(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0173715
(43) 공개일자 2023년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 8/14 (2006.01) *C03C 17/04* (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01) *C03C 3/078* (2006.01)
C03C 3/089 (2006.01) *C03C 3/091* (2006.01)
C03C 8/22 (2006.01) *H05B 3/84* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 8/14 (2013.01)
C03C 17/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7040073
(22) 출원일자(국제) 2022년04월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년11월21일
(86) 국제출원번호 PCT/NL2022/050205
(87) 국제공개번호 WO 2022/225391
국제공개일자 2022년10월27일
(30) 우선권주장
2105702.1 2021년04월21일 영국(GB)

(71) 출원인
펜지 에이지티 네덜란드 비.브이.
네덜란드 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38
(72) 발명자
데상트, 올리비에 장 앙드레
네덜란드, 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38 존슨 매티 씨/오
룬첸스, 장 뤽
네덜란드, 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38 존슨 매티 씨/오
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이대호, 박건홍

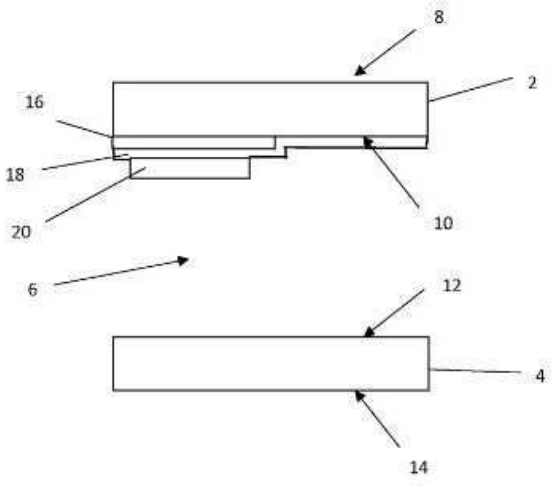
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **에나멜 페이스트 조성물, 에나멜 코팅된 제품, 및 그 제조 방법(ENAMEL PASTE COMPOSITIONS, ENAMEL COATED PRODUCTS, AND METHODS OF MANUFACTURING THE SAME)**

(57) 요 약

유리 기판, 상기 유리 기판 상에 배치된 에나멜 층, 및 상기 에나멜 층 상에 배치된 0.5 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 얇은 코팅을 포함하는 코팅된 유리 물품을 제조하기 위한 에나멜 페이스트 조성물이 제공된다. 에나멜 페이스트 조성물은 평탄한 표면을 제공하고 코팅된 유리 물품에 대해 가공을 수행하는 동안 결정화되지 않도록 제형화되어, 그 위에 배치된 얇은 코팅의 품질을 개선시킨다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C03C 17/3602 (2013.01)
C03C 17/3673 (2013.01)
C03C 17/3681 (2013.01)
C03C 3/078 (2013.01)
C03C 3/089 (2013.01)
C03C 3/091 (2013.01)
C03C 8/22 (2013.01)
H05B 3/84 (2013.01)
H05B 2203/013 (2013.01)
(72) 발명자
트라이펠스, 마틴 폴 어니스트
네덜란드, 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38 존슨 매티 씨/오
발라, 막상스
네덜란드, 6222 엔제트 마스트리흐트 프레가트웨그 38 존슨 매티 씨/오

명 세 서

청구범위

청구항 1

에나멜 페이스트로서,

30 내지 40 중량%의 규산비스무트 유리 프릿;

20 내지 30 중량%의 규산아연 유리 프릿;

15 내지 25 중량%의 안료; 및

10 내지 20 중량%의 유기 담체 매질

을 포함하고,

상기 규산비스무트 유리 프릿은 적어도 규소, 비스무트, 붕소 및 리튬을 포함하고, 납 및 카드뮴을 포함하지 않고,

상기 규산아연 유리 프릿은 적어도 규소, 아연, 황 및 리튬을 포함하고, 납, 카드뮴 및 비스무트를 포함하지 않고,

상기 에나멜 페이스트 중 유리 프릿 및 안료는 각각 15 마이크로미터 미만의 D90 입자 크기 분포를 갖고,

상기 에나멜 페이스트는 100 s^{-1}의 전단율에서 5 내지 150 $Pa.s^{-1}$의 점도를 갖는,

에나멜 페이스트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 규산비스무트 유리 프릿은 다음의 조성을 갖는,

에나멜 페이스트:

성분 몰%

$SiO_2$45 내지 55

$Bi_2O_3$15 내지 25

$B_2O_3$10 내지 20

Li_2O 2 내지 10

$Al_2O_3$0 내지 5

$ZrO_2$0 내지 5

K_2O 0 내지 1

MgO 0 내지 1

CaO 0 내지 1

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 규산아연 유리 프릿은 다음의 조성을 갖는,

에나멜 페이스트:

성분 몰%

$SiO_2$45 내지 55

ZnO 20 내지 30

Li_2O 1 내지 10

S 1 내지 10

$B_2O_3$0 내지 10

Na_2O 0 내지 10

F 0 내지 10

MnO 0 내지 10

CaO 0 내지 1

Fe_2O_3 0 내지 1

MgO 0 내지 1

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 안료는 CuCr 블랙 안료인,

에나멜 페이스트.

청구항 5

유리 기판, 상기 유리 기판 상에 배치된 에나멜 층, 및 상기 에나멜 층 상에 배치된 0.5 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 얇은 코팅을 포함하는 코팅된 유리 물품을 제조하기 위한 용도를 갖는, 제1항 내지 제2항, 제4항 중 어느 한 항에 따른 에나멜 페이스트.

청구항 6

코팅된 유리 물품의 제조 방법으로서,

유리 기판의 일부 상에 제1항에 따른 에나멜 페이스트를 증착시키는 단계;

온도 T_1에서 상기 에나멜 페이스트를 소성시켜 에나멜 층을 형성하는 단계;

상기 에나멜 층의 적어도 일부 상에 0.5 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 얇은 코팅을 증착시키는 단계;

T_1보다 높은 온도 T_2에서 에나멜 층 및 그 위의 얇은 코팅을 갖는 유리 기판을 소성시키고 굽혀서 상기 코팅된 유리 물품을 형성하는 단계

를 포함하며,

상기 에나멜 페이스트는 T_1보다 낮은 소성 온도 및 T_2보다 높은 결정화 온도를 갖도록 제형화되는,

방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 에나멜 층은 1 마이크로미터 이하의 거칠기 R_a 및 5 마이크로미터 이하의 거칠기 R_z 중 적어도 하나를 갖는,

방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 에나멜 층은 5 이하의 L-값을 갖는,

방법.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 얇은 코팅을 상기 예비-소성된 에나멜 층의 적어도 일부 상에 증착시키는 것 외에도 상기 유리 기판의 적어도 일부 상에 증착시키는,

방법.

청구항 10

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 얇은 코팅은 전기 전도성을 가지며, 적어도 하나의 전기 커넥터는 상기 예비-소성된 에나멜 층 위의 상기 얇은 코팅 상에 증착되는,

방법.

청구항 11

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 얇은 코팅은 복수개의 하위층을 포함하는,

방법.

청구항 12

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 얇은 코팅은 진공 증착 공정을 통해 증착되는,

방법.

청구항 13

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 얇은 코팅의 두께는 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 마이크로미터 이하인,

방법.

청구항 14

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된, 코팅된 유리 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 에나멜 페이스트 조성물, 에나멜 코팅된 제품, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 글레이징 산업에서는, 윈드쉴드, 후면 및 측면 표시등, 및 다른 유리 부품을 부품의 주변 영역 둘레를 따라 연장되는 차폐 에나멜의 흑색 밴드로 장식하는 것이 일반적이다. 1차 기능은 유리 부품을 제자리에 고정시키는 글루(glue)를 자외선으로부터 보호하는 것인데, 그렇게 하지 않으면 글루는 분해될 것이다. 2차 기능은 유리 부품에 부착되거나 또는 내장된 전기 또는 전자 부품의 기능성을 보장하고 깔끔한 미적 외관을 보장하도록 전기 회로, 와이어 및 커넥터를 커버하는 것이다.

[0003] 에나멜은 일반적으로 유기 담체 매질에서의 안료 및 유리 프릿(glass frit)을 포함한다. 에나멜은 스크린 프린팅 또는 잉크 제트 공정에서 페이스트 또는 잉크로서 편평한 유리 기판에 도포되고, 이어서 고온에서 소성되는데, 그 동안에 페이스트 또는 잉크의 유기 담체 매질은 연소되고 에나멜이 함께 융합되어 기판에 접합된다. 또한, 소성 공정은 기판을 연화시켜, 소성 공정 동안 굽힘 공정에 의해 최종 형상으로 형성될 수 있게 한다. 또한, 에나멜 층을 형성하기 위해 2-단계 소성 공정을 사용하는 것이 알려져 있으며, 상기 공정은, (i) 에나멜 페이스트 중의 유리 프릿의 용융 온도보다 낮은 온도에서 제1 "예비-소성" 가열하여 에나멜 페이스트의 유기 담체 매질 성분을 제거하고, 이에 따라 건조한 예비-소성된 층을 형성하는 단계; 및 (ii) 에나멜 페이스트 중의 유리 프릿의 융점보다 높은 온도에서 제2 "소성" 가열하여 에나멜을 융합시키는 단계를 포함한다. 제2 소성 단계 동안, 기판은 굽힘 공정에 의해 최종 형상으로 형성될 수 있다.

[0004] 차폐 에나멜 외에도, 전기 부품 또한 유사한 방식으로 유리 부품으로 프린팅될 수 있다. 이러한 경우, 에나멜 제형은 일반적으로 금속성, 전기 전도성 분말(예를 들어, 은 분말), 유리 프릿 및 유기 담체 매질을 포함할 것이다. 차폐 에나멜 페이스트 외에도 그러한 전도성 에나멜 페이스트를 도포하여 동일한 공정으로 소성시켜, 전기 부품(예를 들어, 안테나 및/또는 가열 요소) 및 차폐 에나멜 둘 모두를 포함하는 유리 부품을 형성할 수 있으며, 여기서 차폐 에나멜은 전기 부품에 대한 전기적 연결부(예를 들어, 버스 바(bus bar))를 차폐하도록 배열된다.

[0005] 최근에는, 예를 들어 기상 증착 공정을 이용하여 유리 부품에 기능성 박막을 도포하기도 한다. 그러한 기능성 박막은 나노미터 규모의 두께이며, 예를 들어 가열 요소(기존의 스크린 또는 잉크 제트 프린팅된 전도성 은-에나멜 히터 라인을 대체함) 및/또는 IR 반사 요소로서 기능할 수 있다.

[0006] US20170135160(US10455645B2로 허여됨)에는 유리 패널을 가열하기 위한 스퍼터링된 전도성 박층 시스템을 포함하는 자동차 유리 패널을 제조하는 방법의 예가 기재되어 있다. US20170135160에 기재된 유리 패널 구성이 도 1에 나타나 있고, 이는 중간층 시트(6)에 의해 통합된 2개의 유리 시트(2, 4)를 포함한다. 사용 시에, 유리 시트(2)는 유리 패널의 외부 유리 시트를 형성하는 한편, 유리 시트(4)는 내부 유리 시트를 형성한다. 자동차 유리 패널에서 유리 시트의 면은 통상적으로 외부로부터 내부를 향해 번호가 매겨진다. 따라서, 외부 유리 시트(2)의 외부 면(8)은 통상적으로 면(1)으로 지정되고, 외부 유리 시트(2)의 내부 면(10)은 통상적으로 면(2)으로 지정되고, 외부 유리 시트(2)에 대향하는 내부 유리 시트(4)의 면(12)은 통상적으로 면(3)으로 지정되는 한편, 내부 유리 시트(4)의 안쪽 면(14)은 통상적으로 면(4)으로 지정된다. 도 1에 도시된 US20170135160의 구성에서, 에나멜 층(16)은 외부 유리 시트의 면(2)에 형성된다. 에나멜 층(16), 및 외부 유리 시트의 면(2)의 코팅되지 않은 부분 상에 얇은 코팅(18)이 형성된다. US20170135160에서, 얇은 코팅은 캐소드 스퍼터링에 의해 형성되는 가열된 전도성 층 시스템이며, 금속 층과 유전체 층의 조립체를 포함하고, 이 조립체의 두께는 0.1 마이크로미터 이하일 수 있다. 이어서, 에나멜 층(16) 위의 얇은 코팅(18) 상에 전기 버스 바(20)가 형성된다. 전술한 바와 같이, US20170135160에는, 상기 시스템이 유기 담체 매질을 제거하는 제1 예비-소성 단계 및 유리 프릿을 용융시키고 융합시키는 보다 높은 온도에서의 제2 소성 단계를 포함하는 2-단계 소성 공정으로 소성되며, 상기 소성 공정의 제2 소성 단계 동안 굽힘이 수행되어 성형된 유리 물품이 형성될 수 있는 것으로 개시되어 있다.

[0007] US20170135160에는 도 1에 도시되고 상기 기재된 구성으로 인한 문제점이 개시되어 있다. 즉, US20170135160에서는 버스 바로 전달된 전력이 전도성 층으로 완전히 전송되지 않아서, 이에 따라 전력 손실이 발생하여, 유리 패널의 가열 성능에 악영향을 준다는 것을 확인하였다. US20170135160에서는 이러한 문제가 에나멜 층의 표면 거칠기에 의해 적어도 부분적으로 유발되어, 상부 전도성 코팅, 및 에나멜 층 상의 전도성 코팅에 대한 버스 바의 연결에 악영향을 준다는 것을 확인하였다. 따라서, US20170135160에는 에나멜 층의 표면 거칠기 R_a가 0.5 마이크로미터 이하, 바람직하게는 0.1 마이크로미터 이하이어야 하는 것으로 기재되어 있다. 에나멜 층의 거칠기를 감소시키는 몇 가지 방법이 기재되어 있다: (i) 안료 및 선택적 유리 프릿의 평균 입자 크기가 5 마이크로미터 이하인, 유리 프릿 및 안료를 포함하는 에나멜 조성물의 사용; (ii) 낮은 표면 거칠기 코팅 표면을 갖는 프린팅 스크린을 사용한 에나멜 페이스트의 스크린 프린팅; (iii) 평탄화 효과를 제공하기 위해 도포되는 에나멜

페이스트 층에서의 표면 장력 및 점도를 변화함; 및 (iv) 스크린 프린팅을 사용하기 보다는 오히려 에나멜의 잉크 제트 프린팅을 사용함.

[0008] US20170135160에는 에나멜 페이스트의 조성이 해당 적용에 대해 특정되지 않는 것으로 기재되어 있다. 스크린 프린팅에 의해 생성된 에나멜 층에 대하여, 평균 거칠기 R_a는 0.69 마이크로미터인 것으로 개시되어 있다(즉, 0.5 마이크로미터 임계값을 초과하여 매우 거침). 잉크 제트 기술에 의해 도포된 층에 대하여, 획득된 거칠기는 실질적으로 감소하였고, Johnson-Matthey(JM1L6027)에 의해 생성된 에나멜 조성물을 사용하여 0.14 마이크로미터 정도의 평균 거칠기가 획득되었다.

[0009] 본 발명은 US20170135160에 기재된 것과 같은 방법에 사용하도록 특별히 맞춤화된 개선된 에나멜 페이스트 조성물에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 배경기술 섹션에 기재된 바와 같이, US20170135160에는 유리 프릿 및 안료의 입자 크기, 및 유기 담체 매질에 의해 제공된 에나멜 페이스트의 점도의 특징을 제외하고, 얇은 기능성 코팅과 함께 사용하는 데 있어서 에나멜 페이스트의 조성이 특정되지 않는 것으로 나타나 있다. US20170135160에는 Johnson Matthey로부터 상업적으로 입수가능한 에나멜 조성물을 사용하는 것을 제외하고, 에나멜에서 사용되는 유리 프릿의 유형에 대해 어떠한 정보도 제공되어 있지 않다. 게다가, 유리 프릿의 화학적 조성이 에나멜의 표면 거칠기에 어떠한 영향을 끼치고, 그 위에 증착된 얇은 기능성 코팅에 후속적으로 영향을 끼치는지에 대하여 시사하고 있지 않다. 오히려, US20170135160에는 에나멜 조성물에서 작은 입자 크기의 안료를 사용함으로써 보다 평탄한 에나멜 표면을 구현할 수 있는 것으로 나타나 있고, 또한 에나멜을 증착시키는 데 이용되는 프린팅 공정에 대한 변형이 제안되어 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 US20170135160에 기재된 적용에 대해 개선된 에나멜 페이스트 제형을 개발하였다. 구체적으로, 개선된 에나멜 페이스트 제형은 다음과 같은 특징을 갖는 조성물을 포함한다:

[0012] (i) 낮은 소성 (용융) 온도를 갖는 유리 프릿 조성물로서, 이에 의해 유리 프릿은 낮은 소성 온도에서 연화되고 유동하여 낮은 온도에서 평탄한 에나멜 층을 제공하여 그 위에 얇은 코팅이 도포되는, 조성물;

[0013] (ii) 높은 결정화 온도를 갖는 유리 프릿 조성물로서, 이에 의해 유리 에나멜은 코팅된 유리 물품에 대해 가열 및 굽힘을 수행하는 동안 결정화되지 않고 그 위에 배치된 얇은 기능성 코팅을 손상시키지 않는, 조성물;

[0014] (iii) (i) 및 (ii)의 특징을 만족시키면서, 또한 코팅된 유리 물품에 대해 가열 및 굽힘을 수행한 후에 우수한 은 은폐력 및 UV 차단 특징을 갖는 유리 프릿 조성물.

[0015] 즉, 에나멜 페이스트의 유리 프릿 성분의 화학적 조성은 그 위에 증착된 얇은 코팅의 품질 및 생성된 코팅된 유리 물품의 품질에 영향을 미친다. 특히, 유리 프릿은 낮은 표면 거칠기의 에나멜 층을 생성하고, 얇은 기능성 코팅을 증착하는 동안 및 코팅된 유리 물품을 추가 가공하는 동안, 즉 코팅된 유리 물품에 대해 가열 및 굽힘을 수행하는 동안 얇은 기능성 코팅의 손상을 방지하기 위해 낮은 소성 온도 및 높은 결정화 온도를 가지도록 조정되어야 한다. 또한, 에나멜은 우수한 은 은폐력 및 UV 차단 특성을 가져야 하며, 이는 안료뿐만 아니라 유리 프릿 유형 및 소성 온도의 영향을 받는다.

[0016] 따라서, 본 명세서는 얇은 기능성 코팅의 도포를 위해 조정된 에나멜 페이스트 조성물을 제공한다. 에나멜 페이스트는,

[0017] 30 내지 40 중량%의 규산비스무트 유리 프릿;

[0018] 20 내지 30 중량%의 규산아연 유리 프릿;

[0019] 15 내지 25 중량%의 안료; 및

[0020] 10 내지 20 중량%의 유기 담체 매질

[0021] 을 포함하고,

[0022] 상기 규산비스무트 유리 프릿은 적어도 규소, 비스무트, 붕소 및 리튬을 포함하고, 납 및 카드뮴을 포함하지 않고,

[0023] 상기 규산아연 유리 프릿은 적어도 규소, 아연, 황 및 리튬을 포함하고, 납, 카드뮴 및 비스무트를 포함하지 않고,

[0024] 상기 에나멜 페이스트 중 유리 프릿 및 안료는 각각 15 마이크로미터 미만의 D90 입자 크기 분포를 갖고,

[0025] 상기 에나멜 페이스트는 100 s^{-1}의 전단율에서 5 내지 150 $Pa.s^{-1}$의 점도를 갖는다.

[0026] 규산아연 프릿은 에나멜에 은 은폐력 특성을 부여한다. 규산비스무트 프릿은 에나멜이 낮은 온도에서 가공되게 하여 낮은 소성 온도에서 평탄한 표면을 만든다. 프릿은 또한 높은 결정화 온도를 갖는다. 따라서, 2개의 프릿의 조합은 낮은 소성 온도에서의 평탄한 표면, 넓은 온도 범위에 걸친 은 은폐력 특성, 및 높은 결정화 온도를 제공한다.

[0027] 선택적으로, 규산비스무트 유리 프릿은 다음의 조성을 갖는다(산화물 성분으로서 표현됨:

[0028] 성분 몰%

[0029] $SiO_2$45 내지 55

[0030] $Bi_2O_3$15 내지 25

[0031] $B_2O_3$10 내지 20

[0032] Li_2O 2 내지 10

[0033] $Al_2O_3$0 내지 5

[0034] $ZrO_2$0 내지 5

[0035] K_2O 0 내지 1

[0036] MgO 0 내지 1

[0037] CaO 0 내지 1

[0038] 선택적으로, 규산아연 유리 프릿은 다음의 조성을 갖는다:

[0039] 성분 몰%

[0040] $SiO_2$45 내지 55

[0041] ZnO 20 내지 30

[0042] Li_2O 1 내지 10

[0043] S 1 내지 10

[0044] $B_2O_3$0 내지 10

[0045] Na_2O 0 내지 10

[0046] F 0 내지 10

[0047] MnO 0 내지 10

[0048] CaO 0 내지 1

[0049] Fe_2O_3 0 내지 1

[0050] MgO 0 내지 1

[0051] 안료는 선택적으로 CuCr 블랙 안료이다.

[0052] 또한, 본 명세서는 유리 기판, 유리 기판 상에 배치된 에나멜 층, 및 에나멜 층 상에 배치된 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 마이크로미터 이하의 두께를 갖는 얇은 코팅을 포함하는 코팅된 유리 물품을 제조하기 위한 에나멜 페이스트의 용도를 제공한다.

[0053] 에나멜 페이스트는 US20170135160에 기재된 코팅된 유리 물품의 유형을 포함하지만 이에 한정되지 않는 코팅된 유리 물품의 제조 방법에 맞도록 조정된다. 상기 방법은,

[0054] 유리 기판의 일부 상에 에나멜 페이스트를 증착시키는 단계;

[0055] 온도 T_1에서 에나멜 페이스트를 소성시켜 에나멜 층을 형성하는 단계;

[0056] 에나멜 층의 적어도 일부 상에 얇은 코팅을 증착시키는 단계 - 상기 얇은 코팅은 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 또는 0.1 마이크로미터 이하의 두께를 가짐 -;

[0057] T_1보다 높은 온도 T_2에서 에나멜 층 및 그 위의 얇은 코팅을 갖는 유리 기판을 소성시키고 굽혀서 코팅된 유리 물품을 형성하는 단계

[0058] 를 포함하며,

[0059] 상기 에나멜 페이스트는 T_1보다 낮은 소성 온도 및 T_2보다 높은 결정화 온도를 갖도록 제형화된다.

[0060] 상기 기재된 페이스트 조성물을 상기 방법에 사용할 수 있다. 그러나, 적용에 따라, 소성 온도 T_1 및 굽힘 온도 T_2가 상이할 수 있는 것으로 생각된다. 이러한 경우, 에나멜 페이스트의 제형은, 에나멜 상에 배치된 박막 코팅이 가공 동안 손상되지 않으면서, 또한 T_2에서 가공 후 최종 적용에 필요한 색상 특징 및/또는 은 은폐력 특징을 구현하는 것을 보장하기 위해 T_1보다 낮은 소성 온도 및 T_2보다 높은 결정화 온도를 보장하도록 변형될 수 있다. 따라서, 본 명세서의 방법은 구체적으로 정의된 T_1 및 T_2를 갖는 최종 적용에 맞도록 조정된 특정한 에나멜 페이스트 조성물로 한정되지 않는다. 즉, 에나멜 페이스트 제형 분야의 당업자는 본 명세서의 교시를 이용하여 본원에 기재된 페이스트의 조성을, 상이한 T_1 및 T_2 값을 갖고 예를 들어 휨 굽힘, 프레스 굽힘 및 이의 변형을 포함한 상이한 굽힘 공정을 이용하는 박막 코팅 적용에 적합하도록 변형시킬 수 있을 것이다.

[0061] 유리하게는, 에나멜 층은 1, 0.7, 0.5 또는 0.3 마이크로미터 이하의 거칠기 R_a 및/또는 5, 4, 3, 2 또는 1 마이크로미터 이하의 거칠기 R_z를 갖는다. 추가로, 차폐 적용을 위해, 에나멜 층은 유리하게는 5, 4.5, 4 또는 3.5 이하의 L-값을 갖는다.

[0062] 얇은 코팅은 US20170135160에 기재된 적용에 대한 경우와 같이 캐소드 스퍼터링 공정과 같은 진공 증착 공정을 통해 증착될 수 있다. 얇은 코팅은 에나멜 층의 적어도 일부 상에 증착되는 것 외에도 유리 기판의 적어도 일부 상에 증착될 수 있다. 게다가, US20170135160에도 기재된 바와 같이, 얇은 코팅은 전기적 전도성을 가지며, 선택적으로 복수개의 하위층(예를 들어, 2 또는 3개의 은 하위층)을 포함할 수 있고, 적어도 하나의 전기 커넥터가 에나멜 층 위의 얇은 코팅 상에 증착될 수 있다.

발명의 효과

[0063] 본 발명의 에나멜 페이스트는 US20170135160에 기재된 바와 같은 적용을 위해 개발되었지만, 본 명세서에 따른 에나멜 페이스트는 전기적, 광학적 및 열적 기능성 코팅을 포함하는 유리 기판 상의 다른 기능성 박막 코팅을 위해 유용할 것으로 생각된다.

도면의 간단한 설명

[0064] 본 발명을 보다 잘 이해하고 본 발명이 어떻게 실시될 수 있는지를 보여주기 위해, 이제부터 본 발명의 특정 실시형태에 대해 첨부 도면을 참조하여 단지 예로서 설명될 것이며, 여기서:

도 1은 US20170135160에 기재된 유형의 자동차 유리 패널 구성을 나타내고;

도 2는 도 1에 도시된 자동차 유리 패널 구성에서 사용하기 위한 코팅된 유리 시트를 제공하는 데 포함되는 단계들의 흐름도를 나타내고;

도 3a 및 3b는 에나멜 페이스트 조성물의 소성 (용융) 온도가 소성 온도 T_1보다 낮고 에나멜 페이스트 조성물의

결정화 온도가 굽힘 온도 T_2보다 높은 경우가 아닌 경우, 도 2의 방법에 따라 가공 동안 박막이 손상됨을 보여주는 흐름도를 나타내고;

도 4는 본 명세서에 따른 에나멜 페이스트 조성물을 사용하여 형성된 에나멜 층의 L-값 vs 소성 온도에 대한 발색 특징을 나타내며, 상기 에나멜은 결정화 없이 코팅된 유리 제조 방법의 최종 소성 (굽힘) 온도 T_2에서 낮은 L-값을 갖도록 제형화되고;

도 5는 본 명세서에 따른 에나멜 페이스트 조성물을 사용하여 형성된 에나멜 층의 dE 값 vs 소성 온도에 대한 은 은폐력 특징을 나타내며, 상기 에나멜은 결정화 없이 코팅된 유리 제조 방법의 최종 소성 (굽힘) 온도 T_2에서 낮은 dE 값(우수한 은 은폐력)을 갖도록 제형화된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 배경기술 섹션에 기재된 바와 같이, US20170135160에 기재된 유리 패널 구성이 도 1에 나타나 있고, 이는 중간층 시트(6)에 의해 통합된 2개의 유리 시트(2, 4)를 포함한다. 외부 유리 시트(2)의 외부 면(8)은 통상적으로 면(1)으로 지정되고, 외부 유리 시트(2)의 내부 면(10)은 통상적으로 면(2)으로 지정되고, 외부 유리 시트(2)에 대향하는 내부 유리 시트(4)의 면(12)은 통상적으로 면(3)으로 지정되는 한편, 내부 유리 시트(4)의 안쪽 면(14)은 통상적으로 면(4)으로 지정된다. 에나멜 층(16)은 외부 유리 시트의 면(2)에 형성된다. 에나멜 층(16), 및 외부 유리 시트의 면(2)의 비-에나멜화된 부분 상에 얇은 코팅(18)이 형성된다. 에나멜 층(16) 위의 얇은 코팅(18) 상에 전기 버스 바(20)가 형성된다. 유리 시트(2, 4)는 소성되고 성형된 후 중간층 시트(6)와 함께 적층되어 유리 패널을 형성한다.

[0066] 도 1에 나타낸 구성은 2개의 유리 시트(2, 4)를 포함하는 적층된 유리 패널의 면(2)에 배치된 에나멜 층(16) 및 얇은 코팅(18)을 가지지만, 본 발명은 이러한 구성으로 한정되지 않는다는 것에 유의해야 한다. 예를 들어, 에나멜 층 및 얇은 코팅은 그러한 적층된 유리 패널의 상이한 면에 도포될 수 있거나, 단일 유리 시트를 포함하는 유리 패널에 도포될 수도 있다.

[0067] 도 2는 도 1에 도시된 자동차 유리 패널 구성의 외부 코팅된 유리 시트(2)를 제공하는 데 포함되는 단계들의 흐름도를 나타낸다. 상기 방법은, 외부 유리 시트의 면(2)에 에나멜 페이스트를 증착시키는 단계; 온도 T_1℃에서 소성시키는 단계; 에나멜 및 외부 유리 시트의 비-에나멜화 부분 상에 얇은 코팅 층을 도포하는 단계; 외부 유리 시트의 에나멜화 부분 위의 얇은 코팅 층 상에 은 버스 바를 도포하는 단계; 및 온도 T_2℃에서 코팅된 유리 시트를 굽히는 단계를 포함한다.

[0068] 도 3a 및 3b는 에나멜 페이스트 조성물의 소성 (용융) 온도가 소성 온도 T_1보다 낮고 에나멜 페이스트 조성물의 결정화 온도가 굽힘 온도 T_2보다 높은 경우가 아닌 경우, 도 2의 방법에 따르면 가공 동안 박막 코팅이 손상됨을 보여주는 흐름도를 나타낸다.

[0069] 도 3a는 에나멜 페이스트를 초기에 유리 프릿의 소성/용융 온도보다 낮은 온도 T_1에서 소성하는 경우(이는 유리 프릿을 용융 및 융합하기 보다는 오히려 단순히 유기 담체 매질을 제거하도록 설계된 표준 예비-소성 단계인 경우임), 거친 표면이 생성되며, 이는 예를 들어 기상 증착 기술을 사용하여 그러한 표면 상에 증착시킬 때 코팅된 박막이 손상될 수 있음을 나타낸다. 도 3b는 에나멜 페이스트를 초기에 유리 프릿의 소성/용융 온도보다 높은 온도 T_1에서 소성하여, 박막 코팅이 증착되는 평탄한 표면을 제공하는 경우에도, 굽힘 온도 T_2가 유리 에나멜의 결정화 온도보다 높은 경우에는 후속적으로 박막 코팅이 코팅된 유리 시트의 굽힘 동안 손상될 수 있음을 나타낸다.

[0070] 따라서, 도 3a 및 3b는 에나멜 조성물 중의 유리 프릿이 T_1에서 소성 후 낮은 표면 거칠기를 생성하도록 T_1보다 낮은 소성/융합/용융 온도, 및 박막 코팅이 손상되지 않은 형태로 증착되고 T_2에서 가공(굽힘) 동안 손상되지 않은 형태로 유지되는 것을 보장하도록 T_2보다 높은 결정화 온도 둘 모두를 가져야 한다는 것을 보여준다. 그 밖에도, 생성된 에나멜은 적용에 필요한 기능성 특징을 만족해야 한다. 예를 들어, 도 1의 자동차 유리 패널 적용에서, 에나멜은 우수한 광학 특징 및 우수한 은 은폐력 특성을 가짐으로써, (i) UV 분해로부터 글루/접착제를 보호하고; (ii) 에나멜 뒤에 배치된 은 버스 바를 마스킹해야 한다. 이러한 특징은 유리 프릿의 화학 조성, 및 에나멜 코팅된 유리 시트를 가공하는 데 사용되는 최종 소성/굽힘 온도 T_2에 따라 좌우된다. 따라서, 이러한 적용

을 위해, 에나멜 페이스트 조성은 T_1보다 낮은 소성/융합/용융 온도, T_2보다 높은 결정화 온도를 포함한 다수의 요건을 만족하고, 또한 T_2에서 가공 후 최종 적용에 필요한 광학 특징 및 은 은폐력 특성을 만족하도록 조정되어야 한다. 에나멜은 또한 박막 코팅, 및 에나멜 상의 박막 코팅을 제조하는 기상 증착 방법에 대해 화학적으로 그리고 구조적으로 저항해야 한다. 게다가, 자동차 적용을 위해, 에나멜은 내산성(80℃에서 4시간 동안 0.1N H_2SO_4)이어야 하고, 코팅된 유리 시트는 최소 기계적 강도 사양을 만족해야 한다.

[0071] 본 명세서는 자체-가열식 또는 IR 반사 코팅과 같은 얇은 기능성 코팅과 함께 사용되기에 적합한 에나멜에 대해 전술한 모든 요건을 만족하는 에나멜 페이스트 조성물을 제공한다.

[0072] 에나멜 페이스트는, (1) 규산비스무트 유리 프릿; (2) 규산아연 유리 프릿; (3) 안료; 및 (4) 유기 담체를 포함한다. 등가의 산화물에 대한 2가지 프릿 조성물 예의 상세한 사항이 하기에 제공된다.

[0073] *규산비스무트 프릿:*

[0074] 성분 몰% 질량%

[0075] $SiO_2$51.18 21.70

[0076] $Bi_2O_3$19.46 63.97

[0077] $B_2O_3$16.12 7.92

[0078] Li_2O 6.21 1.31

[0079] $Al_2O_3$3.00 2.16

[0080] $ZrO_2$2.55 2.20

[0081] K_2O 0.76 0.51

[0082] MgO 0.37 0.10

[0083] CaO 0.35 0.14

[0084] *규산아연 프릿:*

[0085] 성분 몰% 질량%

[0086] $SiO_2$49.09 47.11

[0087] ZnO 24.35 31.64

[0088] Li_2O 7.82 3.73

[0089] $B_2O_3$6.91 7.68

[0090] Na_2O 4.82 4.77

[0091] F 2.34 0.71

[0092] MnO 2.13 2.41

[0093] S 1.71 0.87

[0094] CaO 0.59 0.53

[0095] $Fe_2O_3$0.20 0.51

[0096] MgO 0.04 0.03

[0097] 안료는 자동차 백(back) 안료, 예컨대 CuCr 블랙 안료일 수 있다.

[0098] 프릿 및 안료는 D90<15 마이크로미터의 원하는 입자 크기 분포로 밀링되고 유기 담체 제형과 혼합되어 100 s^{-1}의

전단율에서 5 내지 150 $Pa.s^{-1}$의 점도를 갖는 페이스트가 생성된다.

[0099] 페이스트 제형의 예가 하기 표에 제공된다:

[0100]

중간체	설명	비(중량%)
프릿 1	Pb/Cd/Bi 부재 Zn/S/Li 프릿	25.6
프릿 2	Pb/Cd 부재 Li/Bi/Si 프릿	38.4
안료	블랙 안료	21.4
유기 매질	용매/희석제/요변제	14.6

[0101] 이러한 페이스트 제형의 신규성은 자체-가열식 적층 자동차 유리 패널의 생산 공정에 적합하도록 에나멜에 부여되는 특성들의 세밀한 혼합에 있다. 자체-가열식 윈드쉴드는 본 발명을 구성할 시점에서 지난 5년 동안 시장에 출시된 비교적 새로운 제품이며, 본 명세서에 의해 그러한 자체-가열식 윈드쉴드의 성능에 대한 개선이 가능하다.

[0102] 전술한 바와 같이, 에나멜 페이스트 제형의 중요한 특징에는 다음이 포함된다: (i) 낮은 소성 온도; (ii) 소성 후 평탄한 표면; (iii) 우수한 은 은폐력 특성; 및 (iv) 높은 결정화 온도. 규산아연 프릿은 에나멜에 은 은폐력 특성을 부여한다. 규산비스무트 프릿은 에나멜이 낮은 온도에서 가공되게 하여 낮은 소성 온도에서 평탄한 표면을 만든다. 두 가지 프릿은 높은 결정화 온도를 갖는다. 따라서, 2개의 프릿의 조합은 낮은 소성 온도에서의 평탄한 표면, 넓은 온도 범위에 걸친 은 은폐력 특성, 및 코팅된 유리 시트의 굽힘 동안 결정화를 방지하기 위한 높은 결정화 온도를 제공한다. 이러한 특징들의 조합에 의해 나노미터 규모의 은 코팅이 에나멜 상에 도포되고 후속적으로 코팅을 손상시키지 않으면서 굽힘 과정에 가해질 수 있다.

[0103] 그 밖에도, 에나멜 페이스트 조성물은 T_2에서의 소성 후 우수한 광학 특징 및 은 은폐력 특징을 갖는 에나멜 층을 제공한다. 도 4는 에나멜 페이스트 조성물을 사용하여 형성된 에나멜 층의 L-값 vs 소성 온도에 대한 발색 특징을 나타내며, 상기 에나멜은 결정화 없이 코팅된 유리 제조 방법의 최종 소성 (굽힘) 온도 T_2에서 낮은 L-값을 갖도록 제형화된다. 도 5는 에나멜 페이스트 조성물을 사용하여 형성된 에나멜 층의 dE 값 vs 소성 온도에 대한 은 은폐력 특징을 나타내며, 상기 에나멜은 결정화 없이 코팅된 유리 제조 방법의 최종 소성 (굽힘) 온도 T_2에서 낮은 dE 값(우수한 은 은폐력)을 갖도록 제형화된다.

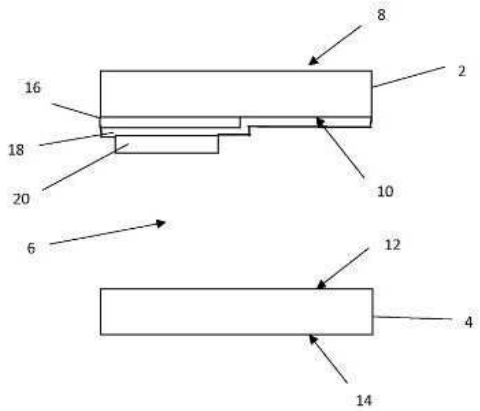
[0104] 따라서, 생성된 페이스트는 개선된 적층된 자동차 유리 패널을 구축하는 데 사용될 수 있다. 에나멜 페이스트는 유리 기판, 전형적으로 소다-석회 유리 상에 증착되고, 주어진 온도에서 건조되고, 소성되어 평탄한 에나멜 표면이 얻어진다. 후속적으로, 얇은 다층 은 코팅이 유리 시트 및 에나멜 상에 증착되어 저항 가열 요소 또는 IR 반사 장벽을 형성하며, 이 후 버스 바가 얇은 코팅과 접촉하는 에나멜 상에 증착된다. 이어서, 코팅된 유리 시트를 가열하고 굽혀서 성형된 윈드쉴드 부품을 형성한다. 전술한 바와 같은 특정 페이스트 조성물은 특정 T_1 및 T_2 온도를 갖는 특정 윈드쉴드 제조 공정에 맞게 제조되었다. 그러나, 적용에 따라, 소성 온도 T_1 및 굽힘 온도 T_2가 상이할 수 있는 것으로 생각된다. 이러한 경우, 에나멜 페이스트의 제형은, 에나멜 상에 배치된 박막 코팅이 가공 동안 손상되지 않으면서, 또한 T_2에서 가공 후 최종 적용에 필요한 색상 특징을 구현하는 것을 보장하기 위해 T_1보다 낮은 소성 온도 및 T_2보다 높은 결정화 온도를 보장하도록 변형될 수 있다. 따라서, 본 명세서의 방법은 구체적으로 정의된 T_1 및 T_2를 갖는 최종 적용에 맞도록 조정된 특정한 에나멜 페이스트 조성물로 한정되지 않는다. 즉, 에나멜 페이스트 제형 분야의 당업자는 본 명세서의 교시를 이용하여 본원에 기재된 페이스트의 조성을, 상이한 T_1 및 T_2 값을 갖는 박막 코팅 적용에 적합하도록 변형시킬 수 있을 것이다. 임의의 변형된 페이스트의 주요한 필수적인 특징은 에나멜 페이스트의 제형이 에나멜 상에 배치된 박막 코팅이 가공 동안 손상되지 않으면서, 또한 T_2에서 가공 후 최종 적용에 필요한 원하는 광학 특징을 구현하는 것을 보장하도록 T_1보다 낮은 소성 온도 및 T_2보다 높은 결정화 온도를 갖는다는 것이다.

[0105] 본원에 기재된 예의 변형은 그러한 최종 적용을 위한 기능성 변형을 달성할 수 있다. 따라서, 상기 변형은 발명의 내용 부분에서 정의된 프릿 조성물의 범위 내에 속할 수 있지만, 상이한 프릿 유형의 조합이 본원에 기재된 바와 같은 방법의 기능성 요건을 또한 만족할 수 있는 것으로도 생각된다. 따라서, 본 발명이 특정 예를 참조하여 구체적으로 제시되고 설명되었지만, 당업자는 첨부된 청구범위에 의해 한정되는 본 발명의 범위를 벗어나지

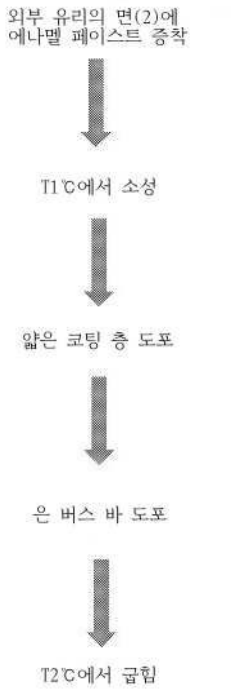
않으면서 형태 및 세부사항에 대해 다양한 변화가 이루어질 수 있다는 점을 이해할 것이다.

도면

도면1



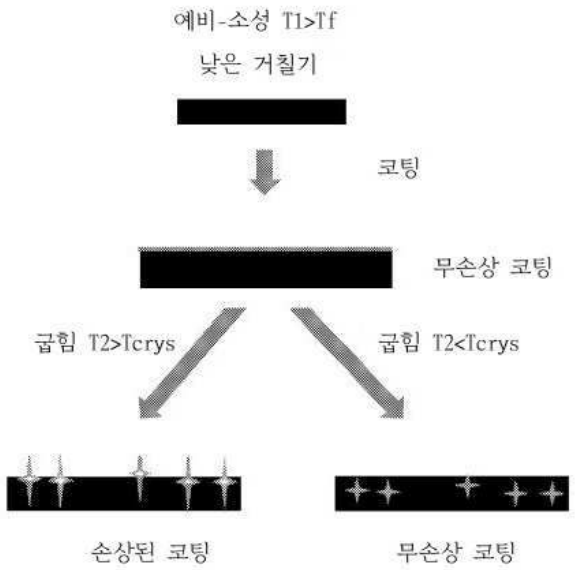
도면2



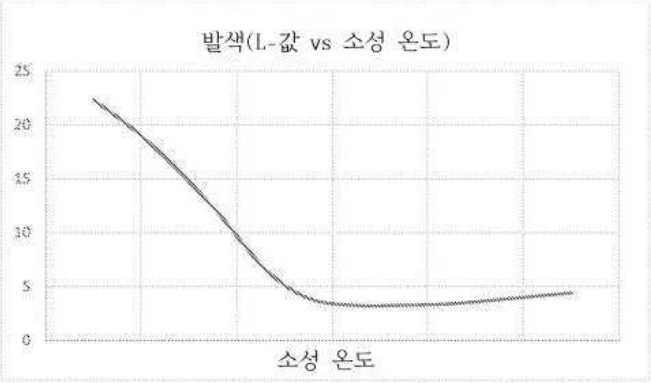
도면3a



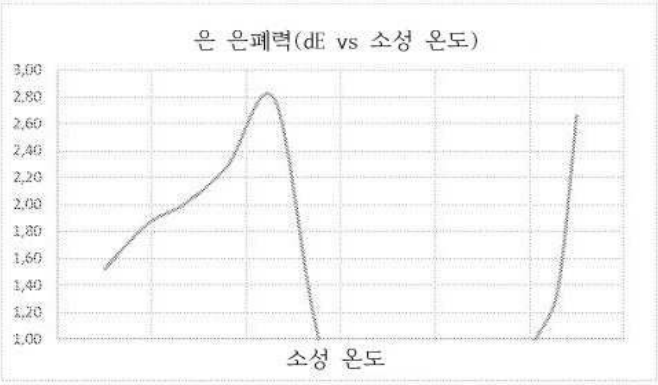
도면3b


예비-소성 T1>Tf
낮은 거칠기
코팅
무손상 코팅
굽힘 T2>Tcrys
굽힘 T2<Tcrys
손상된 코팅
무손상 코팅

도면4


발색(L-값 vs 소성 온도)
25
20
15
10
5
0
소성 온도

도면5


은 은폐력(dE vs 소성 온도)
3,00
2,80
2,60
2,40
2,20
2,00
1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
소성 온도