



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109942206 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201910137538.X

C03C 17/42(2006.01)

(22)申请日 2014.08.05

B05D 1/28(2006.01)

(30)优先权数据

G23C 14/34(2006.01)

1357778 2013.08.05 FR

(62)分案原申请数据

201480044020.7 2014.08.05

(71)申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72)发明人 N.纳道 S.莫伦斯 V.拉谢

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段家荣 黄念

(51)Int.Cl.

C03C 17/32(2006.01)

C03C 17/36(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

具有功能性涂层和临时保护层的基材

(57)摘要

本发明涉及具有功能性涂层和临时保护层的基材,其包含两个定义由边缘分开的两个主表面的主面的基材,所述基材携带在一个主表面的至少一部分上沉积的功能性涂层,和在该功能性涂层的至少一部分上沉积的临时保护层。该临时保护层通过干燥,通过IR硬化,通过UV照射或者通过电子束进行硬化。所述临时保护层是从包含(甲基)丙烯酸酯化合物的液体组合物获得,该(甲基)丙烯酸酯化合物选自包含至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的单体、低聚物、预聚物或者聚合物。

1. 包含基材的制品,该基材包含两个定义由边缘分开的两个主表面的主面,所述基材携带:

- 在一个主表面的至少一部分上沉积的功能性涂层,和
- 在该功能性涂层的至少一部分上沉积的临时保护层,

特征在于:

- 该临时保护层具有至少1微米的厚度,
- 该临时保护层不可溶于水中,
- 该临时保护层从包含(甲基)丙烯酸酯化合物的组合物获得,彼此已经反应的(甲基)丙烯酸酯化合物占该临时保护层的重量的至少90%重量。

2. 根据权利要求1的包含基材的制品,特征在于该携带功能性涂层的基材没有经历在高于400°C的温度的热处理。

3. 根据前述权利要求任一项的包含基材的制品,特征在于该功能性涂层包含薄层堆叠体,该薄层堆叠体依次包含,从基材开始,n个基于银或者基于含银的金属合金的金属功能层,和(n+1)抗反射涂层的交替,每个抗反射涂层包含至少一个电介质层,使得每个金属功能层被设置在两个抗反射涂层之间。

4. 根据前述权利要求任一项的包含基材的制品,特征在于该功能性涂层包含选自钛、锆和/或钪的氮化物,氧化物或者氧氮化物的上层。

5. 根据前述权利要求4的包含基材的制品,特征在于该上层选自:

- 氮化钛层;氮化锆层;氮化钪层;氮化钛锆层;氮化钛锆钪层;
- 氧化钛层;氧化锆层;氧化钪层;氧化钛锆层;氧化钛锆钪层。

6. 根据前述权利要求任一项的包含基材的制品,特征在于该临时保护层被沉积在:

- 在该基材的每个主表面上,和/或
- 在该基材的至少一个边缘上,和/或
- 在该基材的每个边缘上。

7. 根据前述权利要求任一项的包含基材的制品,特征在于该功能性涂层通过磁场增强的阴极溅射进行沉积和特征在于该临时保护层直接与该功能性涂层接触。

8. 根据前述权利要求任一项的包含基材的制品,特征在于该包含(甲基)丙烯酸酯化合物的组合物是液体的,且包含相对于该组合物的总重量低于20%重量的溶剂,和为0.05至5Pa.s的粘度。

9. 包含基材的制品的生产线,该基材包含两个定义由边缘分开的两个主表面的主面,所述基材携带:

- 在一个主表面的至少一部分上沉积的功能性涂层,和
- 在该功能性涂层的至少一部分上沉积的由液体组合物获得的临时保护层,

特征在于它包含:

- i) 用于沉积功能性涂层的装置,
- ii) 用于沉积液体组合物的装置,其包含存储工具和允许以层形式施用所述液体组合物的工具,
- iii) 用于交联的装置,例如热交联、UV照射交联或者电子束交联,
- iv) 用于允许所述基材从装置i)移动至iii)的工具。

10. 根据权利要求9的生产线,特征在于用于沉积功能性涂层的装置是磁场增强的阴极溅射装置。

11. 根据权利要求9或10的生产线,特征在于用于沉积液体组合物的装置,其包含存储工具和允许以层形式施用所述液体组合物的工具,是辊式涂覆装置。

12. 根据权利要求9-11任一项的生产线,特征在于该交联装置是UV灯。

具有功能性涂层和临时保护层的基材

[0001] 本申请是优先权日为2013年8月5日,国际申请号为PCT/FR2014/052040,进入国家阶段的申请号为201480044020.7,发明名称为“具有功能性涂层和临时保护层的基材”的PCT申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及携带至少一个功能性涂层的基材,优选地玻璃基材的保护。这些基材旨在经受运输、加工和/或储存步骤。

背景技术

[0003] 使用包含携带功能性涂层的基材(以便为所述基材提供光学性质(反射镜层或者抗反射层)、热性质(低发射率、日光控制或者防晒层,尤其基于银层的层)或者电性质(抗静电层,透明导电层)的制品是已知的。

[0004] 许多在基材上沉积的功能性涂层具有低的机械强度,尤其高划痕性和低耐磨损性。最后,某些功能性涂层在储存期间,尤其在潮湿环境中遭受腐蚀。

[0005] 特别地,携带基于金属层,例如基于银或者银基合金的功能性涂层的基材显示出这些缺点。这些基材通常用作用于所谓日光控制和/或低发射率的应用的层压窗玻璃或者多层(双层或者三层)窗玻璃。这时有意识地将该功能性涂层封装在窗玻璃中。

[0006] 携带这种类型的功能性涂层的玻璃基材例如由Saint-Gobain公司以名称Cool Lite®销售。这些基材具有非常好的光学性能(TL,颜色)和热性能(太阳因子)。这些性能借助于包含复杂堆叠体(特别地具有多于十个的不同厚度和不同性质的薄层)的功能性涂层而获得。

[0007] 这些基材经受各种加工步骤,如切割、洗涤、边缘加工、装配和/或淬火、退火和/或弯曲类型的热处理的步骤。实施该装配和/或在地点(不同于其中制备携带该功能性涂层的基材的地点)的各种处理是常见的和实用的。这些基材因此还经受储存和运输步骤。

[0008] 能够产生划痕类型损害的机械应力是多种的并且特别地包含:

- 在制备地点沉积功能性涂层之后保存该基材的步骤,
- 使堆叠的或非堆叠的基材从制备地点向加工地点移动的步骤,
- 在加工地点的加工和保存步骤,
- 例如在热处理或者组装为双层窗玻璃(DGU)或者三层窗玻璃(TGU)之前实施的在潮湿环境中的洗涤步骤,
- 在辊上,例如在用于热处理的炉的辊上的通过步骤,尤其在每个面上携带功能性涂层的双功能化基材的情况下。

[0009] 当基材经受淬火类型的热处理时,一旦产生的划痕的可见性显著地提高。这种基材的划痕性从美学观点来看和从生产效率观点来看是不利的。这是因为,在热处理之前划痕是不可见的,其仅仅之后显示出来,可以引起异常高的废品率。经济损失这时甚至是更高的,这是因为报废的基材包括热处理的成本。

[0010] 复杂的功能性涂层,尤其包含基于银的薄金属层还具有低耐磨损性。这些机械应力可以引起不同于划痕的缺陷,如功能性涂层的一个或多个层的部分或者完全的脱离。

[0011] 腐蚀现象还可以根据构成该功能性涂层的材料的种类而发生。但是,首先,它们的出现强烈地取决于不同的移动、储存、洗涤和/或热处理步骤的湿气、温度和持续时间条件。特别地包含金属层或者基于吸湿性氧化物的层的功能性涂层是湿气敏感的。

[0012] 该功能性涂层的所有的缺陷或者划痕,无论它们是由于腐蚀或者机械应力而产生,可以不仅损害美观性而且损害基材的光学和/或能量性能。携带这种涂层的基材的处理在运输、加工和/或储存步骤期间要求特别小心。

[0013] 已知的是,使用可剥离的粘合性聚合物膜保护基材的表面。这些膜可以以固体状态(如,例如在申请EP-A-1610940中)或者以液体状态(专利US5866199)进行沉积。这些使用可剥离膜的技术方案具有下列缺点:

- 高成本
- 为冗长的、繁重的并且易留下微量的在基材和膜之间提供粘结的试剂的剥离步骤,
- 在剥离阶段期间的可能的功能性涂层的分层,和
- 需要处理该剥离膜的碎片。

[0014] 相同的固体状态的可剥离膜在大尺寸的基材上的沉积有时是困难的并且可能要求使用数个膜。在膜的接合方面产生问题:

- 功能性涂层的一部分不被所述膜的一个或者另一个覆盖并且在这种情况下该保护是不完全的,
- 或者膜交叠,其潜在地在切割该基材期间引起风险。

[0015] 还已经开发了从液相获得的而且可以通过使用水溶液清洁被除去的聚合物膜。申请W000/50354公开了例如从丙烯酸聚合物的水溶液获得的膜,其可以容易地用水去除,因为该聚合物本身是水溶性的。

[0016] 申请W001/02496公开了旨在在运输、处理或者储存步骤期间临时保护基材的涂层,通过施用可除去的保护性涂层。该涂层可以是聚合物的水溶液获得的膜。构成该膜的聚合物可以选自淀粉或者酪蛋白的均聚物或者共聚物,衍生自蛋白质的聚合物,丙烯酸聚合物,聚丙烯酰胺,聚环氧烷聚合物,聚醋酸乙烯酯,聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮,苯乙烯/丙烯酸共聚物,乙烯/丙烯酸共聚物,纤维素共聚物和纤维素的衍生物。

[0017] 该保护性涂层优选地通过水洗涤被除去。根据一种不是优选的实施方案,这种涂层还可以通过热分解或者燃烧被除去。

[0018] 在洗涤期间可以被除去的临时保护层不可以保护基材以防止在储存期间的潮湿腐蚀。但是首先,这些层在洗涤阶段期间不保护功能性涂层。此外,它们另外具有引起加工公司的洗涤机的污染的缺点。

[0019] 来自现有技术的解决方案不是足够有效的以限制在功能性涂层和化学元素(包括液态水或者水蒸汽)之间的接触,其可能引起在各种储存和/或加工步骤期间的冷腐蚀。

[0020] 因此存在对在制备、加工、运输和/或储存步骤期间临时保护该携带功能性涂层的基材的需要。临时保护应该是足够耐久的以允许保护基材的表面同时抗物理损害和抵抗在潮湿环境中或者在洗涤步骤期间的腐蚀。

发明内容

[0021] 为此目的,本发明一个主题是包含基材的制品,该基材包含两个定义由边缘分开的两个主表面的主面,所述基材携带:

- 在一个主表面的至少一部分上沉积的功能性涂层,和
- 在该功能性涂层的至少一部分上沉积的临时保护层,

特征在于:

- 该临时保护层具有至少1微米的厚度,
- 该临时保护层不可溶于水中,
- 该临时保护层从包含(甲基)丙烯酸酯化合物的组合物获得。

[0022] 该临时保护层通过干燥,通过IR硬化,通过UV照射或者通过电子束进行硬化。

[0023] 该临时保护层是从包含(甲基)丙烯酸酯化合物的液体组合物获得,该(甲基)丙烯酸酯化合物选自包含至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的单体、低聚物、预聚物或者聚合物。

[0024] 根据本发明的临时保护层特别地旨在在淬火、退火和/或弯曲类型热处理期间在足以允许通过热分解使它除去的温度下被除去。令人惊讶地,这种临时保护层被除去而不损坏该携带功能性涂层的基材的光学性质。该被保护的基材的同一个热处理步骤允许从该基材除去该保护并且为该基材提供某些性质或者构造(淬火和/或弯曲的基材)。

[0025] 优选地,该被保护的基材,即携带临时保护层的基材没有经历淬火,退火和/或弯曲类型的热处理,即在高于200°C或高于400°C的温度的热处理。该被保护的基材不进行淬火和/或弯曲。

[0026] 优选地,该携带功能性涂层的基材没有经历淬火,退火和/或弯曲类型的在高温下的热处理,即在高于200°C或高于400°C的温度的热处理。这表示由基材和功能性涂层形成的制品没有经历在高温下的热处理。这还表示该方法在功能性涂层的沉积和临时保护层的沉积之间不包含在高温下的热处理步骤,即在高于200°C或高于400°C的温度的热处理。

[0027] 这种临时保护层主要地包含(甲基)丙烯酸酯聚合物类型的有机材料。它的化学配方使得在热处理期间快速和完全燃烧并且在它的分解期间仅仅产生易于除去的挥发性分子。

[0028] 这种不溶于水的层允许在洗涤步骤期间获得有效保护并且以防湿腐蚀。

[0029] 令人惊讶地,该保护甚至在该基材经历连续的切割时得到保持。实际上,根据本发明的被保护基材看起来得到保护不受腐蚀机理,该腐蚀机理可一方面在整个面上以及从切割边开始被引发。根据本发明的被保护基材因此可以被切割多次而不需要改变该保护层并且不损失机械和化学保护功能。

[0030] 本发明的另一主题是用于保护所述制品的方法和用于根据本发明的被保护基材的生产线。在下文中,优选的实施方案同样地适用于本发明的各种主题,基材、方法和生产线。

[0031] 申请W001/02496没有提到可与根据本发明使用的(甲基)丙烯酸酯化合物相当的聚合物。该申请优选地公开了可溶于水中的有机保护层,尤其基于易水解的聚乙烯醇。这种层没有解决本发明的问题,该问题特别地是要经受在潮湿环境中的腐蚀和/或在加工之前的洗涤。

[0032] 但是首先,虽然该文件设想了在淬火类型处理期间通过热分解来除去有机临时保

护层,但是它阻止如此进行操作。这是因为,明确地提到,当基材包含通过磁场增强阴极(磁控管)溅射沉积的功能性涂层时,优选地不使用通过燃烧的去层。

[0033] 令人惊讶地,根据本发明的临时保护层在热处理期间通过分解可以完全地被除去而不损坏由该功能性涂层赋予该基材的光学、能量或者热性质。甚至当该功能性涂层已经通过磁控管阴极溅射进行沉积时,也获得这些有利的性质。

[0034] 根据本发明的临时保护层旨在优选地在离开用于携带功能性涂层的基材的生产线时进行施用。该沉积步骤可以容易地被结合到用于制备携带功能性涂层的基材的方法中。

[0035] 应用从液体组合物(其基本上是无溶剂的并且优选地通过UV照射、通过IR烘烤或者通过电子束进行硬化)获得的临时保护层是特别地有利的。这种无溶剂技术的选择显著地简化了包括施用这种层的步骤的方法的工业实施。溶剂的不存在允许避免设置用于干燥、回收和处理不应该被排放到大气中的溶剂蒸汽的装置。要进行的改变可以被限于在作业线末端插入沉积装置,例如辊式涂布机以及交联装置,如UV灯。

[0036] 该液体组合物具有,由于明智地选择(甲基)丙烯酸酯化合物,适合于允许容易地获得具有大于或等于1微米的厚度的临时保护层的粘度和足够的反应性以使得在整个厚度中几乎瞬时交联。临时保护层的化学种类、交联度、密度以及厚度有助于获得有效的抗磨损、划痕外观和腐蚀的保护。这些保护性质在低于50微米的厚度时获得。

[0037] 最后,溶剂的不存在(与例如通过UV照射或者通过电子束的几乎瞬时硬化相结合)允许获得被保护基材,而对生产速度没有影响。有利地,涂覆速率与功能性涂层的沉积速率是可相容的,其允许连续制备根据本发明的携带功能性涂层和临时保护层的基材。例如,临时保护层在具有1m至3.3m的宽度的基材上的施用速率,包括例如涂覆和交联,可以是1至90m/min。

[0038] 虽然本发明是非常特别地适合于保护携带弱机械性能的功能性涂层的基材,但是本发明的技术方案可以适用于保护携带所有类型的功能性涂层的基材。

[0039] 该功能性涂层包含至少一个功能层。该功能层优选地是可以作用于大波长的日光辐射和/或红外辐射的层。这些功能层例如是基于银或者含银金属合金的金属功能层。

[0040] 该基材可以包含功能性涂层,功能性涂层包含薄层堆叠体,该薄层堆叠体依次包含,从基材开始,n个金属功能层,尤其基于银或者含银金属合金的功能层,和(n+1)抗反射涂层的交替,每个抗反射涂层包含至少一个电介质层,使得每个金属功能层被设置在两个抗反射涂层之间。

[0041] 该基材可以包含薄层堆叠体,该薄层堆叠体依次包含,从基材开始,两个金属功能层,尤其基于银或者含银金属合金的功能层,和三个抗反射涂层的交替,每个抗反射涂层包含至少一个电介质层,使得每个金属功能层被设置在两个抗反射涂层之间。

[0042] 该基材还可以包含薄层堆叠体,该薄层堆叠体依次包含,从基材开始,三个金属功能层,尤其基于银或者含银金属合金的功能层,和四个抗反射涂层的交替,每个抗反射涂层包含至少一个电介质层,使得每个金属功能层被设置在两个抗反射涂层之间。

[0043] 该功能性涂层的厚度为:

- 高于100纳米,优选地高于150纳米,
- 低于300纳米,优选地低于250纳米。

[0044] 根据本发明一个特别地有利的实施方案,该功能性涂层包含选自钛、锆和/或钪的氮化物,氧化物或者氧氮化物的上层。该功能性涂层的上层是最远离基材的层和/或与临时保护层直接接触的层。

[0045] 令人惊讶地,本申请人已经发现在基于钛,锆和/或钪的上层和该临时保护层之间存在协同作用。这种协同作用特别地表现为完全不存在表面缺陷以及在淬火之前和之后的产品之间非常小的色度变化。最后,该协同作用还表现为在淬火之后非常低的浊度。

[0046] 该上层特别地可以是:

- 氮化钛层;氮化锆层;氮化钪层;氮化钛锆层;氮化钛锆钪层;
- 氧化钛层;氧化锆层;氧化钪层;氧化钛锆层;氧化钛锆钪层。

[0047] 这些上层的厚度优选地为1至20nm,更好是1至5nm。

[0048] 根据一种变型,该上层可以是任选地用铝掺杂的氮化硅层。这种上层的厚度优选地为5至50nm,更好是10至50nm。

[0049] 该功能性涂层可以通过任何已知方法,如通过磁控管阴极溅射,通过热蒸发,通过CVD或者PECVD,通过热解,通过化学途径沉积,通过溶胶-凝胶类型途径的沉积或者湿法无机层的沉积进行沉积。

[0050] 该功能性涂层优选地通过磁场增强阴极溅射进行沉积。根据这种有利的实施方案,功能性涂层的所有层通过磁场增强阴极溅射进行沉积。该临时保护层有利地直接与该功能性涂层接触。

[0051] 该临时保护层主要地为有机性质的。彼此已经反应的(甲基)丙烯酸酯化合物占该临时保护层的重量的至少90%重量。

[0052] 该术语“(甲基)丙烯酸酯”为理解为表示丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯。该措辞“(甲基)丙烯酸酯化合物”为理解为表示包含至少一个丙烯酰($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$)或者甲基丙烯酰基($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$)官能团的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯。这些酯可以是单体,低聚物、预聚物或聚合物。这些(甲基)丙烯酸酯化合物,当它们经受该聚合条件时,产生具有牢固结构的聚合物网络。

[0053] 根据本发明使用的(甲基)丙烯酸酯化合物可以选自单官能和多官能的(甲基)丙烯酸酯,如单、二、三和多官能团的(甲基)丙烯酸酯。这种单体的实例为:

- 单官能的(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸甲酯,(甲基)丙烯酸乙酯,(甲基)丙烯酸正-或者叔丁酯,(甲基)丙烯酸己酯,(甲基)丙烯酸环己酯,(甲基)丙烯酸2-乙基己酯,(甲基)丙烯酸苄酯,(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯,(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯,丙烯酸羟乙酯,(甲基)丙烯酸羟丙酯,(甲基)丙烯酸乙烯酯,己内酯丙烯酸酯,甲基丙烯酸异冰片酯,甲基丙烯酸月桂酯,聚单甲基丙烯酸丙二醇酯,

- 双官能的(甲基)丙烯酸酯,如1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯,二甲基丙烯酸亚乙酯,1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯,双酚A二(甲基)丙烯酸酯,三羟甲基丙烷二丙烯酸酯,三甘醇二丙烯酸酯,乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,聚二(甲基)丙烯酸乙二醇酯,三环癸烷二羟甲基二丙烯酸酯,

- 三官能的(甲基)丙烯酸酯,如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯,乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,三丙二醇三丙烯酸酯,

- 具有更高官能度的(甲基)丙烯酸酯,如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯,二(三甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯,双季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯或者六(甲基)丙烯酸酯。

[0054] 按照一个有利的实施方案,该临时保护层不包含无机充填材料,如填料或者颜料。该临时保护层不包含在热处理期间不能够被除去的添加剂,如硅氧烷类型的含硅有机化合物。

[0055] 该临时保护层具有以下厚度:

- 高于1微米,优选地高于5微米,
- 低于100微米,优选地低于50微米,
- 2至100微米,5至50微米,或者10至30微米。

[0056] 该临时保护层具有5至50g/m²,优选地10至30g/m²的克数。

[0057] 根据本发明的有利实施方案,该液体组合物具有下列特征:

- 该液体组合物包含低于20%重量的溶剂,相对于该液体组合物的总重量,
- 该液体组合物包含低于10%重量的溶剂,相对于该液体组合物的总重量,
- 该液体组合物不含溶剂,
- 该液体组合物具有以下在25℃测量的粘度:
 - 至少0.05Pa.s,至少0.08Pa.s,至少0.1Pa.s,至少0.50Pa.s,
 - 最多5Pa.s,最多2Pa.s,
 - 0.05至5Pa.s;
- 该液体组合物包含至少一种聚合引发剂,优选地光引发剂,
- 该聚合引发剂占该(甲基)丙烯酸酯化合物的总重量的0.1%至20%,或者1%至15%,优选地5%至15%,更好是8%至12%重量,
- 该液体组合物另外包含至少一种选自以下的添加剂:增塑剂,吸收剂,分离剂,热和/或光稳定剂,增稠剂或者表面改性剂,
 - 所有添加剂的总和为该液体组合物的重量的0至5%重量,
 - 该措辞“(甲基)丙烯酸酯化合物”选自包含至少两个丙烯酰基(CH₂=CH-CO-)或者甲基丙烯酰基(CH₂=CH(CH₃)-CO-)官能团的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯,
 - 该液体组合物包含,相对于该(甲基)丙烯酸酯化合物的总重量按重量计,按优选提高的次序,至少50%,至少60%,至少70%,至少80%,至少90%或者100%的选自以下的(甲基)丙烯酸酯化合物:包含至少两个丙烯酰基(CH₂=CH-CO-)或者甲基丙烯酰基(CH₂=CH(CH₃)-CO-)官能团的丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯,
 - 该液体组合物包含:
 - 至少一种脂肪族氨基甲酸乙酯-丙烯酸低聚物,
 - 至少一种(甲基)丙烯酸酯单体,其选自单-,双-或者三官能的(甲基)丙烯酸酯单体,
 - 至少一种聚合引发剂,
 - 该液体组合物包含:
 - 至少一种脂肪族氨基甲酸乙酯-丙烯酸低聚物,
 - 至少一种双官能的(甲基)丙烯酸酯单体,
 - 至少一种三官能的(甲基)丙烯酸酯单体,
 - 至少一种聚合引发剂,优选地光引发剂,

- 该液体组合物包含,相对于(甲基)丙烯酸酯化合物的总重量,按重量计:
- 30%至80%重量的至少一种脂肪族氨基甲酸乙酯-丙烯酸低聚物,
- 20%至70%重量的至少一种(甲基)丙烯酸酯单体,其选自单-,双-或者三官能的(甲基)丙烯酸酯。

[0058] 根据本发明,该聚合引发剂不认为是添加剂。

[0059] 该液体组合物可以在环境温度下通过任何已知方法,尤其通过辊式涂布,流涂,浸涂,幕涂或者喷涂进行施用。该液体组合物优选地通过辊式涂布进行施用。液体组合物的沉积速率可以是1至90m/min。

[0060] 该临时保护层可以通过以下进行硬化:

- 通过在例如10s至180s的时间段期间在低于200°C的温度的干燥,
- 通过UV(不同波长)交联,优选地在开放空气中和在环境温度下,或者
- 通过电子束。

[0061] 该液体组合物另外包含聚合引发剂,其性质取决于所选择硬化的类型。例如,在热硬化的情况下,使用苯甲酰过氧化物类型的引发剂。在通过紫外辐射的硬化的情况下,使用称为光引发剂的引发剂。

[0062] 要保护的基材应该经受住高于200°C,优选地高于400°C的热处理。本发明因此涉及任何由抗这些温度而不发生主要改变的材料组成的基材。作为基材,可以提到玻璃基材、玻璃陶瓷基材、陶瓷基材、钢基材和具有高于250°C的熔点的金属基材。该基材优选地是玻璃基材。

[0063] 有利地,该携带临时保护层的基材没有经历淬火,退火和/或弯曲类型的热处理,即在高于200°C的温度的热处理。

[0064] 该玻璃基材可以是平面的、无色的和/或有色的。该基材的厚度优选地为1-19毫米,特别地为2-10毫米,甚至3-6毫米。

[0065] 根据本发明的一种变型,该临时保护层可以在沉积另一个涂层步骤期间用来保护该功能性涂层。这种其它涂层可以是在该基材的携带功能性涂层的主表面的一部分上或者在该基材的没有携带功能性涂层的主表面的一部分上进行沉积。

[0066] 特别地已知的是,为了获得在每个主面上携带功能性涂层的双功能化基材,在允许沉积第二涂层的第二次通过期间,该首先沉积的功能性涂层与沉积装置的辊接触引起对第一涂层的品质有害的改变(污染、划痕)。这些改变在沉积第二功能性涂层和任选的淬火之后变得可见的。本发明允许通过用保护层保护第一涂层来克服这种问题,该保护层旨在双功能化基材的淬火或者弯曲期间消失。

[0067] 根据本发明的另一种变型,该临时保护层可以用来在沉积功能性涂层期间保护该基材的背表面。因为,在功能性涂层的沉积期间,基材(例如由玻璃制成)的背面在辊上通过可以部分地改变所述表面(污物、划痕)。本发明允许在沉积第一涂层之前通过保护该基材的后表面来克服这种问题。

[0068] 该临时保护层可以被沉积在:

- 在该基材的每个主表面上,和/或
- 在该基材的至少一个边缘上,和/或
- 在该基材的每个边缘上。

[0069] 当该临时保护层被沉积在该基材的每个主表面上和在该基材的边缘上时,这时在该基材的整个表面积上提供化学保护和/或机械保护。

[0070] 该临时保护层可以在切割步骤之前或之后被沉积在玻璃基材上,即在具有最终尺寸或者接近于该最终尺寸(粗制的)的玻璃基材上。

[0071] 本发明的另一主题是用于保护包含基材的制品的方法,该基材包含两个定义由边缘分开的两个主表面的主面,所述玻璃基材携带在一个主表面的至少一部分上沉积的功能性涂层,所述保护方法包括下列步骤:

- 制备包含(甲基)丙烯酸酯化合物的液体组合物,该(甲基)丙烯酸酯化合物选自包含至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的单体、低聚物、预聚物或者聚合物,
- 将该组合物施用至该功能性涂层的至少一部分上,优选地借助于辊,至少1微米的厚度,
- 使该组合物交联以便形成临时保护层。

[0072] 该保护方法包括经由在高温的热处理除去所述临时保护层的步骤。该热处理温度高于200°C,高于300°C,或高于400°C。该热处理选自退火,例如通过快速退火,如激光或者火焰退火,淬火和/或弯曲。

[0073] 该液体组合物优选地包括低于20%重量的溶剂,相对于该液体组合物的总重量,和0.05至5Pa.s粘度。

[0074] 该用于保护基材的方法还包括经由热处理除去所述临时保护层的步骤。该热处理选自退火,例如通过快速退火,如激光或者火焰退火,淬火和/或弯曲。该热处理温度高于200°C,高于300°C,或高于400°C。

[0075] 用于除去该保护层所需要的热处理可以是在静态或者动态炉中的退火。该热处理这时可以具有改善在要保护的堆叠体中包括的一个或多个层的结晶的目的。

[0076] 该功能性涂层包括至少一个在通过磁控管的沉积步骤期间沉积的功能层。

[0077] 使该临时保护层在沉积该功能性涂层的步骤之后立即形成。根据本发明,当该临时保护层可以在沉积该功能性涂层的步骤之后的少于10分钟,优选地少于5分钟,更好是少于1分钟形成时,认为该临时保护层可以是“在...之后立即”形成。

[0078] 本发明还涉及用于包含基材的制品的生产线,该基材包含两个定义由边缘分开的两个主表面的主面,所述基材携带:

- 在一个主表面的至少一部分上沉积的功能性涂层,和
 - 在该功能性涂层的至少一部分上沉积的由液体组合物获得的临时保护层,
- 特征在于它包含:

- i) 用于沉积功能性涂层的装置,
- ii) 用于沉积液体组合物的装置,其包含存储工具和允许以层形式施用所述液体组合物的工具,
- iii) 用于交联的装置,例如热交联、UV照射交联或者电子束交联,
- iv) 用于允许所述基材从装置i)移动至iii)的工具。

[0079] 用于沉积功能性涂层的装置可以是热解沉积装置、化学途径沉积装置,优选地磁场增强的(磁控管)阴极溅射装置。

[0080] 用于沉积液体组合物的装置,其包含存储工具和允许以层形式施用所述液体组合

物的工具,优选地是辊式涂覆装置。这种装置可以包含施用辊和支承辊。该液体组合物这时可以通过泵入在构成存储工具的两个辊之间限定的空间中进行输入和通过辊的驱动进行施用。

[0081] 优选地,该交联装置是UV灯。

[0082] 根据本发明保护的玻璃基材可以在沉积该功能性涂层之后立即进行堆叠而不交叉污染也不出现机械划痕。

[0083] 根据本发明的被保护玻璃基材有利地满足下列标准:

- 机械划痕保护,其体现为例如至少7N的对Erichsen划痕试验 (EST) 抵抗性和高于20N的对Clement测试抵抗性,
- 对加工的机械应力的防护,其体现为位于保护层下方的功能性涂层对不同存储方法、洗涤机器的刷子和成型和切割的提高了的抵抗性,
- 湿腐蚀防护,特别地在储存或者输送期间经受水膜冷凝的银层的腐蚀机理
- 在淬火期间(持续足以使得玻璃在允许明显的能源节约的时间期间保持高度放射性的时间)的保护层的强度,
- 保护层与功能性涂层的优异粘合作用,以便在淬火之前经受住所有的加工步骤而不分层,
- 在淬火或者弯曲的情况下,不管加热类型为如何(辐射的/对流的),去除临时保护层而不留下矿化残留物。

具体实施方式

实施例

[0084] I. 使用的材料

1. 基材和功能层

使用的基材是通过漂浮方法获得的具有约6mm厚度的平面玻璃基材,该漂浮方法在于将融化玻璃倾倒在锡浴上。

[0085] 提供日光控制性质的并包含薄层堆叠体的功能性涂层使用磁控管阴极溅射装置进行沉积。

[0086] 第一功能性涂层,在下文称为三Ag层,从该基材开始依次包含三个银层(金属功能层)和四个抗反射涂层的交替,每个抗反射涂层包含至少一个电介质层,使得每个金属功能层被设置在两个抗反射涂层之间。这种功能性涂层的总厚度为200-250nm。

[0087] 第二功能性涂层(在下文中称为双Ag层)包含薄层堆叠体,该薄层堆叠体从该基材开始依次包含两个银层和三个抗反射涂层的交替,每个抗反射涂层包含数个电介质层,使得每个银层被设置在两个抗反射涂层之间。这种功能性涂层的总厚度为150nm至200nm。

[0088] 第一和第二功能性涂层的上层选自:

- OC1:2至5nm的氮化钛锆铪层(TiZrHfNx),其从金属钛靶、钛和锆的金属合金靶或者钛、锆和铪的金属合金靶获得,
- OC2:2至5nm的氧化钛层,从金属钛或者亚化学计量的氧化钛TiO_x(x<2)靶获得,或者
- OC3:10至50nm的氮化硅层,从任选地掺杂的硅靶获得。

[0089] 2. 临时保护层

使用包含至少一个丙烯酸酯官能团的低聚物和单体的混合物(由公司Sartomer销售)制备了液体组合物:

CN9276:四官能的脂肪族氨基甲酸乙酯-丙烯酸酯低聚物,

SR351:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三官能丙烯酸酯单体,

SR833S:三环癸烷二羟甲基二丙烯酸酯,双官能丙烯酸酯单体。

[0090] 氨基甲酸乙酯-丙烯酸酯低聚物的存在允许调节该临时保护层的硬度和挠性。

[0091] 然后通过干燥或者通过UV交联使该临时保护层硬化。加入聚合引发剂并且聚合引发剂根据交联类型进行选择。例如:

- 对于热交联,该引发剂是过氧化苯甲酰,

- 对于UV交联,该引发剂可以选自由BASF以名称Irgacure®销售的光引发剂,如Irgacure 500,由Lambson以名称Speedcure 500或者由Lamberti以名称Esacure HB销售的光引发剂。

组合物	A	B	C	D
主要组分:				
-丙烯酸酯低聚物	40	40	60	36
-双官能丙烯酸酯	30	30	20	25
-三官能丙烯酸酯	30	30	20	25
引发剂:				
-热引发剂	3	-	-	-
-UV引发剂	-	5	5	5
溶剂: 醋酸丁酯	-	-	-	9
在 25°C 的粘度(Pa.s)	0.71	0.50	1.08	0.15

[0092] 该组合物以重量份进行限定。

[0093] 主要组分由低聚物、单体和任选的预聚物组成。

[0094] 通过辊式涂布将液体组合物施用于玻璃基材上。对于涂布辊,使用约15至25m/min的速度获得在10至20微米之间的厚度。

[0095] 通过干燥硬化是临时层A在150°C进行加热15min并且因此完美地干燥和硬化。

[0096] 在用于交联的UV下方通过之前,临时层D在IR类型烘箱中在至少120°C但是低于170°C的温度下进行预干燥。

[0097] 通过UV照射进行硬化的临时层B、C或者D通过由具有120W功率的水银灯提供的紫外辐射以15m/min的速度进行交联。在这些条件下,在10至20微米的厚度中获得单体和低聚物的混合物的聚合。

[0098] 通过UV照射硬化的临时层还可以使用LED UV交联体系进行交联。

[0099] II. 机械性质的评价

这些测试在玻璃基材上进行实施,该玻璃基材携带:

- 三银层功能性涂层,

- C类型临时保护层。

[0100] 用于功能层的测试厚度分别地为13微米和20微米。

[0101] 该基材在下列条件下经受热淬火:685-695°C,40-50s/mm玻璃。然后,实施

Erichsen划痕试验 (EST) 和高湿度 (HH) 测试。

[0102] Erichsen测试在于报道为了在堆叠体中产生划痕 (Van Laar针、钢球) 需要的力量的值 (牛顿)。

[0103] 使用下列评价指示符：

“+++”：无划痕，

“0”：不连续的划痕，

“--”：多个不连续的划痕，

“---”：连续的划痕。

[0104] 湿度 (HH) 测试在于在90%相对湿度和在60℃保存样品8天并且观察缺陷 (如腐蚀斑点) 的可能存在。使用下列评价指示符：

“+”：无斑点，

“-”：多个斑点。

[0105] 在下面的表总结了窗玻璃，评估条件和评价指示符。使携带功能性涂层而无临时保护层的参照基材与两个携带功能性涂层和具有13微米和24微米的厚度的临时保护层的基材相比较。在同一个基材的表面的两个不同的位置上实施了该测试。这些实施例清楚地显示根据本发明的被保护基材的优异的抗划痕性和耐湿腐蚀性。

Erichsen 测试	0.1	0.5	0.7	1	3	5	7	10
参照	+++	+++	+++	0	---	---	---	---
	+++	+++	+++	0	---	---	---	---
C-13 μ m	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--
	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--
C-24 μ m	+++	+++	+++	+++	+++	+++	0	--
	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	--

HH 测试	评价
参照	-
C-13 μ m	+
C-24 μ m	+

[0106] 按照Erichsen测试的参照基材包含从1N (细划痕)，和在10N (多个在厚度中均匀的非常可见的连续划痕)。通过根据本发明的临时保护层保护的相同基材在淬火之后在7至10N的施用力量时包含少得多的划痕。此外，该划痕是不连续的。

[0107] 根据本发明的通过临时保护层保护的基材不包含腐蚀斑点。这些测试显示携带13微米厚的功能性涂层的基材得到有效地保护。

[0108] III. 在淬火之后的性质评价

实施的淬火测试显示全部去除临时保护层而没有损坏携带功能性涂层的基材。这种外观通过测量比色坐标得到验证。测试了携带功能性涂层 (区别为上层的) 的玻璃基材。它们分别地包含0C1 (TiZrHfNx) 和0C2 (TiO_x) 作为上层。

[0109] 在下文称为0C1-发明和0C2-发明的基材通过C类型临时涂层进行保护并且经受淬火。为了对比，在下文称为0C1-参照和0C2-参照的参照基材不进行保护并且经受淬火。

[0110] 一旦热处理后，对由淬火引起的在功能性涂层侧的反射色度颜色改变进行了计算

(ΔE)。为此：

- 在层侧,对使用光源D65测量的在LAB体系中的反射颜色 L^* , a^* 和 b^* 进行测量,和
- 以下列方式测量了该改变：

$$\Delta E = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{1/2}。$$

[0111] 对于每个用功能性涂层覆盖的玻璃基材进行了数次 ΔE 的测量。以下表总结了这些测试的结果。

[0112] 对于参照基材, ΔE 表示在对于在淬火之前的未保护的基材和对于经淬火的未保护基材所获得的 L , a^* 和 b^* 值之间的改变。

[0113] 对于本发明的基材, ΔE 对应于在对于在淬火之前的未保护的基材和对于被保护的基材(其保护层在淬火后已经被除去)所获得的 L , a^* 和 b^* 值之间的改变。

基材	OC1-发明	OC1-参照	OC2-发明	OC2-参照
ΔE	11.21	10.70	12.71	10.43
	11.15	11.13	12.51	-
	11.95	10.81	12.93	-

[0114] 这些测试显示根据本发明的临时保护层的存在不改变可以由淬火类型处理所引起的色度变化。因为,相对于未淬火的基材,在 ΔE 值之间的差值在根据本发明的基材和参照基材(它们进行淬火)之间不是明显的。

[0115] 不管该上层的性质如何,没有观察到可归结于临时保护层的存在而产生的色度改变。这表示临时保护层在热处理之后不引起在基材中的色度改变。

[0116] IV. 上层的影响

实施了用于评估在淬火之后上层对外观的影响的对比试验。对携带三银层类型的功能性涂层与不同的上层的基材进行了测试。这些基材中每个用C类型临时保护层进行覆盖然后经受淬火类型的热处理。

[0117] 在热处理之后的表面的观测,作为该上层的性质的函数,为以下：

- OC1 (TiZrHfNx) : 无缺陷
- OC2 (TiOx) : 无缺陷,
- OC3 (Si₃N₄) : 无缺陷。

[0118] 对其它上层进行了测试。这些层不允许获得与使用钛、锆和/或钪的氮化物、氧化物或者氧氮化物得到的结果一样好的结果。包含通过根据本发明的临时层保护的基于钛、锆和/或钪的上层的功能性涂层显示出更好的耐腐蚀性和非常低的浊度水平。