[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B05D 1/12
B32B 17/06
B32B 17/10

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94195017.4

[45]授权公告日 2001 年 6 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1066641C

[22]申请日 1994.12.19 [24]颁证日 2001.2.3
[21]申请号 94195017.4
[30]优先权
[32]1993.12.20 [33]US [31]08/170,532
[86]国际申请 PCT/US94/14306 1994.12.19
[87]国际公布 WO95/17266 英 1995.6.29
[85]进入国家阶段日期 1996.8.19
[73]专利权人 利比－欧文斯－福特公司
地址 美国俄亥俄州
[72]发明人 R·J·麦柯蒂 K·J·希特
A·B·帕森斯 J·D·罗宾斯
[56]参考文献
US4011359 1977. 3. 8
US4447496 1984. 5. 8
US4489106 1984.12.18
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 张元忠
审查员 魏保志

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 保护玻璃表面的方法和材料

[57]摘要

公开了一种利用衬垫材料来保护成摞玻璃板中玻璃表面的方法及材料,该方法是在玻 璃板的一个或二个主要表面涂上一种由数均分子量为至少 100,000 的高 分子量聚合物组成的衬垫材料。然后玻璃板便可以面靠面地码放以便储运。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．一种保护码放玻璃板的方法，该方法包括下列步骤：

a）在第一块玻璃板的一个主要表面上涂布衬垫材料，所说衬垫材料由数均分子量至少为 100,000 的高分子量聚合物或其混合物组成；以及

b）使第二块玻璃板的一个主要表面与第一块玻璃板的所说主要表面成面对面关系。

2．根据权利要求 1 的方法，其中该衬垫材料是数均分子量至少为 1,000,000 的超高分子量聚乙烯。

3．根据权利要求 2 的方法，其中聚乙烯衬垫材料的数均分子量为约 3,000,000 ~ 6,000,000 。

4．根据权利要求 1 的方法，其中该衬垫材料是数均分子量为至少 1,000,000 的聚甲基丙烯酸甲酯。

5．根据权利要求 1 ~ 4 中任何一项的方法，其中该衬垫材料是颗粒状的，其平均粒度足以使第一块玻璃板与第二块玻璃板保持一定的间隔距离。

6．根据权利要求 5 的方法，其中该衬垫材料的平均粒度至少为 20 微米。

7．根据权利要求 6 的方法，其中该衬垫材料的平均粒度为约 100 ~ 300 微米。

8．根据权利要求 6 的方法，其中该衬垫材料是磨碎粉末状的。

9．根据权利要求 6 的方法，其中该衬垫材料大体上是球形珠状的。

10．根据权利要求 1 的方法，进一步包括，在使第二块玻璃板与第一块玻璃板的主要表面成面对面关系之前在第一块玻璃板上涂布防污剂涂层的步骤。

11．根据权利要求 10 的方法，其中该防污剂是一种酸。

12．根据权利要求 11 的方法，其中该酸是己二酸。

13．一种保护码放玻璃板的方法，其中所述每块玻璃板具有氧化锡涂布的玻璃表面，该方法包括下列步骤：

a）在第一块玻璃板的一个主要表面上涂布衬垫材料，所说衬垫材料由数均分子量至少为 100,000 的高分子量聚合物组成；以及

b）使第二块玻璃板的一个主要表面与第一块玻璃板的所说主要表

面成面对面关系。

14．根据权利要求 13 的方法，其中所述衬垫材料涂布在所述第一块玻璃板的氧化锡涂层表面上。

15．根据权利要求 13 或 14 的方法，其中该衬垫材料是数均分子量至少为 1,000,000 的超高分子量聚乙烯。

16．根据权利要求 13 或 14 的方法，其中该衬垫材料是数均分子量至少为 1,000,000 的聚甲基丙烯酸甲酯。

17．根据权利要求 13 或 14 中任何一项的方法，其中该衬垫材料的数均分子量为约 3,000,000 ~ 6,000,000 。

18．根据权利要求 13 或 14 中任何一项的方法，其中该衬垫材料是颗粒状的，其平均粒度足以使第一块玻璃板与第二块玻璃板保持一定的间隔距离。

19．根据权利要求 18 的方法，其中该衬垫材料的平均粒度为至少 20 微米。

20．根据权利要求 19 的方法，其中该衬垫材料的平均粒度为约 100 ~ 300 微米。

21．根据权利要求 13 的方法，进一步包括，在使第二块玻璃板与第一块玻璃板的主要表面成面对面关系之前在第一块玻璃板上涂布防污剂涂层的步骤。

22．根据权利要求 21 的方法，其中该防污剂涂布在第一块玻璃板的氧化锡涂层表面上。

23．根据权利要求 21 或 22 的方法，其中该防污剂是一种酸。

24．根据权利要求 23 的方法，其中该酸是己二酸。

25．一种制造的制品，包括:

a）许多块玻璃板；以及

b）夹在所述玻璃板之间的衬垫材料，所述衬垫材料是由数均分子量至少为 100,000 的高分子量聚合物组成的。

26．根据权利要求 25 的制品，其中该衬垫材料是数均分子量至少为 1,000,000 的超高分子量聚乙烯。

27．根据权利要求 25 的制品，其中该衬垫材料是数均分子量至少为 1,000,000 的聚甲基丙烯酸甲酯。

28．根据权利要求 25 ~ 27 中任何一项的制品，其中该衬垫材料

的数均分子量为约 3,000,000 ~ 6,000,000 。

29 . 根据权利要求 25 ~ 27 中任何一项的制品，其中该衬垫材料是颗粒状的，其平均粒度足以使第一块玻璃板与第二块玻璃板保持一定的间隔距离。

30 . 根据权利要求 29 的制品，其中该衬垫材料的平均粒度至少为 20 微米。

31 . 根据权利要求 30 的制品，其中该衬垫材料的平均粒度为约 100 ~ 300 微米。

32 . 根据权利要求 25 、 26 、 27 、 30 或 31 中任何一项的制品，进一步包括夹在所述玻璃板之间的防污剂涂层。

33 . 根据权利要求 32 的制品，其中该防污剂是一种酸。

34 . 根据权利要求 33 的制品，其中该酸是己二酸。

说　明　书

保护玻璃表面的方法和材料

发明领域

本发明一般地说涉及用于将玻璃板分隔开从而保护玻璃板使之在储运过程中，尤其当用传统方法码放时免被划痕的方法和材料。具体地说，本发明涉及码放前将一种机械衬垫材料涂在热解涂层玻璃板，例如表面上热解沉积金属氧化物和/或含硅涂层的玻璃板上的应用。本公开所指的“码放玻璃板”应理解成玻璃板的一种集合，其中板的主要表面处于相邻面靠面的关系。

发明背景

成摞的玻璃板在储运期间常发生的问题是玻璃板表面质量的恶化。具体地说，相邻板间的相对移动容易造成相邻玻璃表面的划痕。当把表面有热解沉积涂层的玻璃板码起来时，划痕是个特殊的问题。

一种为本领域普遍知道的将相邻玻璃表面隔开的方法是，在玻璃板之间插入纸板以保护玻璃表面。但是，利用纸衬垫的技术既费时又费钱。建议用来隔开玻璃板的较经济的方法包括使用颗粒衬垫材料，这些材料可以包括天然产品，例如木粉及磨碎的玉米穗轴，也可以包括合成产品，例如聚乙烯，聚苯乙烯或聚丙烯酸酯的小球，这仅是少数几个例子而已。聚甲基丙烯酸甲酯是目前玻璃工业用作衬垫材料的主要材料。

虽然合成颗粒衬垫材料提供了较廉价的防划保护措施，但它们在防止特殊玻璃产品划痕，尤其是热解涂层玻璃划痕方面有时是不充分的。氧化锡热解涂层，尤其是较厚的，由于其表面粗糙非常容易被划痕。例如，这种热解涂层普遍应用在多层板或保温玻璃产品上，进一步描述可参见 Gordon 的 U. S.专利号 4, 146, 657 和 4, 187, 336 。因此，如能提供一种方法和材料以便用这种材料涂布码放的玻璃板从而将它们隔开，而且这种材料能防止划痕并与玻璃工业中的一般生产操作相匹配，则是人们希望的。

正如上面提到的，聚乙烯已被建议作为可能的衬垫材料。例如，Simpkin 等人在 U. S.专利号 4, 011, 359 中曾公开一种用于将玻璃板隔开从而保护它们免受划痕或弄脏的衬垫材料。这种材料包括一种分得很细的多孔支承材料，浸渍上一种弱酸性材料，以及一种化学惰性塑性材料的细颗粒。这种惰性的塑性分隔材料可以是聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟

乙烯或甲基丙烯酸酯型聚酯，而且其粒径优选地大于浸酸支承材料。可以用传统的粉末涂膜器把此种衬垫材料涂覆到玻璃上去。

Franz 等人在 U. S.专利号 4, 447, 496 中公开一种方法，通过在涂覆粒状衬垫材料之前用一种有机锡化合物来处理玻璃表面将玻璃表面保护起来。虽然提出了各种衬垫材料，例如聚乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯和聚丙烯酸酯，但 Franz 等指出，诸如木粉的多孔纤维素材料是优选的。

Parmer 等人在 U. S.专利号 2, 995, 533 中公开一种用于在搬运或输送期间受到与其他玻璃制品磨损性接触的玻璃制品的保护涂层。将一种聚乙烯的水乳液涂布在玻璃制品上。公开中提到，聚乙烯的分子量可高达 2,000 。

尽管上述材料的确给一般透明玻璃提供一种保护措施，但它们未能给热解氧化锡涂层提供保护，尤其指较厚的涂层，例如所谓的 Low - E 涂层。因此，如能提供一种既适用于未涂覆也适用于热解涂层的玻璃板衬垫方法和材料则是很理想的，这种材料要能在玻璃板储运期间提供优异的耐划痕性能。另外，还希望这种方法和材料能防止码放的玻璃板之间造成低压，甚至真空，这会妨碍码放玻璃板的卸货。

必须指出，本发明收集和研究了上面提到的先有技术，只是把它们当作参考。不应当得出这样的结论，如果没有本发明的推动，如此多样化的技术会以另一种方式汇总。

发明概述

本发明提供一种方法和材料，用以保护玻璃表面免受成摞玻璃板储运期间的划痕．把数均分子量至少为 100,000 的高分子量聚合物或这类聚合物的混合物组成的衬垫材料，涂覆到玻璃板一个或二个主表面上。作为这类聚合物的例子可以举出超高分子量聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯。然后把玻璃板面对面地码放以待运输或存放．

按本发明的衬垫材料提供了比先有技术的粒状衬垫材料优越的耐划痕性，同时还具有尺寸稳定性和耐冲击性这些为防止码放玻璃板间产生真空所要求的性能。

优选实施方案的详述

根据本发明，玻璃板在面对面码摞之前被加上一种高分子量聚合物衬垫材料，例如超高分子量聚乙烯。但是已经查明，数均分子量小于

100,000 的聚乙烯仍会造成热解涂布的，具体说是氧化锡涂布的玻璃板被明显划痕。另外，这种分子量较低的聚乙烯，据发现在码放玻璃板典型布置中，在衬垫材料遇到高载荷条件下会向涂层玻璃表面转移物质。

因此，本发明的衬垫材料是由数均分子量至少 100,000 的高分子量聚合物组成。优选地，衬垫材料的数均分子量至少为 1,000,000 。在最优选的实施方案中，衬垫材料的数均分子量为约 3,000,000 ~ 6,000,000 。本发明的衬垫材料显示出优异的韧性、耐磨性、抗应力开裂性和低吸湿性，而同时又保持了所有聚乙烯典型的低摩擦系数。

这些性能据发现对衬垫材料而言是关键的，尤其当被用在热解涂层玻璃板上时。这是因为由例如分子量低于所要求的高分子量的聚甲基丙烯酸甲酯衬垫材料在氧化锡涂层玻璃板上造成的划痕，据信是由于一薄层聚甲基丙烯酸酯沉积在氧化锡涂层表面引起的，划出的痕迹已由次级离子质谱法鉴定为聚甲基丙烯酸甲酯。另外，事先被聚甲基丙烯酸甲酯衬垫材料划出痕迹的氧化锡涂层表面的电子显微镜观察未能揭示有任何表面的划痕。

根据本发明的衬垫材料可以是连续膜或片，但优选地是由颗粒制成，颗粒的平均尺寸为约 20 ~ 300 微米，优选约 100 ~ 300 微米，而且颗粒可以是任何适当形状的。衬垫材料可以由研磨到要求尺寸的粉末制成。从尺寸稳定性的角度出发，优选地将衬垫材料作成大体为球形的珠，虽然把分子量在这个范围的聚乙烯制成大体球形珠存在一定的困难。颗粒尺寸应足够大以便在码放玻璃板之间提供充分的隔离作用以保持玻璃板之间有一定间隔距离，同时防止相邻板之间出现真空，但又要足够小，以便尽量减少沉入垂直布置的一摞玻璃板底部的倾向。 20 ~ 300 微米的粒子尺寸范围能满足上述要求。

再有，聚乙烯，即使数均分子量在 1,000,000 以上的聚乙烯，在静荷重下随时间的推移也会发生塑性变形。在码放的玻璃板要维持这种码放布置较长时间的场合，聚乙烯颗粒上的负重可能会引起一定变形，使相邻板间的分隔作用会减少到会产生真空的程度。所以，在最优选的实施方案中，平均粒度为大约 150 微米 ~ 300 微米以衬偿长期存放和运输期间的一定变形。

本发明使用的高分子量衬垫材料，虽然提供了改进的防划痕性能，但不能防止热解涂层码放玻璃板上可能产生的污斑。因此，仍用传统的

防污剂来处理玻璃板，防污剂优选地是酸性物质。一种优选的酸是己二酸。酸的用量仅以为玻璃表面提供足够的防污为度。

施用酸物质的优选方法是将一种水溶液喷到浮法玻璃制造过程中的玻璃带材表面上。对于热解涂层玻璃，防污剂较好是施加在涂层表面上。

粒状高分子量衬垫材料可以在施防污剂之前或之后，用任何适当的方式被施于玻璃板的任何一个主要表面上。优选的是，将衬垫材料带 上静电并分散到浮法玻璃生产工艺中玻璃带材表面上，其施涂点位于玻璃带材接近或到达室温的地方。对热解涂层玻璃，衬垫材料最好也是涂到涂层的表面上。

通过参照本发明有代表性的具体实施方案可以更容易地理解本发明。但是必须理解，这些具体实施方案的提供仅仅为说明的目的，而本发明可以按与所举实例不同的其他方式实施，而不偏离本发明的原则和范围。

实例 I

制成退火钠钙玻璃板，在其表面上沉积了氧化锡涂层，并切成 4 " × 8 " 的板。在玻璃板的氧化锡涂层表面 上以大约 140mg/ft^2 的量撒上各种待试验衬垫材料的磨细粉末。在台子上一次安放 2 块玻璃，再在试样上放一块未涂覆的玻璃板。在未涂覆玻璃板上放 125 磅荷重，然后让未涂板相对于样品往复移动 250 次，每次动程长 3/ 16 " 。随后把每个试样放在传统工业用玻璃洗涤机里洗涤，一次用水加洗涤剂洗，继而一次水清洗。

每种衬垫材料测 8 个试样，记录下出现划痕的试样数目。另外，还记录了每种衬垫材料划痕点的总数目。结果载于下表。

材料	试样数	带划痕试样数	划痕点总数
HB 312 CM[1]	8	3	3
HOSTALLOY 731[2]	8	2	2
DOW HDPE TYPE IV - 10062N[3]	8	4	11
LDPE NA814 - 000[4]	8	5	整个样品有斑点

1．超高分子量聚乙烯，3,000,000 ~ 6,000,000，由 HIMONT 公司提供。

2．超高分子量聚乙烯，3,000,000 ~ 6,000,000 由 Hoechst - Celanese 供应。

3．高密度聚乙烯，数均分子量 150,000 ~ 350,000，由 Dow Plastics 供应。

4．低密度聚乙烯，数均分子量 70,000 ~ 90,000，由 Quantum Chemicals 供应。

为了进行比较，制作了相同的玻璃试样，并涂敷了数均分子量小于 100,000 的聚甲基丙烯酸甲酯粉末，并按与上面相同的方法进行试验。8 个试样中全都显示出大部分板面严重变花。

实例 II

制作了两块退火钠钙玻璃，在表面上沉积氧化锡涂层并切成 10 " × 12 " 的板。把这 2 块玻璃板面对面地安放，上板的涂层面与下板的未涂面之间分布着粉末形式的衬垫材料。在上板上放 20kg 荷重，随后让 2 板彼此相对摆动 30 分钟。然后，把每块板放到洗涤机里用脱离子水洗涤，对它们目测评价并按 10 级分等。据经验发现，第 4 等恰在合格线上。结果示于下表：

材　料	目测评价	等级
HB 320[1] + 己二酸	无瑕表面	10
TS 1192/1[2] + 己二酸	偶有轻微划痕	8
TS 1647[3] + 己二酸	显见的表面擦痕	6 1/2
TS 1692[4] + 己二酸	可见表面有一块一块的斑纹	6
标准 PMMA[5] + 细己二酸（ 60 目）	可见轻度条纹划痕，偶有严重擦痕	4

1． HB 320：高分子量聚乙烯， 3 ~ 6 百万，由 HIMONT 公司提供。

2． TS 1192/1：高分子量聚甲基丙烯酸甲酯，数均分子量 667,415， Bonar Polymers（ County Durham, England ）提供。

3． TS 1647：高分子量聚甲基丙烯酸甲酯，数均分子量 492,524，由 Bonar Polymers（ County Durham, England ）提供。

4． TS 1692：高分子量聚甲基丙烯酸甲酯，数均分子量大于 200,000，由 Bonar Polymers（ County Durham, England ）提供。

5．标准 PMMA：高分子量聚甲基丙烯酸甲酯， 198,000，由 Bonar Polymers（ County Durham, England ）提供。