璃粉。

16. 权利要求1-15的玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物,其中所述玻璃粉,玻璃珠或浓缩物不存在镍,铬,铅和镉中的全部。

17. 一种赋予玻璃炉前炉中熔融基础玻璃以荧光效果的方法,其包含步骤:

a. 形成荧光玻璃粉,其包含:

大约30至大约50wt%的金属,所述金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,

大约25至大约55%SiO<sub>2</sub>,

大约0.1至大约5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

大约10至大约25%Na<sub>2</sub>O,

大约0.1至大约3%CaO,

没有镍,没有铬,没有铅和没有镉;

b. 将所述荧光玻璃粉与包含在前炉中的熔融玻璃合并,来将荧光效果赋予所述熔融玻璃;和

c. 冷却所述熔融玻璃来形成荧光玻璃组合物。

18. 权利要求16的方法,其中所述荧光玻璃粉包含下面重量%的组分:

大约32至大约47%的金属,所述金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅

和镉，

大约31至大约49%SiO<sub>2</sub>，

大约0.2至大约3%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，

大约12至大约22%Na<sub>2</sub>O，

大约0.2至大约2%CaO，

没有镍和没有铬。

19. 权利要求16的方法，其中所述荧光玻璃粉包含下面重量%的组分：

大约34至大约46%的金属，所述金属不是硅，硼，碱金属，铍，镁，锶，钡和镉，镍，铬，铅和镉，

大约35至大约44%SiO<sub>2</sub>，

大约0.2至大约2.5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，

大约13至大约20.5%Na<sub>2</sub>O，

大约0.2至大约1.5%CaO，

没有镍和没有铬。

20. 权利要求16-18任一项所要求的方法，其中所述荧光玻璃粉是以0.1至5重量%的比率与前炉中的熔融玻璃合并的。

21. 权利要求16-18任一项所要求的方法，其中所述荧光玻璃粉是以1-4重量%的比率与前炉中的熔融玻璃合并的。

## 用于荧光的前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物

[0001] 发明背景

### 1. 发明领域

[0002] 本发明涉及用于玻璃组合物的前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物领域。具体地,本发明提供一种依照REACH和食物迁移规格的前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物系统,其能够通过玻璃炉的前炉中加入到玻璃组合物中,而赋予玻璃产品荧光效果,和使用该前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物的荧光系统的方法。本发明进一步提供一种玻璃组合物,用于形成荧光系统或者直接用于前炉中。

[0003] 2. 相关领域说明

[0004] 现有技术显示不存在赋予玻璃荧光效果的方法。荧光是一种效应,通常用于油漆,聚合物例如上光剂,或者非常专业的物品例如激光器或者钞票。

### 发明内容

[0005] 因此,寻求经由获得荧光玻璃的方法。本发明描述了一种这样的努力。荧光是一种光发射,其遵照UV光或者X射线的吸收。可以使用激光器来提供UV或者X射线辐射。这种发射的光被称作发光,并且仅仅在曝光下可见。

[0006] 在下面,包含能够在玻璃中产生荧光的元素的玻璃粉将被称作“荧光玻璃粉”,并且包含能够在玻璃中产生荧光的元素的玻璃珠或者浓缩物将被称作“荧光前炉浓缩物或者玻璃珠”。它们将统称为“荧光染料”或者简称“染料”。

[0007] 在炉子的前炉中制造荧光玻璃可以通过加入下面的组分来进行:(i) 富含荧光的玻璃粉,或者(ii) 赋予荧光的浓缩物或者玻璃珠,其包含非冶炼压实的点缀物,用于将该熔融玻璃加入玻璃炉的前炉中。将该浓缩物或者玻璃珠加入熔融的透明无色或者有色基础玻璃中。将赋予荧光的氧化物,玻璃,浓缩物或者玻璃珠有意加入玻璃炉前炉中的熔融基础玻璃中据信是新颖的。荧光可以赋予不同的玻璃例如钠钙玻璃,硼硅酸盐玻璃或者乳色玻璃中,并且在其中观察。在这样的方法中,将荧光玻璃粉或者荧光前炉浓缩物或者玻璃珠加入流过玻璃炉前炉的熔融玻璃中。不同于大规模生产,本发明的赋予荧光的组合物和方法使得由装备有多个前炉的单个熔炉来制造一种或多种荧光效果组合物和透明/无色/有色玻璃组合物成为可能。在该前炉赋予荧光方法中,在基础玻璃从所述炉子的澄清区或者分配器流出和流入前炉后,将该荧光玻璃粉或者荧光前炉浓缩物或者玻璃珠计量到该熔融基础玻璃中。它可以与一种或者几种有色常规玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物一起加入。确实地,在有色玻璃中可以观察到荧光效果。

[0008] 本发明提供一种荧光前炉玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物系统,其当加入处于常规商业熔融玻璃温度的前炉的熔融基础玻璃中时,会快速和完全地分散和溶解。因此,该玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物系统在最终的玻璃组合物中的使用负载量可以小于现有技术(小于大约10wt%,优选小于5wt%,例如0.1-5%或者1-4%)。本发明的使用前炉荧光效果玻璃粉,玻璃珠和/或浓缩物导致了荧光玻璃与基础玻璃的均匀分散体,其获得了荧光效果。使

用这些赋予荧光的组合物,玻璃生产商还可以产生其他非均匀效应如荧光条。本发明进一步提供一种使用玻璃粉,浓缩物或者玻璃珠的方法,和形成聚集的荧光效果浓缩物或者玻璃珠的方法。

[0009] 宽泛地,该前炉荧光系统包含一种或者几种玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物,其没有镍,铬,铅和镉的至少一种,和优选没有镍,铬,铅和镉的全部。某些稀土氧化物会包含痕量的镍和/或铬。

[0010] 本发明的一种实施方案是一种荧光玻璃粉,其至少包含大约15-大约65%重量的玻璃形成金属氧化物如 $\text{SiO}_2$ ,大约5-大约65%重量的至少一种金属,包括但不限于稀土金属和/或它们的氧化物,选自:

[0011] 铈化合物,例如氧化铈,

[0012] 铽化合物,例如氧化铽,

[0013] 镨化合物,例如氧化镨,

[0014] 钆化合物,例如氧化钆,

[0015] 钇化合物,例如氧化钇,

[0016] 铕化合物,例如氧化铕,

[0017] 铈化合物,例如氧化铈,

[0018] 或者前述的组合,或者,

[0019] 选自下面的至少一种金属氧化物:

[0020] 氧化铜,

[0021] 氧化锰,

[0022] 氧化钨,

[0023] 或者前述的组合。

[0024] 代替氧化物,可以具有不同形式的某些元素例如硫化物或者硝酸盐。该玻璃粉还可以包括其他玻璃形成氧化物例如元素如 $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{SrO}$ , $\text{CaO}$ , $\text{BaO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{ZrO}_2$ 和其他。

[0025] 一种赋予玻璃炉前炉中熔融基础玻璃以荧光效果的方法,其包含步骤:

[0026] a. 形成赋予荧光的玻璃粉,其包含:

[0027] 大约10-大约65wt%的选自下面的氧化物:

[0028] 铈化合物,例如氧化铈,

[0029] 铽化合物,例如氧化铽,

[0030] 镨化合物,例如氧化镨,

[0031] 钆化合物,例如氧化钆,

[0032] 钇化合物,例如氧化钇,

[0033] 铕化合物,例如氧化铕,

[0034] 铈化合物,例如氧化铈,

[0035] 或者前述的组合,或者,

[0036] 或者,

[0037] 选自下面的至少一种金属氧化物:

[0038] 氧化铜,

[0039] 氧化锰,

[0040] 氧化钨,

[0041] 或者前述的组合,

[0042] b. 将该赋予荧光玻璃粉, 玻璃珠或者浓缩物或者其混合物与前炉中所含的熔融玻璃合并, 来赋予该熔融玻璃以荧光效果; 和

[0043] c. 冷却该熔融玻璃来形成荧光玻璃组合物。

[0044] 这样形成的玻璃的荧光在UVA下是可见的, 也就是说, 在315-400nm发射的光下可见, 或者可选择地在激光或者阴极射线下可见, 其取决于所选择的氧化物和发射的波长。荧光颜色还取决于所选择的氧化物。

[0045] 在另一实施方案中, 本发明提供一种形成聚集的荧光前炉玻璃珠或者浓缩物的方法, 来用于为包含非熔化点缀的粒子的玻璃提供荧光效果, 其通过下面的步骤形成: (i) 提供大约10-大约65wt%的选自下面的氧化物:

[0046] 铈化合物, 例如氧化铈,

[0047] 铽化合物, 例如氧化铽,

[0048] 镨化合物, 例如氧化镨,

[0049] 钆化合物, 例如氧化钆,

[0050] 钇化合物, 例如氧化钇,

[0051] 铕化合物, 例如氧化铕,

[0052] 铈化合物, 例如氧化铈,

[0053] 或者前述的组合, 或者,

[0054] 选自下面的至少一种金属氧化物:

[0055] 氧化铜,

[0056] 氧化锰,

[0057] 氧化钨,

[0058] 或者前述的组合,

[0059] (ii) 提供粘合剂, (iii) 任选地提供基础研磨玻璃粉, 其没有镍, 铬, 铅和镉中的至少一种, 和优选没有镍, 铬, 铅和镉中的全部, (iv) 任选地加入溶剂或者水, (v) 彻底混合该组合物来形成混合物, 和 (vi) 通过造粒或压缩该混合物来聚集该混合物, 来形成着色前炉玻璃珠或者浓缩物, 和 (vii) 任选地在在400°C足够低的温度干燥, 以使得不烧结或者熔化该混合物。任选地该基础研磨玻璃粉可以是任何玻璃粉或者玻璃粉的组合。本发明提供一种着色前炉系统来为大规模生产的玻璃提供荧光。本发明的玻璃粉, 玻璃珠和浓缩物可以分别或者一起以总浓度小于10%, 优选小于5%重量来使用, 相对于该基础玻璃的重量。

[0060] 荧光染料是相对稳定的。荧光可以在低或者高炉温条件; 在氧化性、中性或者还原性条件观察; 和甚至无需冲击处理。由稀土氧化物如氧化钆制造的一些染料在退火处理后产生了荧光, 也就是说, 在大约500-650°C, 优选大约525-大约625°C大约15-大约90分钟, 优选大约20-大约80分钟后。

[0061] 本发明前述和其他特征在下文更充分地描述和特别是在权利要求中指出, 下面的说明书详细阐明了本发明的某些说明性实施方案, 但是, 它们指示了本发明原理可以用于其中的不同方式中的少数几个。

## 附图说明

[0062] 图1是本发明一种实施方案的物理加工的图示。

## 具体实施方式

[0063] 在制造着色玻璃中,可以将赋予颜色或者效应的玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物加入前炉中,前炉位于炉子和自动成型机之间。本发明的目标是加入前炉玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物来赋予玻璃荧光效果。

[0064] 本文的全部组成百分比是重量单位的,并且给出用于玻璃粉熔炼之前和玻璃珠或者浓缩物干燥之前的混合物。全部的百分比,温度,时间,粒度和其他范围值假定带有修饰词“大约”。每种组分和成分的细节见下面。

[0065] 荧光玻璃粉。本发明的赋予荧光的玻璃粉通过存在例如稀土金属来提供荧光。

[0066] 本发明的一种实施方案是一种荧光玻璃粉,其至少包含大约15-大约65%重量的玻璃形成金属氧化物如 $\text{SiO}_2$ ,和大约5-大约65%重量的至少一种稀土化合物例如氧化物,其选自:

[0067] 铈化合物,例如氧化铈,

[0068] 铽化合物,例如氧化铽,

[0069] 镨化合物,例如氧化镨,

[0070] 钆化合物,例如氧化钆,

[0071] 钇化合物,例如氧化钇,

[0072] 铕化合物,例如氧化铕,

[0073] 铈化合物,例如氧化铈,

[0074] 或者前述的组合,或者,

[0075] 选自下面的至少一种金属氧化物:

[0076] 氧化铜,

[0077] 氧化锰,

[0078] 氧化钨,

[0079] 或者前述的组合。

[0080] 还可以在化合物中存在着非氧化物的某些元素,例如硫化物或者硝酸盐。

[0081] 在上述实施方案中,至少一种氧化物金属或者组合可以以0.01-6.5%的重量百分比存在于最终的玻璃批次料中。

[0082] 玻璃组合物:

[0083] a) 钠钙玻璃组成范围



	%	范围 1	范围 2	范围 3
	SiO <sub>2</sub>	63-73	63.1-69.9	69.9-72.8
	Na <sub>2</sub> O	4.5-16.5	4.9-16.3	5.2-16.1
	CaO	1-15	1.25-14.5	1.4-14.3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1-5	0.2-4.8	0.3-4.6
	BaO	0-9.5	1.7-9.2	1.79-9.13
	MgO	0.01-3.5	0.01-3.45	1.1-3.42
	K <sub>2</sub> O	0.01-9	0.02-8	1.06-7.99
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-17	0.8-14.9	0.81-14.81
[0084]	ZnO	0-3	0.1-2.9	0.3-2.8
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-0.6	0.25-0.55	0.26-0.53
	SO <sub>3</sub>	0.1-0.4	0.1-0.25	0.12-0.21
	MnO <sub>2</sub>	0-0.25	0.05-0.2	0.07-0.17
	Li <sub>2</sub> O	0-0.35	0.05-0.3	0.07-0.27
	TiO <sub>2</sub>	0-0.3	0.05-0.25	0.06-0.21
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-0.25	0.05-0.2	0.06-0.17
	ZrO <sub>2</sub>	0-0.2	0.2-0.17	0.04-0.15
	SrO	0-0.2	0.02-0.17	0.04-0.15
	CeO <sub>2</sub>	0-0.15	0.01-0.1	0.03-0.07
[0085]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-0.1	0.01-0.08	0.01-0.05

[0086] b) 乳色玻璃组成范围

[0087]

%	范围1	范围2	范围3
SiO <sub>2</sub>	63-73	64-72	64.4-71.1
Na <sub>2</sub> O	10-19	11-18	11.1-17.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5-9.5	4.1-9	4.3-8.7
CaO	0.01-7	0.05-6.5	0.10-6.2
ZnO	0.03-4	0.05-3.7	0.07-3.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01-3.5	0.03-3.25	0.04-3
BaO	0.01-3	0.03-2.75	0.05-2.5

F-	0-3.5	0.75-3.3	1-3.3
MgO	0-2.5	0.5-2.25	0.7-2.1
K <sub>2</sub> O	0-1.5	0.3-1.25	0.4-1.15
CoO	0-1.2	0.25-1	0.3-0.9
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1.1	0.1-0.9	0.2-0.7
TiO <sub>2</sub>	0.05-0.25	0.07-0.22	0.10-0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03-0.27	0.07-0.17	0.09-0.16
ZrO <sub>2</sub>	0.03-0.26	0.07-0.17	0.09-0.15
SrO	0.03-0.57	0.07-0.2	0.08-0.17
SO <sub>3</sub>	0-0.5	0.05-0.4	0.10-0.35
Li <sub>2</sub> O	0.01-0.25	0.02-0.2	0.05-0.15
NiO	0-0.15	0.3-0.11	0.05-0.09

[0088] c) 硼硅酸盐玻璃组成范围

[0089]

%	范围1	范围2	范围3
SiO <sub>2</sub>	67-79	68.2-78.3	69.5-77.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-17	12.5-16	12.8-14.9
Na <sub>2</sub> O	4.5-6.5	4.9-5.9	5.2-5.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3-5.5	2.5-4.9	2.4-5.6
BaO	0.05-3.7	0.07-3.5	0.1-3.3
CaO	0.1-1.75	0.2-1.65	0.3-1.5
K <sub>2</sub> O	0.15-0.5	0.2-0.4	0.21-0.35
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-0.4	0.1-0.3	0.02-0.25
TiO <sub>2</sub>	0-0.25	0.05-0.2	0.07-0.15
MgO	0-0.2	0.3-0.15	0.05-0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-0.15	0.05-0.12	0.06-0.11
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-0.15	0.05-0.12	0.06-0.11
MnO <sub>2</sub>	0-0.15	0.05-0.12	0.06-0.11
ZnO	0-0.15	0.05-0.12	0.06-0.11
Li <sub>2</sub> O	0-0.15	0.05-0.12	0.06-0.11
CoO	0-0.15	0.05-0.12	0.06-0.11
ZrO <sub>2</sub>	0-0.15	0.05-0.12	0.06-0.11
SnO <sub>2</sub>	0-0.1	0.02-0.09	0.03-0.08
SrO	0-0.1	0.02-0.09	0.03-0.08
CuO	0-0.1	0.02-0.09	0.03-0.08
NiO	0-0.1	0.02-0.09	0.03-0.08

[0090] 玻璃珠和玻璃粉组成：

[0091] a) 玻璃珠组成：

[0092]

SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	RE
15-65%	0-5%	5-30%	0-5%	5-65%

[0093] RE=氧化铊,氧化铍,氧化镓,氧化钪,氧化钇,氧化铈,氧化铕,氧化铈或前述的组合。

[0094] 该玻璃珠还可以包括其他玻璃形成氧化物例如元素如K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, SrO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>及其他。[0095] b) 玻璃粉组成:

[0096]

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	RE	Li <sub>2</sub> O
15-65%	0-5%	3-25%	5-15%	0-8%	5-65%	0-15%

[0097] RE=氧化铊,氧化铍,氧化镓,氧化钪,氧化钇,氧化铈,氧化铕,氧化铈或者前述的组合。

[0098] 该玻璃粉还可以包括其他玻璃形成氧化物例如元素如K<sub>2</sub>O, SrO, BaO, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>及其他。

[0099] 或者,含有稀土元素的玻璃粉也可以具有组成:

[0100]

SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	RE
15-65%	0-5%	5-30%	0-5%	5-65%

[0101] 稀土氧化物(如上面RE所定义)可以用于本句前面表格的配方中。除了表中的值以外,稀土氧化物在玻璃粉中的存在量可以是10-60wt%,可选择地20-50wt%或者25-45wt%或者例如存在量是30,32,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,48,50,51,53,55,57,59,61,63wt%或者其之间的值。该玻璃粉还可以包括其他玻璃形成氧化物例如元素如K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, SrO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>及其他。

[0102] 方法。一种形成荧光玻璃组合物或者制品的方法包含:

[0103] a. 根据本文公开的任何配方来形成赋予荧光的玻璃粉,浓缩物或者玻璃珠,

[0104] b. 将该荧光玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物与前炉所含的熔融玻璃合并,来将荧光效果赋予该熔融玻璃;和

[0105] c. 冷却该熔融玻璃来形成荧光玻璃组合物或者制品。

[0106] 该玻璃粉或者包含玻璃组分的玻璃粉可以通过常规方法形成。优选所选择的氧化物是在连续的、旋转的或者感应的熔炉中熔炼的,然后该熔融玻璃使用水冷辊或者水冷却来转化成玻璃粉。

[0107] 粘合剂。根据本发明的着色前炉玻璃珠或者浓缩物中所用的粘合剂可以是任何这样的物质,其是与要着色的基础玻璃相容的,并且不干扰玻璃组分的分散。粘合剂的使用比例是本文公开的着色系统的5-70wt%,优选10-65wt%。该粘合剂帮助将非熔炼聚集点缀原料保持在一起,直到它们加入前炉中的基础玻璃中。一旦该着色前炉玻璃珠或者浓缩物已经加入到要着色的基础玻璃中,则该粘合剂局部和临时降低玻璃组分和基础玻璃之间的熔合温度足够的时间,来允许彩色玻璃粉快速和彻底分散在整个基础玻璃中。该粘合剂还分散在整个基础玻璃中,并且变成稀释到这样的点,即,它不改变基础玻璃的基本特性。

[0108] 用于本发明的合适的粘合剂包含选自下面的一种或多种材料:碱金属硼酸盐,硼酸,碱金属磷酸盐,正磷酸,碱金属硅酸盐,氟硅酸,碱金属氟化物,碱金属盐,碱金属氢氧化

物和混合物。合适的碱金属阳离子包括碱金属例如钠，钾和锂和碱土金属例如钙，镁和钡。

[0109] 可以用作本发明中的粘合剂的合适的碱金属硼酸盐包括硼砂，五硼酸钾，偏硼酸钾，四硼酸钾和硼酸钙。可以使用的碱金属磷酸盐是磷酸半钠，磷酸单钠，磷酸二钠，磷酸三钠，磷酸单钾，磷酸二钾，磷酸三钾，磷酸单铵，磷酸二铵，磷酸单钙，磷酸二钙，磷酸三钙，焦磷酸钠，焦磷酸四钠，焦磷酸四钾，焦磷酸钙，三聚磷酸钠，三聚磷酸钾，三聚磷酸钙，偏磷酸钾，三偏磷酸钠，单氟磷酸钠，单氟磷酸钙和四偏磷酸钠。合适的碱金属硅酸盐包括硅酸钠，硅酸钾，氟硅酸钠和氟硅酸钙。合适的碱金属氟化物包括氟化钠铝，氟化钙，氟化锂，无水氟化钾，二水合氟化钾，二氟化钾和氟化钠。合适的碱金属盐包括碳酸钠和碳酸钡。合适的碱金属氢氧化物包括氢氧化钠，氢氧化锂和氢氧化钾。

[0110] 但是，优选的粘合剂是由碱金属例如钾，锂和钠形成的碱金属硅酸盐。该碱金属硅酸盐是优选的，因为它们当加入前炉的基础玻璃中时易于分散。在碱金属硅酸盐中，钠的硅酸盐是最优选的。

[0111] 玻璃珠或者浓缩物。根据本发明的着色前炉玻璃珠或者浓缩物包含非熔炼的聚集的点缀粒子。换言之，所述粘合剂和其他组分不是熔合或者熔炼在一起，而是它们通过物理压缩或者粒子化（造粒）形成聚集点缀的粒子。该非熔炼的聚集的点缀粒子，其有时候称作玻璃珠或者浓缩物，是无尘的，并且易于处置和计量到前炉中的基础玻璃中。该玻璃珠或者浓缩物可以形成任何尺寸，但是优选小尺寸来减少它们分散到熔融基础玻璃中所需的时间量。玻璃珠和浓缩物通常具有大约1mm-大约10mm的尺寸是优选的。浓缩物可以使用常规的冷压实装置和方法来制造。玻璃珠可以使用常规粒子化（造粒）装置和方法来形成。

[0112] 本发明还提供一种为前炉中的熔融基础玻璃提供荧光效应的方法。该方法包含步骤：(i) 提供根据本发明的荧光玻璃粉，玻璃珠和浓缩物的至少一种；(ii) 将该至少一种荧光玻璃粉，玻璃珠和浓缩物加入前炉中的熔融基础玻璃中，来赋予该熔融基础玻璃以荧光；和(iii) 冷却该熔融基础玻璃来形成荧光玻璃组合物。根据本发明的荧光前炉玻璃珠或者浓缩物是作为颗粒固体在前炉中的一点加入的，而非在基础玻璃主熔融槽中。通常，该添加将在熔融玻璃刚刚从主熔融槽出来不久就以连续模式最方便地加入到前炉中的熔融玻璃池中。

[0113] 但是在有利之处，本发明的方法可以作为批次方法来实施，将荧光前炉玻璃粉，玻璃珠或者浓缩物加入熔融的基础玻璃批次料中，或者作为提供荧光效果的玻璃形成物加入到熔融之前的常规玻璃形成批次组合物的成分中。

[0114] 根据本发明的荧光前炉玻璃粉，玻璃珠或者浓缩物在该熔融基础玻璃中的分布和分散可以通过任何合适的手段来完成，例如通过引入搅拌装置到玻璃池中或者通过在基础玻璃牵引和移动穿过狭窄区域的同时加入荧光前炉玻璃粉，玻璃珠或者浓缩物，以使得玻璃内的裂纹和滑移产生均匀的混合物。混合场所和方式将是本领域技术人员容易选择的，并且具体的添加方法将取决于可利用的设备。

[0115] 加入到基础玻璃中的荧光玻璃粉，玻璃珠或者浓缩物的量将通过许多参数来确定，例如熔融基础玻璃的量子，它通过前炉的流速，提供在玻璃粉，玻璃珠或者浓缩物中的荧光增效剂的浓度，和最终产品中所期望提供的荧光效果的程度。用任何所选择的参数组的使用比例可以由前炉技术领域的技术人员容易地确定。通过控制玻璃组分中的荧光增效剂的浓度和通过控制熔融基础玻璃中的荧光前炉玻璃粉，玻璃珠或者浓缩物的降低比，可

以产生在强度,颜色或者效应如荧光条方面广泛的多种令人期望的荧光玻璃。

[0116] 下面的实施例目的仅仅是说明本发明,并且不应当解释为对权利要求进行限制。

[0117] 实施例。

[0118] 实施例A:赋予荧光的玻璃珠是由下面的组分制成:

[0119] 39.1%的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$

[0120] 40.9%的 $\text{SiO}_2$

[0121] 1.6%的 $\text{B}_2\text{O}_3$

[0122] 17.8%的 $\text{Na}_2\text{O}$

[0123] 和0.6%的 $\text{CaO}$ 。

[0124] 将这个玻璃珠以2%引入硅钠钙玻璃批次料中,在大约1250°C的温度在还原性条件下熔炼。因此,最终的玻璃将包含大约 $39.1\% \times 2\% = 7820\text{ppm}$ 的氧化镝和将在UVA下产生黄色荧光,其是镝的一个特性。

[0125] 实施例B:两种玻璃珠,第一种含有:

[0126] 42.1%的 $\text{Sm}_2\text{O}_3$

[0127] 39.9%的 $\text{SiO}_2$

[0128] 1.0%的 $\text{B}_2\text{O}_3$

[0129] 15.8%的 $\text{Na}_2\text{O}$

[0130] 和1.2%的 $\text{CaO}$ :

[0131] 和第二种含有:

[0132] 10%的 $\text{CeO}_2$

[0133] 58.5%的 $\text{SiO}_2$

[0134] 3.1%的 $\text{B}_2\text{O}_3$

[0135] 25.2%的 $\text{Na}_2\text{O}$

[0136] 和3.2%的 $\text{CaO}$ 。

[0137] 将其以3%的供料速率(用于钐玻璃珠)和0.5%(用于铈玻璃珠)引入硼硅酸盐玻璃批次料中,在大约1450°C的温度在氧化性条件下熔炼。最终的玻璃在UVA或者激光下将产生粉红/紫色荧光。

[0138] 实施例C:一种玻璃珠,其包含:

[0139] 25%的氧化铽,

[0140] 10%的氧化铈

[0141] 8%的氧化硒

[0142] 39.9%的 $\text{SiO}_2$

[0143] 0.8%的 $\text{B}_2\text{O}_3$

[0144] 15.2%的 $\text{Na}_2\text{O}$

[0145] 和1.1%的 $\text{CaO}$

[0146] 将其以3%引入硅钠钙玻璃批次料中,在大约1300°C的温度在还原性条件下熔炼,产生浅粉色玻璃,并且在UVA或者激光下具有呈绿色的白色荧光。

[0147] 实施例D:一种玻璃粉,其包含:

[0148] 25%的 $\text{Eu}_2\text{O}_3$

[0149] 55%的SiO<sub>2</sub>

[0150] 15%Na<sub>2</sub>O

[0151] 5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

[0152] 将其以3%引入硅钠钙玻璃批次料中,在大约1250°C的温度在氧化剂条件下熔炼,在UVA或者激光下产生粉色荧光。

[0153] 该玻璃珠是如图1所示,加入原材料,粘合剂和水,造粒和干燥来制造的。原材料从存储器10转移到研磨机20。将事先生产的等外品15加入到存储器10和研磨机20之间的加工流中。球磨原材料例如硅酸钠,并且进行。将研磨的材料在称重站30称重。该称重的批次料干混40和提升50到湿混合器60中。从湿混合器60,将中间产品供入70造粒机80。然后将粒化产品干燥90,然后过筛100,然后包装110到袋子中。该袋装/包装的产品可以进一步存储120和重新包装130到盒子中,然后作为最终产品包装在最终的存储器140中。

[0154] 本发明进一步参考下面的条款来描述。

[0155] 条款1.一种荧光玻璃粉,其包含至少一种玻璃形成金属氧化物和选自下面的至少一种金属:

[0156] 铊,

[0157] 钷,

[0158] 镱,

[0159] 铜和锡,

[0160] 铽,

[0161] 铈,

[0162] 镨和铈,

[0163] 钷和铈,和

[0164] 前述的组合,和

[0165] 不存在镍,铬,铅和镉中的至少一种。

[0166] 条款2.条款1的荧光玻璃粉,其中该至少一种金属在玻璃粉中的存在量是大约0.1至大约5wt%。

[0167] 条款3.条款1或者2的荧光玻璃粉,其中该至少一种金属是以选自下面的重量百分比和/或重量比存在的:

[0168] 2至4%铊,

[0169] 1至3%钷,

[0170] 1至5%镱,

[0171] 2至7% (铜+锡),二者重量比是1.5:1至1:1.5,

[0172] 2至4%铽,

[0173] 0.5至2%铈,

[0174] 2至5% (镨+铈),二者重量比是4:1至2:1,

[0175] 1至4% (钷+铈),二者重量比是15:1至1.5:1,和

[0176] 前述的组合。

[0177] 条款4.一种荧光玻璃粉,其包含下面重量%的组分:

[0178] 大约30至大约50%的金属,该金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,铍,镁,

锶,钡和镭镍,铬,铅和镉,

[0179] 大约25至大约55%SiO<sub>2</sub>,

[0180] 大约0.1至大约5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

[0181] 大约10至大约25%Na<sub>2</sub>O,

[0182] 大约0.1至大约3%CaO,

[0183] 没有镍,没有铬,没有铅和没有镉。

[0184] 条款5.条款4的荧光玻璃粉,其包含下面重量%的组分:

[0185] 大约32至大约47%的金属,该金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,

[0186] 大约31至大约49%SiO<sub>2</sub>,

[0187] 大约0.2至大约3%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

[0188] 大约12至大约22%Na<sub>2</sub>O,

[0189] 大约0.2至大约2%CaO,

[0190] 没有镍,没有铬,没有铅和没有镉。

[0191] 条款6.条款1的荧光玻璃粉,其包含下面重量%的组分:

[0192] 大约34至大约46%的金属,该金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,

[0193] 大约35至大约44%SiO<sub>2</sub>,

[0194] 大约0.2至大约2.5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

[0195] 大约13至大约20.5%Na<sub>2</sub>O,

[0196] 大约0.2至大约1.5%CaO,

[0197] 没有镍,没有铬,没有铅和没有镉。

[0198] 条款7.条款4-6任一项的荧光玻璃粉,其中该金属是选自Eu,Tb,Dy,Gd,Sm,Tm,Ce及其组合的稀土金属。

[0199] 条款8.条款4-6任一项的荧光玻璃粉,其中该金属氧化物是选自下面的至少一种金属的氧化物:铜,锡,锰,钇,铈和钨。

[0200] 条款9.条款4-6任一项的荧光玻璃粉,其中该金属氧化物是选自铜/锡,和钇/铈的金属的氧化物。

[0201] 条款10.条款1-9任一项的荧光玻璃粉,其中该彩色玻璃粉不存在重金属。

[0202] 条款11.条款10的荧光玻璃粉,其中该重金属选自Sc,Ti,V,Cr,Fe,Co,Ni,Zr,Nb,Mo,Tc,Ru,Rh,Pd,Ag,Cd,Hf,Ta,Re,Os,Pt,Au,Hg,Tl,Pb,Bi及其组合。

[0203] 条款12.一种钠钙玻璃,其进一步包含条款1-11任一项的荧光玻璃粉。

[0204] 条款13.一种硼硅酸盐玻璃,其进一步包含条款1-11任一项的荧光玻璃粉。

[0205] 条款14.一种乳白玻璃,其进一步包含条款1-11任一项的荧光玻璃粉。

[0206] 条款15.一种玻璃珠或者浓缩物,其包含条款1-11任一项的荧光玻璃粉。

[0207] 条款16.条款1-15任一项的玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物,其中该玻璃粉,玻璃珠或者浓缩物不存在镍,铬,铅和镉中的全部。

[0208] 条款17.一种赋予玻璃炉前炉中熔融基础玻璃以荧光效果的方法,其包含步骤:

[0209] a.形成荧光玻璃粉,其包含:

- [0210] 大约30至大约50wt%的金属,该金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,
- [0211] 大约25至大约55%SiO<sub>2</sub>,
- [0212] 大约0.1至大约5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- [0213] 大约10至大约25%Na<sub>2</sub>O,
- [0214] 大约0.1至大约3%CaO,
- [0215] 没有镍,没有铬,没有铅和没有镉;
- [0216] b.将该荧光玻璃粉与包含在前炉中的熔融玻璃合并,来将荧光效果赋予该熔融玻璃;和
- [0217] c.冷却该熔融玻璃来形成荧光玻璃组合物。
- [0218] 条款18.条款16的方法,其中该荧光玻璃粉包含下面重量%的组分:
- [0219] 大约32至大约47%的金属,该金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,
- [0220] 大约31至大约49%SiO<sub>2</sub>,
- [0221] 大约0.2至大约3%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- [0222] 大约12至大约22%Na<sub>2</sub>O,
- [0223] 大约0.2至大约2%CaO,
- [0224] 没有镍和没有铬。
- [0225] 条款19.条款16的方法,其中该荧光玻璃粉包含下面重量%的组分:
- [0226] 大约34至大约46%的金属,该金属不是硅,硼,碱金属,铍,镁,锶,钡和镭,镍,铬,铅和镉,
- [0227] 大约35至大约44%SiO<sub>2</sub>,
- [0228] 大约0.2至大约2.5%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- [0229] 大约13至大约20.5%Na<sub>2</sub>O,
- [0230] 大约0.2至大约1.5%CaO,
- [0231] 没有镍和没有铬。
- [0232] 条款20.条款16-18任一项所要求的方法,其中该荧光玻璃粉是以0.1-5重量%的比率与前炉中的熔融玻璃合并的。
- [0233] 条款21.条款16-18任一项所要求的方法,其中该荧光玻璃粉是以1-4重量%的比率与前炉中的熔融玻璃合并的。
- [0234] 另外的优点和改变将是本领域技术人员容易想到的。所以,本发明在它更宽的方面不限于本文所示和所述的具体细节和说明性实施例。



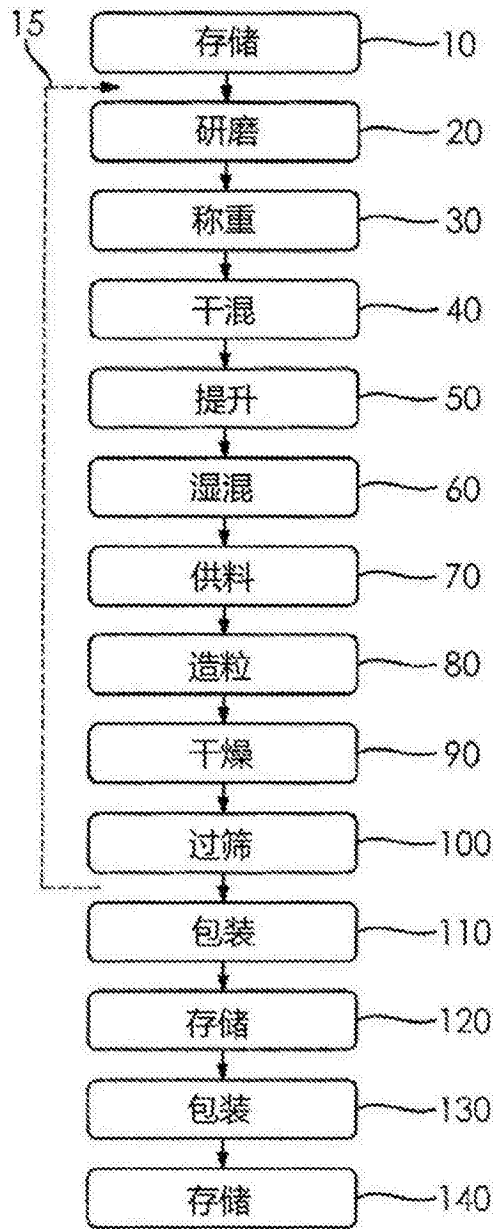


图1