(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105705330 B
(45)授权公告日 2019.06.04

(21)申请号 201480059991.9

(22)申请日 2014.08.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105705330 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据
61/871,602 2013.08.29 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/053122 2014.08.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/031594 EN 2015.03.05

(73)专利权人 康宁股份有限公司
地址 美国纽约州

(72)发明人 T•M•克莱尔瑞 K•O•X•厄利 M•S•弗莱斯科 S•D•哈特 胡广立 B•E•马策鲁斯 张春河

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 项丹 江磊

(51)Int.Cl.
B32B 17/10(2006.01)
B32B 17/06(2006.01)
B32B 37/10(2006.01)

(56)对比文件
US 2013/0127202 A1,2013.05.23,

审查员 吴宗璠

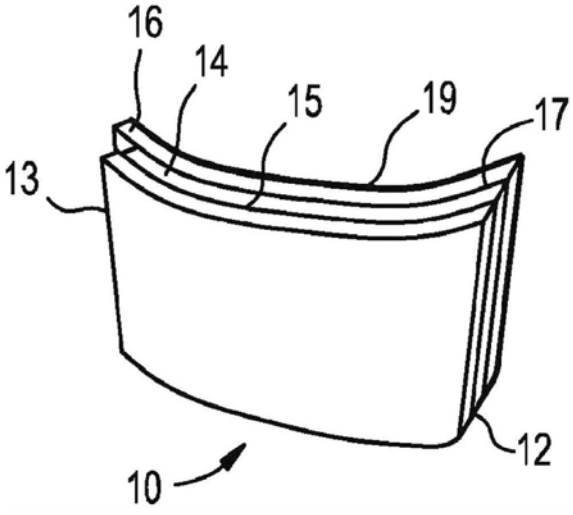
权利要求书3页 说明书14页 附图7页

(54)发明名称

薄玻璃层压结构

(57)摘要

本发明涉及一种层压结构,其具有第一玻璃层、第二玻璃层以及至少一个介于所述第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层。在一些实施方式中,第一玻璃层可包含具有第一和第二表面的强化玻璃,第二表面毗邻中间层且经过化学抛光,第二玻璃层可包含具有第三和第四表面的强化玻璃,第四表面与中间层相背且经过化学抛光,第三表面毗邻所述中间层且具有在其上形成的基本透明的涂层。在另一种实施方式中,所述第一玻璃层是弯曲的,所述第二玻璃层基本呈平面且冷成形于所述第一玻璃层之上以使所述第二玻璃层表面上的表面压缩应力存在差异。



CN 105705330 B

1.一种层压结构,其包含:

第一玻璃层;

第二玻璃层;以及

至少一个介于所述第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层,

其中,所述第一玻璃层包含具有第一和第二表面的强化玻璃,所述第二表面毗邻所述中间层且经过化学抛光,且

其中,所述第二玻璃层包含具有第三和第四表面的强化玻璃,所述第四表面与所述中间层相背且经过化学抛光,所述第三表面毗邻所述中间层且具有在其上形成的基本透明的多孔涂层,所述基本透明的多孔涂层在强化第二玻璃层之前形成在第三表面上。

2.如权利要求1所述的层压结构,其特征在于,所述第一层或第二层的所述强化玻璃是经过化学强化的玻璃或经过热强化的玻璃。

3.如权利要求1所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第三表面的表面压缩应力为500MPa～950MPa,压缩应力的层深度为30μm～50μm。

4.如权利要求1所述的层压结构,其特征在于,所述第二表面的表面压缩应力大于所述第一表面的表面压缩应力,且所述第二表面的压缩应力层深度浅于所述第一表面的压缩应力层深度。

5.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的厚度选自不超过1.5mm的厚度。

6.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的厚度选自不超过1.0mm的厚度。

7.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的厚度选自不超过0.7mm的厚度。

8.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的厚度选自不超过0.5mm的厚度。

9.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的厚度选自0.5mm～1.0mm的厚度。

10.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的厚度选自0.5mm～0.7mm的厚度。

11.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的厚度不同。

12.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述第一和第二玻璃层的组成不同。

13.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述聚合物中间层包含热塑性材料。

14.如权利要求13所述的层压结构,其特征在于,所述热塑性材料选自聚乙烯醇缩丁醛、聚碳酸酯、热塑性聚氨酯、离子交联聚合物以及它们的组合。

15.如权利要求14所述的层压结构,其特征在于,所述聚乙烯醇缩丁醛是隔音聚乙烯醇缩丁醛。

16.权利要求1～4中任一项所述的层压结构,其特征在于,所述中间层的厚度为0.8mm。

17.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构，其特征在于，所述基本透明的涂层是溶胶-凝胶涂层。

18.如权利要求1～4中任一项所述的层压结构，其特征在于，对经过化学抛光的所述第二和第四表面进行酸蚀刻。

19.如权利要求1－4中任一项所述的层压结构，其特征在于，第三表面具有比第四表面更低的表面压缩应力，和/或比第四表面更高的压缩应力层深度。

20.一种提供层压结构的方法，所述方法包括：

提供第一玻璃层和第二玻璃层；

至少对所述第二玻璃层进行强化；

以使至少一个聚合物中间层介于所述第一和第二玻璃层之间的方式对所述第一和第二玻璃层进行层压；

对所述第一玻璃层的第二表面进行化学抛光，所述第二表面毗邻所述中间层；

对所述第二玻璃层的第四表面进行化学抛光，所述第四表面与所述中间层相背；以及

在强化第二玻璃层之前在所述第二玻璃层的第三表面上形成基本透明的多孔涂层，所述第三表面毗邻所述中间层。

21.如权利要求20所述的方法，其特征在于，至少对所述第二玻璃层进行强化的步骤还包括对所述第一和第二玻璃层进行化学强化或热强化。

22.如权利要求20所述的方法，其特征在于，对所述第二表面进行化学抛光的步骤还包括对所述第二表面进行酸蚀刻以去除不超过4μm的所述第一玻璃层。

23.如权利要求20所述的方法，其特征在于，对所述第二表面进行化学抛光的步骤还包括对所述第二表面进行酸蚀刻以去除不超过2μm的所述第一玻璃层。

24.如权利要求20所述的方法，其特征在于，对所述第二表面进行化学抛光的步骤还包括对所述第二表面进行酸蚀刻以去除不超过1μm的所述第一玻璃层。

25.如权利要求20～24中任一项所述的方法，其特征在于，对第四表面进行化学抛光的步骤还包括对所述第四表面进行酸蚀刻以去除不超过4μm的第二玻璃层。

26.如权利要求20～24中任一项所述的方法，其特征在于，对第四表面进行化学抛光的步骤还包括对所述第四表面进行酸蚀刻以去除不超过2μm的第二玻璃层。

27.如权利要求20～24中任一项所述的方法，其特征在于，对第四表面进行化学抛光的步骤还包括对所述第四表面进行酸蚀刻以去除不超过1μm的第二玻璃层。

28.如权利要求20～24中任一项所述的方法，其特征在于，在层压步骤之前进行对所述第二表面进行化学抛光的步骤和对所述第四表面进行化学抛光的步骤。

29.如权利要求20～24中任一项所述的方法，其特征在于，对所述第二表面进行化学抛光的步骤和对所述第四表面进行化学抛光的步骤还包括分别对所述第二和第四表面进行蚀刻，从而使各表面具有500MPa～950MPa的表面压缩应力和30μm～50μm的压缩应力层深度。

30.如权利要求20～24中任一项所述的方法，其特征在于，形成基本透明的多孔涂层的步骤还包括使用溶胶-凝胶法在低于400℃或低于或等于350℃的温度下对所述第三表面进行涂覆。

31.如权利要求20-24中任一项所述的方法，其特征在于，形成基本透明的多孔涂层还

包括在至少500℃的温度下用溶胶-凝胶法涂覆第三表面。

32.如权利要求20-24中任一项所述的方法，其特征在于，至少对所述第二玻璃层进行强化在第二玻璃层的第三和第四表面之间产生压缩应力的不平衡，导致第二玻璃层拱起。

薄玻璃层压结构

[0001] 本申请要求2013年8月29日提交的美国专利申请第61/871602号的优先权，其全部内容通过引用纳入本文。

[0002] 背景

[0003] 玻璃层压件可被用作建筑物和车辆或运输应用中的窗户和窗用玻璃，包括在汽车、机动车辆、机车和飞机中。玻璃层压件还可用作栏杆和楼梯中的玻璃嵌板，以及用作墙壁、柱子、电梯轿厢、厨房电器及其他应用中的装饰板或盖板。如本文所用，窗用玻璃或层压玻璃结构可以是用于窗户、面板、墙壁、罩壳、标牌或其他结构的透明、半透明、部分透明或不透明的部件。建筑物和/或车辆应用中所使用的窗用玻璃的常见类型包括明净的层压玻璃结构和着色的层压玻璃结构。

[0004] 常规的汽车窗用玻璃构造包括两层2mm的钠钙玻璃和聚乙烯醇缩丁醛(PVB)中间层。这些层压构造具有某些优势，包括低成本、足以应用于汽车和其他应用的抗冲击性。然而，由于它们的抗冲击性有限且重量更重，这些层压件表现出糟糕的性能特征，包括当受到路边碎石撞击、人为敲击及其他物体冲击时发生破裂的概率更高、以及对于各种车辆来说燃油效率更低。

[0005] 在重视强度的应用(例如上述汽车应用)中，常规玻璃的强度可通过多种方法提高，包括涂层、热钢化和化学强化(离子交换)。热钢化一般用于厚的整体式玻璃板，其优点是穿过玻璃表面而产生厚的压缩层，通常达到整个玻璃厚度的20～25％。然而，该压缩应力相对较低，通常小于100MPa。另外，对于较薄的玻璃，如厚度小于大约2mm的玻璃，热钢化的效果变得越来越差。

[0006] 相比之下，离子交换(IX)技术能够在经过处理的玻璃中产生高水平的压缩应力，在表面处的压缩应力高达大约1000MPa，且适用于非常薄的玻璃。然而，离子交换会受限于相对较浅的压缩层，通常为大约几十微米的级别。这种高压缩应力会导致非常高的抗钝击性，对汽车应用来说可能通不过特定的安全标准，例如ECE(联合国欧洲经济委员会)R43人头模型冲击测试，该试验要求玻璃在某个冲击负荷下破裂，以防造成伤害。常规研发力量集中于车用层压件的受控或优先破裂上，而以其抗冲击性为代价。

[0007] 对于某些汽车窗用玻璃或层压件，例如挡风玻璃等而言，其中所使用的材料必须通过若干安全标准，例如ECE R43人头模型冲击测试。如果产品在该测试所规定的条件下没有破裂，则该产品会由于安全原因而不被接受。这便是挡风玻璃通常由层压退火玻璃而不是钢化玻璃制造的原因之一。

[0008] (经过热钢化和化学钢化的)钢化玻璃的优势在于抗破裂性更强，这对于提高层压汽车窗用玻璃的可靠性而言是需要的。具体而言，经过化学钢化的薄玻璃宜于在制造结实的重量更轻的汽车窗用玻璃中使用。然而，由这种钢化玻璃制成的常规层压玻璃并不满足头部冲击安全的要求。一种用于形成符合头部安全要求的经过化学钢化的薄玻璃的方法可以是在对玻璃进行化学钢化之后进行热退火工艺。这具有降低玻璃的压缩应力的效果，从而降低了导致玻璃破裂所需的应力。其它用于形成符合头部安全要求的经过化学钢化的薄玻璃的方法可以是在离子交换工艺的过程中使用激光技术、感应和微波源或使用遮蔽对玻

璃结构进行局部退火。这些方法在2013年8月26日提交的共同待审的美国专利申请号61/869962中有所描述，其全部内容通过引用纳入本文。

[0009] 另外，在汽车层压件中，优选使其在冲击下发生控制破裂，以减小乘客撕裂伤和撞击伤的程度。理想中，这些层压件还应当被制造成使对来自外部冲击物体例如岩石、冰雹、从天桥坠落的物体、来自可能出现的小偷的冲击的耐受能力最大化，并且还具有来自内部冲击物体的受控制的破裂特点以满足人头模型标准。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明的实施方式总体上涉及具有层压钢化玻璃的玻璃结构、汽车窗用玻璃或层压件。

[0012] 一些实施方式提供了具有第一玻璃层、第二玻璃层和介于它们之间的聚合物中间层的层压结构。这些玻璃层中的一个或多个可包括具有改进的抗冲击特点的高强度薄玻璃板。其它实施方式提供了具有至少一个经过机械预应力的玻璃层以实现所述的破裂特点。

[0013] 另一些实施方式提供了具有第一玻璃层、第二玻璃层以及至少一个介于该第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层的层压结构。第一玻璃层可包含具有第一和第二表面的强化玻璃，第二表面毗邻中间层且经过化学抛光，第二玻璃层可包含具有第三和第四表面的强化玻璃，第四表面与中间层相背且经过化学抛光，第三表面毗邻中间层且具有在其上形成的基本透明的、可选地具有低雾度的且可选地具有低双折射的涂层。该层压件可选地在第一玻璃层的第一表面(最外部玻璃表面)之上包含基本透明的第二涂层。

[0014] 本发明的一些实施方式提供了一种提供层压结构的方法。该方法包括提供第一玻璃层和第二玻璃层，对第一和第二玻璃层中的一种或两种进行强化并以使至少一个聚合物中间层介于第一和第二玻璃层之间的方式对第一和第二玻璃层进行层压。该方法还包括对第一玻璃层的第二表面进行化学抛光，第二表面毗邻中间层；对第二玻璃层的第四表面进行化学抛光，第四表面与中间层相背；以及在第二玻璃层的第三表面上全面或局部地形成基本透明的涂层，第三表面毗邻中间层。

[0015] 本发明的其它实施方式提供了具有弯曲的第一玻璃层、基本呈平面的第二玻璃层以及至少一个介于第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层的层压结构。第一玻璃层可包含退火玻璃，第二玻璃层可包含具有毗邻中间层的表面和与中间层相背的表面的强化玻璃，第二玻璃层冷成形为第一玻璃层的曲率以使这两个表面上的表面压缩应力之间存在差异。

[0016] 另一些实施方式提供了一种对玻璃结构进行冷成形的方法，该方法包括以下步骤：提供弯曲的第一玻璃层、基本呈平面的第二玻璃层以及至少一个介于第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层，在低于第一和第二玻璃层的软化温度的温度下，将第一玻璃层、第二玻璃层和聚合物中间层层压在一起。第一玻璃层可包含退火玻璃，第二玻璃层可包含具有毗邻中间层的第一表面和与中间层相背的第二表面的强化玻璃，可使第二玻璃层通过层压具有与第一玻璃层的曲率基本上相似的曲率以使第一和第二表面的表面压缩应力之间存在差异。

[0017] 应当理解的是，前面的一般性描述和以下的详细描述都描述了本发明的实施方式且都旨在提供用于理解所要求保护的主题的性质和特性的总体评述或框架。所包含的附图供进一步理解本发明，附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图例示了各种实施方式，且与描述一起用于解释所要求保护的主题的原理和操作。

[0018] 附图的简要说明

[0019] 出于说明之目的，在附图中示出目前优选的形式，但应当理解的是，本文所公开和讨论的实施方式不限于所示的精确排列和手段。

[0020] 图1是说明本发明的一些实施方式的流程图。

[0021] 图2是本发明的一些实施方式的横截面图。

[0022] 图3是本发明的另一些实施方式的透视图。

[0023] 图4是韦布尔(Weibull)图，其总结了当在层压件的外部表面上发生冲击时，三种层压结构的落球破碎高度数据。

[0024] 图5A～5B分别是一种薄玻璃层压结构的示例性的涂覆表面的25倍和50倍显微图像。

[0025] 图5C是一种薄玻璃层压结构的示例性的涂覆表面的原子力显微镜(AFM)图像。

[0026] 图6是说明本发明的另一些实施方式的流程图。

[0027] 图7是韦布尔图，其总结了当在层压件的外部表面上发生冲击时，三种示例性的层压结构的落球破碎高度数据。

[0028] 图8A～8B是根据本发明的一些实施方式的示例性的内玻璃层的横截面应力曲线。

[0029] 发明详述

[0030] 在以下描述中，在所有附图所示的若干视图中，相同的附图标记表示类似或相应的部分。还应当理解的是，除非另外说明，否则，术语如“顶部”、“底部”、“向外”、“向内”等是为了方便起见的用语，不应视为限制性用语。此外，每当将一个组描述为包含一组要素中的至少一个要素和它们的组合时，应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式包含任何数量的这些所列要素，或者主要由它们组成，或者由它们组成。

[0031] 类似地，每当将一个组描述为由一组要素中的至少一个要素或它们的组合组成时，应将其理解为所述组可以单个要素或相互组合的形式由任何数量的这些所列要素组成。除非另有说明，否则，所列举的数值范围同时包括所述范围的上限和下限。除非另有说明，否则，本文所用的不定冠词“一个”和“一种”及其相应的定冠词“该”表示“至少一个/种”，或者“一个/种或更多”。

[0032] 提供以下对本发明的描述，作为其能够实施的教导及其目前已知的最佳实施方式。本领域的技术人员将会认识到，可以对本文所描述的实施方式作出许多改变，而仍能获得本发明的有益的结果。还显而易见的是，本发明所需的有益结果中的一部分可以通过选择本发明的一些特性而不利用其他的特性来获得。因此，本领域普通技术人员会认识到，对本发明的许多更改和修改都是可能的，在某些情况下甚至是希望的，并且是本发明的一部分。因此，提供以下描述作为对本发明原理的说明而不构成对本发明的限制。

[0033] 本领域技术人员将理解，在不偏离本发明的精神和范围的情况下，可对本文所述的示例实施方式进行许多修改。因此，本发明的描述并非意在受限于所给出的示例，也不应理解为受限于所给出的示例，而应被赋予由所附权利要求及其等同体提供的全部保护范围。此外，可以利用本发明的一些特性而不相应地利用其他特性。因此，前面提供对示例性或示范性的实施方式的描述的目的在于说明本发明的原理而不是对其加以限制，可包括其修改形式和变体。

[0034] 图1是说明本发明的一些实施方式的流程图。参照图1，一些实施方式包括应用一

种或多种方法以生产相对较薄的玻璃板(大约2mm或更薄的级别),这些玻璃板具有某些特性,例如压缩应力(CS)、相对较大的压缩层深度(DOL)和/或适度的中心张力(CT)。该方法包括制备能够进行离子交换的玻璃板(步骤100)。接着可对该玻璃板进行离子交换处理(步骤102),然后,在一些实施方式中可对该玻璃板进行退火处理(步骤104),而在另一些实施方式中对其进行酸蚀刻处理(步骤105),或同时进行这两种处理。

[0035] 离子交换处理102可包括在一个或多个范围在大约400～500℃的第一温度下将玻璃板置于包含KNO_3、优选相对较纯的KNO_3的熔盐浴中并且/或者处理一段范围在大约1～24小时、例如但不限于大约8小时的第一时间段。应当指出的是,也可采用其他盐浴组分,并且考虑这些替代方案是在技术人员的技能水平之内的。因此,所披露的KNO_3不应当限制本文所附的权利要求的范围。这种示例性的离子交换处理可产生位于玻璃板表面的初始压缩应力(iCS)、进入玻璃板的压缩层的初始深度(iDOL)、以及位于玻璃板内部的初始中心张力(iCT)。

[0036] 通常,在示例性的离子交换处理之后,初始压缩应力(iCS)可能会超过预定(或所希望的)数值,例如等于或大于大约500MPa,通常可能达到600MPa或更高,在一些玻璃中,在一些处理条件下甚至可以达到1000MPa。或者,在示例性的离子交换处理之后,压缩层的初始深度(iDOL)可能会低于预定(或所希望的)数值,例如在一些玻璃中,在一些处理条件下等于或小于大约75μm甚至更低。或者,在示例性的离子交换处理之后,初始中心张力(iCT)可能会超过预定(或所希望的)数值,例如超过玻璃板的预定易碎限值,该预定易碎限值可等于或大于大约40MPa,或更具体而言,该预定易碎限值在一些玻璃中等于或大于大约48MPa。

[0037] 如果初始压缩应力(iCS)超过所希望的数值、压缩层的初始深度(iDOL)低于所希望的数值、并且/或者初始中心张力(iCT)超过所希望的数值,则会在使用各玻璃板的最终产品中产生不希望的特征。例如,若初始压缩应力(iCS)超过所希望的数值(例如达到1000MPa),则玻璃在某些情况下可能不会发生破裂。尽管这与直觉相背,但在一些情况下,玻璃板应当能够破裂,如在汽车玻璃应用中,玻璃在某个冲击负荷下必须破裂以免造成伤害。

[0038] 另外,若压缩层的初始深度(iDOL)低于所希望的数值,则在某些情况下,玻璃板可能在不希望的情况下意外破裂。典型的离子交换处理可得到不超过大约40～60μm的压缩层的初始深度(iDOL),这可能小于玻璃板使用过程中所形成的擦痕、凹陷等的深度。例如,已发现在使用玻璃板的环境中,由于暴露于摩擦材料如硅砂、飞屑等,装好的汽车窗用玻璃(使用经过离子交换的玻璃)可能形成深达大约75μm或更深的外部擦痕。该深度可超过压缩层的典型深度,可能导致玻璃在使用过程中意外破裂。

[0039] 最后,如果初始中心张力(iCT)超过所需数值,例如达到或超过为玻璃选定的易碎限值,则玻璃板在不利情况下可能意外破裂。例如,已发现4英寸×4英寸×0.7mm的康宁(Corning)大猩猩(Gorilla)®玻璃表现出以下性能特征:当在纯KNO_3中进行长时间的单步离子交换处理(475℃下8小时)后,该玻璃发生不希望的破裂(破裂时剧烈破损成大量小碎片)。尽管DOL达到了大约101μm,但产生了65MPa的相对较高的CT,其高于为目标玻璃板选定的易碎限值(48MPa)。

[0040] 在需要进行退火的非限制性的实施方式中,在对玻璃板进行离子交换后,可通过

将该玻璃板加热至一个或多个第二温度并保温第二时间段来对该玻璃板进行退火处理104。例如，退火处理104可在空气环境中进行、可在范围在大约400～500℃的第二温度下进行、以及可在范围在大约4～24小时的第二时间段进行，例如但不限于大约8小时。退火处理104可进而引起初始压缩应力(iCS)、压缩层的初始深度(iDOL)和初始中心张力(iCT)中的至少一个发生改变。

[0041] 例如，在退火处理104之后，初始压缩应力(iCS)可被降低至等于或低于预定值的最终压缩应力(fCS)。举例而言，初始压缩应力(iCS)可等于或大于大约500MPa，但最终压缩应力(fCS)可等于或小于大约400Mpa、350MPa或300MPa。应当指出的是最终压缩应力(fCS)的目标值会随玻璃厚度的变化而变化，因为在更厚的玻璃中，更低的fCS可能是理想的，而在更薄的玻璃中，可容许更高的fCS。

[0042] 另外，在退火处理104之后，压缩层的初始深度(iDOL)可增至等于或大于预定值的最终压缩层深度(fDOL)。举例而言，压缩层的初始深度(iDOL)可等于或小于约大75μm，而最终压缩层深度(fDOL)可等于或大于大约80μm或90μm，例如100μm或更大。

[0043] 或者，在退火处理104之后，初始中心张力(iCT)可降至等于或低于预定值的最终中心张力(fCT)。举例而言，初始中心张力(iCT)可等于或高于为玻璃板选定的易碎限值(例如在大约40～48MPa之间)，而最终中心张力(fCT)低于为玻璃板选定的该易碎限值。形成可进行离子交换的示例性的玻璃结构的其它例子在共同待审的于2012年9月26日提交的美国专利申请号13/626958和于2013年6月25日提交的美国专利申请号13/926461中有所描述，它们各自的全部内容通过引用纳入本文。

[0044] 如上文所述，可调整离子交换步骤和退火步骤的条件，以实现所需的玻璃表面压缩应力(CS)、压缩层深度(DOL)和中心张力(CT)。离子交换步骤可通过将玻璃板在熔盐浴中浸没预定时间来进行，其中，玻璃板中位于其表面处或表面附近的离子被交换成更大的金属离子，例如来自盐浴的金属离子。举例而言，熔盐浴可包括KNO_3，熔盐浴的温度可在大约400～500℃的范围内，预定时间可在大约1～24小时、优选在大约2～8小时的范围内。更大的离子结合入玻璃中，通过在近表面区域产生压缩应力而强化玻璃板。可在玻璃板中心区域内产生相应的拉伸应力，以平衡该压缩应力。

[0045] 进一步举例而言，玻璃板中的钠离子可被来自熔盐浴的钾离子取代，尽管其他具有更大原子半径的碱金属离子，例如铷或铯离子也可取代玻璃中更小的碱金属离子。根据一些实施方式，玻璃板中更小的碱金属离子可被Ag^+离子取代。类似地，其它碱金属盐，例如但不限于硫酸盐以及卤化物等可被用于离子交换处理。

[0046] 在低于玻璃网络会发生松弛的温度的温度用更大离子取代更小离子，会产生在玻璃板整个玻璃表面的离子分布，从而产生应力曲线。进来的离子的更大的体积在表面上产生压缩应力(CS)，并在玻璃的中心区域产生张力(中心张力或CT)。压缩应力通过以下近似关系与中心张力相关：

[0047] $$CS = CT\left(\frac{t-2DOL}{DOL}\right),$$

[0048] 其中，t表示玻璃板的总厚度，DOL表示交换深度，也称为压缩层深度。

[0049] 可使用任意数量的具体玻璃组合物来生产玻璃板。例如，适用于本文所述的实施方式的可进行离子交换的玻璃包括碱金属铝硅酸盐玻璃或者碱金属铝硼硅酸盐玻璃，尽管

也可考虑使用其它玻璃组合物。如本文所用，“可进行离子交换”是指位于玻璃表面处或表面附近的阳离子能够被尺寸更大或更小的同价态阳离子交换的玻璃。

[0050] 例如，合适的玻璃组合物包含SiO_2、B_2O_3和Na_2O，其中(SiO_2+B_2O_3)≥66摩尔%且Na_2O≥9摩尔%。在一种实施方式中，玻璃板包含至少4重量%的氧化铝或4重量%的氧化锆。在另一种实施方式中，玻璃板包含一种或多种碱土金属氧化物，且该碱土金属氧化物的含量至少为5重量%。在一些实施方式中，合适的玻璃组合物还包含K_2O、MgO和CaO中的至少一种。在一种具体的实施方式中，玻璃可包含61～75摩尔%的SiO_2、7～15摩尔%的Al_2O_3、0～12摩尔%的B_2O_3、9～21摩尔%的Na_2O、0～4摩尔%的K_2O、0～7摩尔%的MgO以及0～3摩尔%的CaO。

[0051] 适用于形成混合玻璃层压件的另一种示例性的玻璃组合物包含：60～70摩尔%的SiO_2、6～14摩尔%的Al_2O_3、0～15摩尔%的B_2O_3、0～15摩尔%的Li_2O、0～20摩尔%的Na_2O、0～10摩尔%的K_2O、0～8摩尔%的MgO、0～10摩尔%的CaO、0～5摩尔%的ZrO_2、0～1摩尔%的SnO_2、0～1摩尔%的CeO_2、小于50ppm的As_2O_3和小于50ppm的Sb_2O_3，其中，12摩尔%≤(Li_2O+Na_2O+K_2O)≤20摩尔%且0摩尔%≤(MgO+CaO)≤10摩尔%。

[0052] 另一种示例性的玻璃组合物包含：63.5～66.5摩尔%的SiO_2、8～12摩尔%的Al_2O_3、0～3摩尔%的B_2O_3、0～5摩尔%的Li_2O、8～18摩尔%的Na_2O、0～5摩尔%的K_2O、1～7摩尔%的MgO、0～2.5摩尔%的CaO、0～3摩尔%的ZrO_2、0.05～0.25摩尔%的SnO_2、0.05～0.5摩尔%的CeO_2、小于50ppm的As_2O_3和小于50ppm的Sb_2O_3，其中，14摩尔%≤(Li_2O+Na_2O+K_2O)≤18摩尔%且2摩尔%≤(MgO+CaO)≤7摩尔%。

[0053] 在另一种实施方式中，一种碱金属铝硅酸盐玻璃包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成：61～75摩尔%的SiO_2、7～15摩尔%的Al_2O_3、0～12摩尔%的B_2O_3、9～21摩尔%的Na_2O、0～4摩尔%的K_2O、0～7摩尔%的MgO以及0～3摩尔%的CaO。

[0054] 在一种具体的实施方式中，一种碱金属铝硅酸盐玻璃包含氧化铝、至少一种碱金属，以及在一些实施方式中大于50摩尔%的SiO_2，在其它实施方式中至少为58摩尔%的SiO_2，在其他实施方式中至少为60摩尔%的SiO_2，其中满足比例$\frac{Al_2O_3+B_2O_3}{\sum 改性剂}>1$，在所述比例中，组分以摩尔%计且改性剂是碱金属氧化物。在这些具体的实施方式中，该玻璃包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成：58～72摩尔%的SiO_2、9～17摩尔%的Al_2O_3、2～12摩尔%的B_2O_3、8～16摩尔%的Na_2O和0～4摩尔%的K_2O，其中满足比例$\frac{Al_2O_3+B_2O_3}{\sum 改性剂}>1$。

[0055] 在另一种实施方式中，一种碱金属铝硅酸盐玻璃基板包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成：60～70摩尔%的SiO_2、6～14摩尔%的Al_2O_3、0～15摩尔%的B_2O_3、0～15摩尔%的Li_2O、0～20摩尔%的Na_2O、0～10摩尔%的K_2O、0～8摩尔%的MgO、0～10摩尔%的CaO、0～5摩尔%的ZrO_2、0～1摩尔%的SnO_2、0～1摩尔%的CeO_2、小于50ppm的As_2O_3和小于50ppm的Sb_2O_3，其中12摩尔%≤Li_2O+Na_2O+K_2O≤20摩尔%且0摩尔%≤MgO+CaO≤10摩尔%。

[0056] 在另一种实施方式中，一种碱金属铝硅酸盐玻璃包含以下成分、主要由以下成分

组成或由以下成分组成:64～68摩尔%的SiO_2、12～16摩尔%的Na_2O、8～12摩尔%的Al_2O_3、0～3摩尔%的B_2O_3、2～5摩尔%的K_2O、4～6摩尔%的MgO和0～5摩尔%的CaO,其中:66摩尔%≤$SiO_2+B_2O_3+CaO$≤69摩尔%;$Na_2O+K_2O+B_2O_3+MgO+CaO+SrO$>10摩尔%;5摩尔%≤$MgO+CaO+SrO$≤8摩尔%;$(Na_2O+B_2O_3)$≤$Al_2O_3$≤2摩尔%;2摩尔%≤$Na_2O$≤$Al_2O_3$≤6摩尔%;且4摩尔%≤$(Na_2O+K_2O)$≤$Al_2O_3$≤10摩尔%。示例性的玻璃结构的其它组成在共同待审的于2012年9月26日提交的美国专利申请号13/626958和于2013年6月25日提交的美国专利申请号13/926461中有所描述,它们各自的全部内容通过引用纳入本文。

[0057] 本文所述的方法可适用于一系列应用。一种特别令人感兴趣的应用可以是但不限于汽车窗用玻璃应用,该方法能够用于生产可通过汽车冲击安全标准的玻璃。本领域的技术人员可以想到其他应用。

[0058] 图2是本发明的一些实施方式的横截面图。图3是本发明的另一些实施方式的透视图。参考图2和图3,一种示例性的实施方式可包括两层经过化学强化的玻璃,例如大猩猩®玻璃,所述玻璃如上文所述经过热处理、离子交换。示例性的实施方式可具有大约700MPa的表面压缩或压缩应力和大于大约40微米的DOL。在优选的实施方式中,层压件10可包含玻璃外层12,所述玻璃外层12具有小于或等于大约1.0mm的厚度,大约500Mpa～大约950MPa的残留表面的CS水平,大于35微米的DOL。在一种实施方式中,中间层14可具有大约0.8mm的厚度。示例性的中间层14可包括但不限于聚乙烯醇缩丁醛或其他合适的聚合物材料。在另一些实施方式中,可对外层12和/或内层16的任何表面进行酸蚀刻,以提高对于外部冲击事件的耐受能力。例如,在一种实施方式中,外层12的第一表面13经过酸蚀刻并且/或者内层的另一个表面17经过酸蚀刻。在另一种实施方式中,外层的第一表面15经过酸蚀刻并且/或者内层的另一表面19经过酸蚀刻。对这些表面的酸蚀刻可降低外层12和/或内层16玻璃板各自表面中缺陷的数量、尺寸和严重程度(未在图中示出)。表面缺陷在玻璃板中表现为破裂位点。降低这些表面中缺陷的数量、尺寸和严重程度可排除这些表面中潜在的破裂起始位点以及使其尺寸最小化,从而对各玻璃板的表面进行强化。

[0059] 酸蚀刻表面处理的使用可包括使玻璃板的一个表面接触酸性玻璃蚀刻介质,这种方法可以是通用的,其能够方便地根据大多数玻璃进行调整并且方便地施用于平板和复杂防护玻璃板的几何构型。另外,已发现示例性的酸蚀刻能够有效地降低强度易变性,甚至在具有低入射率的表面缺陷的玻璃中也是如此,包括通常认为在制造或后续制造处理过程中基本上不存在引入的表面缺陷的向上拉制或向下拉制(即熔合拉制)的玻璃板。一种示例性的酸处理步骤可对玻璃表面进行化学抛光,这会改变表面缺陷的尺寸、几何构型,并且/或者降低表面缺陷的尺寸和数量,但是对经过处理的表面的大体形貌产生最小的影响。通常,可使用酸蚀刻处理来去除不超过大约4μm的表面玻璃,或者在一些实施方式中,去除不超过2μm的表面玻璃或不超过1μm的表面玻璃。可有利地在层压之前进行酸蚀刻处理以保护各表面不产生任何新的缺陷。

[0060] 应当避免从经过化学钢化的玻璃板上酸去除超过预定厚度的表面玻璃,以确保该层所提供的表面压缩层的厚度和表面压缩应力的水平不被降低至令人无法接受的程度,因为这对于各玻璃板耐受冲击和挠曲损伤而言是不利的。另外,对玻璃表面的过度蚀刻使玻璃中的表面雾度水平增加至令人反感的水平。对于窗户、汽车窗用玻璃和消费电子品显示应用而言,通常在用于显示器的玻璃盖板中不允许能被视觉观察到的表面雾度或只允许存

在很少的能被视觉观察到的表面雾度。

[0061] 可使用各种蚀刻剂的化学试剂、浓度和处理时间以在本发明的实施方式中实现所需水平的表面处理和强化。可用于进行酸处理步骤的示例性的化学试剂包括含有至少一种活性玻璃蚀刻化合物的含氟的水性处理介质，所述活性玻璃蚀刻化合物包括但不限于HF；HCl、HNO_3和H_2SO_4中的一种或多种与HF的组合；氟化氢铵；氟化氢钠和其它合适的化合物。例如，由5体积％的HF(48％)和5体积％的H_2SO_4(98％)在水中组成的水性酸溶液可利用短至一分钟的处理时间来改善厚度为大约0.5mm～大约1.5mm的经过离子交换强化的碱金属铝硅酸盐玻璃板的落球性能。应当注意的是在酸蚀刻之前或之后都不进行离子交换强化或热钢化的示例性的玻璃层会需要不同的蚀刻介质组合以实现落球测试结果的大幅改善。

[0062] 如果严格控制溶液中HF和溶解的玻璃组分的浓度，则有助于保持对在含HF的溶液中通过蚀刻而去除的玻璃层的厚度进行充分控制。虽然周期性更换整个蚀刻浴来恢复可接受的蚀刻速率对此目的是有效的，但更换蚀刻浴可能是昂贵的，且有效处理和处置废蚀刻液的成本可能很高。用于对玻璃层进行蚀刻的示例性方法在共同待审的于2013年5月31日提交的国际申请号PCT/US13/43561中有所描述，其全部内容通过引用纳入本文。

[0063] 令人满意的经过强化的玻璃板或层在表面蚀刻之后可保持DOL至少为30μm或者甚至40μm的压缩表面层，该表面层提供的峰值压缩应力水平至少为500MPa，或者甚至650MPa。为了提供具有这些性质组合的碱金属铝硅酸盐薄玻璃板，可能需要进行限制时间的板表面蚀刻处理。具体而言，可进行一段时间的使蚀刻介质接触玻璃板表面的步骤，所述时间不超过有效去除2μm表面玻璃所需的时间，或在一些实施方式中不超过有效去除1μm表面玻璃所需的时间。当然，在任何具体情况中，限制玻璃去除量所需的实际蚀刻时间可能取决于蚀刻介质的组成和温度，以及溶液和所处理的玻璃的组成；但是，根据常规实验能够确定从所选玻璃板的表面有效去除不超过大约1μm或大约2μm玻璃所需的处理。

[0064] 一种用于确保足够的玻璃板强度和表面压缩层深度的替代性的方法可包括随着蚀刻的进行过程跟踪表面压缩应力水平的减小情况。然后可以控制蚀刻时间以限制由蚀刻处理而必然造成的表面压缩应力的降低。因此，在一些实施方式中，使经过强化的碱金属铝硅酸盐玻璃板的表面与蚀刻介质接触的步骤的进行时间可以是不超过有效地使玻璃板表面中的压缩应力水平降低3％所需的时间或另一个可以接受的量。同样，适用于使玻璃去除达到预定量的时间段可取决于蚀刻介质的组成和温度以及玻璃板的组成，但是也可以由常规实验简易地决定。关于玻璃表面的酸或蚀刻处理的其它细节在共同待审的于2011年1月7日提交的美国专利申请号12/986424中有所提及，其全部内容通过引用纳入本文。

[0065] 其它蚀刻处理可实际上局部化。例如，可将表面装饰或掩模置于玻璃板或制品的一部分(或多个部分)之上。接着，可对该玻璃板进行蚀刻以提高暴露于蚀刻之下的区域的表面压缩应力，而位于表面装饰或掩模之下的部分的原始表面压缩应力(例如原始的经过离子交换的玻璃的表面压缩应力)可以保持不变。当然，可基于玻璃表面处所需的压缩应力、所述的压缩层的深度以及所需的中心张力来对各个处理步骤的条件进行调节。

[0066] 在本发明的另一种实施方式中，至少一层高强度薄玻璃可用于构造示例性的层压结构。在这种实施方式中，经过化学强化的玻璃，例如大猩猩®玻璃可用于示例性的层压件10的外层12和/或内层16。在另一种实施方式中，内层16或外层12可以是常规的钠钙玻璃、退火玻璃等。外层12和/或内层16的示例性的厚度可以在0.55mm至1.5mm至2.0mm或更大的

厚度范围内。另外，层压结构10中外层12和内层16的厚度可以不相同。示例性的玻璃层可通过熔合拉制法制造，如美国专利号7666511、4483700和5674790号所述，它们的全部内容通过引用纳入本文，然后对这种拉制玻璃进行化学强化。因此，示例性的玻璃层12、16可具有深的CS的DOL，并可表现出高的挠曲强度、耐刮擦性和抗冲击性。示例性的实施方式还可包括经过酸蚀刻或火焰处理的表面，以增加抗冲击性，并且如上所述，通过降低这些表面上缺陷的大小和严重程度来提高这些表面的强度。因此，当示例性的层压结构10受到外部物体，例如石头、冰雹、外部路面危险物体或潜在的汽车小偷所用的钝器的冲击时，结构10的合适的表面15、19可处于拉伸状态。为了降低冲击物体穿透进入汽车内的发生概率，需要通过合适的蚀刻机制将这些表面15、16制造得尽可能坚固。若在即将层压之前进行蚀刻，则蚀刻或火焰处理的强化益处可保持在结合到中间层的表面上。

[0067] 图4是韦布尔图，其总结了当在层压结构的外部表面上发生冲击时，三种层压结构的落球破碎高度数据。参考图4，测试的玻璃类型包括A型(一种市售可得的由两块经过热处理的2.0mm厚钠钙玻璃形成的汽车挡风玻璃层压件)、B型(一种由两块1mm厚的康宁大猩猩®玻璃形成的层压件)和C型(一种由两块0.7mm厚且经过酸蚀刻的康宁大猩猩®玻璃形成的层压件)。数据通过以下方式获得：使用ANSIZ26和ECE R43中规定的标准的0.51b钢球落球测试设定和程序来进行测试，但该测试与标准测试的不同之处在于其从更低的高度开始测试并每次递增一英尺直到各层压结构破裂。如图所示，数据确认相比于B型康宁大猩猩®玻璃层压结构和C型经过酸蚀刻的康宁大猩猩®玻璃层压结构，A型钠钙玻璃层压结构具有低得多的落球破裂高度。如图4所示，B型康宁大猩猩®玻璃层压结构具有比A型钠钙玻璃层压结构(如图所示20％处的高度为大约3.8英尺)高得多的落球破裂高度抗冲击性(如图所示20％处的高度为大约12.3英尺)。如图所示，进一步经过酸蚀刻处理的C型经过酸蚀刻的康宁大猩猩®玻璃层压结构在20％处的落球破裂高度为大约15.3英尺。如图所示，两种康宁大猩猩®玻璃层压结构都展现出优异的抗外部冲击性。

[0068] 然而，与对车辆乘客造成冲击伤害的损伤程度相关的考量要求汽车窗用玻璃产品相对更容易破裂。例如，第二次修订的ECE R43要求中，当层压件受到内部物体(碰撞过程中乘客的头部)的冲击时，层压件应当破裂，以耗散碰撞事件中的能量，尽可能减小乘客受伤的风险。这个要求通常禁止直接使用高强度玻璃作为层压结构的两个层。因此，在本发明的其它实施方式中，可在一种示例性的层压结构的一个或多个表面上全面地或局部地提供涂覆的透明层，其目的在于使玻璃层和/或层压件产生受控制的且可接收的破裂强度水平。例如，在一些实施方式中，可在内层16的表面17(例如毗邻中间层14的表面)上提供涂覆的透明层。因此，在内部冲击事件中，玻璃结构10的经过酸蚀刻的表面15、19会处于拉伸状态，且涂覆的透明层(例如内层16的表面17上的多孔涂层)的存在会引发该结构的破裂从而确保结构10在受到例如乘客头部冲击的来自内部的冲击时能够做出适当的反应。可利用例如低温溶胶-凝胶法在表面17上提供示例性的弱化涂层。由于典型的应用需要良好的光学性质，因此示例性的涂层可具有雾度读数低于10％的透明度、可见光波长的光学透射率大于20％、50％或80％，并且可选地具有低双折射，这允许对于佩戴偏光眼镜的用户或在某些透明显示结构中，视野不会失真。图5A～5B分别是一种大猩猩®薄玻璃层压结构的示例性的

涂覆表面17的25倍和50倍显微图像。图5C是一种大猩猩®薄玻璃层压结构的示例性的涂覆表面17的原子力显微镜(AFM)图像。参考图5A～5C,可以观察到示例性的溶胶-凝胶或其它合适的多孔涂层可提供读数小于大约3～5nm的(均方根)粗糙度。如图所示,溶胶-凝胶涂层的雾度为9%且包括相对粗糙而多孔的表面。示例性的涂层还可以具有大约0.1μm～大约50μm的厚度。

[0069] 因此,本发明的一种实施方式提供具有第一玻璃层、第二玻璃层以及至少一个介于第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层的层压结构。第一玻璃层可包含经过化学强化的薄玻璃,所述经过化学强化的薄玻璃具有大约500MPa～大约950MPa的表面压缩应力和大于大约35μm的CS层深度(DOL)。在另一种实施方式中,第二玻璃层可包含经过化学强化的薄玻璃,所述经过化学强化的薄玻璃具有大约500MPa～大约950MPa的表面压缩应力和大于大约35μm的CS层深度(DOL)。第一和/或第二玻璃层的优选表面压缩应力可为大约700MPa。在一些实施方式中,第一和/或第二玻璃层的厚度可以是不超过1.5mm的厚度、不超过1.0mm的厚度、不超过0.7mm的厚度、不超过0.5mm的厚度、大约0.5mm～大约1.0mm范围内的厚度、大约0.5mm～大约0.7mm范围内的厚度。当然,第一和第二玻璃层的厚度和/或组成可以互不相同。另外,第一玻璃层与中间层相背的表面可经过酸蚀刻,第二玻璃层毗邻中间层的表面可经过酸蚀刻。在另一种实施方式中,第一玻璃层与中间层接触的表面可经过酸蚀刻,第二玻璃层与中间层相背的表面可经过酸蚀刻。在优选的实施方式中,第一玻璃层与中间层接触的表面可经过酸蚀刻,第二玻璃层与中间层相背的表面可经过酸蚀刻,且第二玻璃层毗邻中间层的表面可以是多孔的或者包含多孔涂层、弱化涂层、溶胶-凝胶涂层、气相沉积涂层、UV或IR阻挡涂层、具有比第二玻璃层更低的破裂应变的涂层、具有比聚合物中间层更低的断裂韧性的涂层、弹性模量大于大约20GPa的涂层、厚度超过大约10纳米的涂层、具有本征拉伸膜应力的涂层或其它合适的透明涂层。示例性的聚合物中间层包括以下材料,例如但不限于聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚碳酸酯、隔音PVB、乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、热塑性聚氨酯(TPU)、离子交联聚合物、热塑性材料及它们的组合。

[0070] 继续参考图3,该图显示了另一种示例性的层压结构10的实施方式,该层压结构具有厚度小于或等于1.0mm、残留表面CS水平为大约500MPa～大约950MPa、DOL大于35微米的玻璃外层12;聚合物中间层14;以及同样是厚度小于或等于1.0mm、残留表面CS水平为大约500Mpa～大约950MPa、DOL大于35微米的玻璃内层16。如图所示,层压结构10可以是平坦的,或者通过将成形的玻璃弯曲成车辆所使用的挡风玻璃或其他玻璃结构而成形为三维形状,且如上所述,层压结构10可包括任意数量的经过酸蚀刻或弱化的表面。

[0071] 图6是说明本发明的另一些实施方式的流程图。参考图6,提供了一种用于制造一种示例性的层压玻璃结构的方法。在步骤602中,可按照如上所述的方式通过熔合拉制来形成一种或多种玻璃板,其使得玻璃板具有基本上完好的表面。在步骤604中,可将玻璃板切割成预定尺寸并且/或者成形为复杂的三维形状。在步骤606中,可通过例如合适的化学强化处理(离子交换)或其它强化处理对成形的玻璃进行强化。在步骤608中,如果需要,可按照如上所述的方式通过酸蚀刻或火焰处理来对经过化学强化的玻璃进行进一步强化。或者,如果要弱化强化玻璃的表面,则在步骤610中,可用一种示例性的透明涂层对该表面进行涂覆,所述示例性的透明涂层例如但不限于多孔溶胶-凝胶涂层。该涂覆步骤可以是低温溶胶-凝胶法以确保在步骤606中原本形成的CS和DOL的水平不会无谓地降低。在一些实施

方式中，溶胶-凝胶法的示例性的温度可以低于大约400℃，但不限于此。在另一种可选的实施方式中，溶胶-凝胶法的示例性的温度可低于或等于大约350℃。在所述实施方式中，将酸蚀刻描述为在涂覆多孔层或涂层之前进行；但是，所附权利要求不应受此所限，因为酸蚀刻可在低温溶胶-凝胶涂覆法之前或之后进行。

[0072] 图7是韦布尔图，其总结了当在层压结构的外部表面上发生冲击时，三种示例性的层压结构的落球破碎高度数据。参考图7，测试的层压结构包括处于拉伸状态下的示例性的层压结构10(A型)的玻璃层16(康宁大猩猩®玻璃)的涂覆表面17、处于压缩状态下的示例性的层压结构10(B型)的玻璃层16(康宁大猩猩®玻璃)的涂覆表面17、以及作为比较的非涂覆表面(C型)。该数据是通过使用ANSIZ26和ECE R43中规定的标准的0.51b钢球落球测试设定和程序来获得的。A型和B型样品由1mm康宁大猩猩®玻璃制得并使用低温溶胶-凝胶法(在350℃下烘烤)进行涂覆。如图7所示，处于拉伸状态下的涂覆表面(A型)中，20％韦布尔值处的破裂高度为大约19cm，其明显低于处于压缩状态下的涂覆表面(B型)或非涂覆的康宁大猩猩®玻璃层(C型)中20％韦布尔值处的破裂高度。然而，应当注意的是，处于压缩状态下的涂覆表面(B型)中20％韦布尔值处的破裂高度与非涂覆的康宁大猩猩®玻璃层(C型)相似，这意味着一种示例性的玻璃板的非涂覆表面并未受到低温溶胶-凝胶法的显著影响。基于该数据可以得出以下结论：本发明的一些实施方式提供了对于外部冲击具有优异耐受性且重量轻的示例性的层压结构，且还提供了对于内部冲击具有受控制的或如人所愿的冲击特点以满足人头模型标准。

[0073] 继续参考图2和图3，在另一种可选的实施方式中，内玻璃层16可以是强化玻璃，且可以被冷成形为弯曲的玻璃外层12。在一种示例性的冷成形方法中，可将经过化学强化的玻璃16的薄的平坦的板层压至相对更厚(例如大约2.0mm或更厚)的弯曲的玻璃外层12。这种经过冷成形的层压的结果是毗邻中间层14的内层的表面17的压缩水平会有所降低，从而表现为当受到内部物体的冲击时，其更容易破裂。另外，这种冷成形层压法会在内玻璃层16的内表面19上导致高压缩应力水平，使得该表面对于由磨损导致的破裂具有更高的耐受能力，且可在外玻璃层12的外表面13上增加更多的压缩应力，也使得该表面对于有磨损导致的破裂具有更高的耐受能力。在一些非限制性的实施方式中，示例性的冷成形法可在中间层材料的软化温度(例如大约100℃～大约120℃)或稍微高于此温度下进行，即在低于各玻璃板的软化温度的温度下进行。可在高压釜或其它合适的设备中使用真空袋或环来进行这种方法。图8A～8B是根据本发明的一些实施方式的示例性的内玻璃层的横截面应力曲线。从图8A中可以观察到，经过化学强化的内玻璃层16的应力曲线在其表面17、19上的压缩应力基本上是对称的，且层16的内部处于拉伸状态。参考图8B，可以观察到根据一种示例性的经过冷成形的实施方式，经过化学强化的内玻璃层16的应力曲线在压缩应力上产生了位移，也就是说毗邻中间层14的内层的表面17的压缩应力相比于内玻璃层16的相背面19有所降低。这种应力上的差异可使用以下关系式来解释：

[0074] $\sigma = Ey/\rho$，

[0075] 其中，E表示梁板材料的弹性模量，y表示从重心轴至目标点(玻璃表面)的垂直距离，而ρ表示玻璃板几何中心的曲率半径。因此，内玻璃层16通过冷成形而产生的弯曲可引发机械拉伸应力或使毗邻中间层14的内层的表面17上的压缩应力相对于内玻璃层16的相

背面19有所降低。

[0076] 因此，本发明的另一种实施方式提供具有第一玻璃层、第二玻璃层以及至少一个介于第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层的层压结构。第一玻璃层可包含相对较厚的经过退火的玻璃材料或其它合适的玻璃材料，其厚度为例如大约2mm或更厚、大约2.5mm或更厚、或在大约1.5mm～大约7.0mm的厚度范围内等。优选将第一玻璃层热成形至所需的曲率。第二玻璃层可包含经过化学强化的薄玻璃，所述经过化学强化的薄玻璃具有大约500MPa～大约950MPa的表面压缩应力和大于大约35μm的CS层深度(DOL)。第二玻璃层的优选表面压缩应力可为大约700MPa。可优选将第二玻璃层层压或冷成形至第一玻璃层以使第二玻璃层符合第一玻璃层的形状或曲率。该冷成形从而可在第二玻璃层中实现所需的应力分布，进而使示例性的层压结构具有优异的机械性质。在一些实施方式中，第二玻璃层的厚度可以是不超过2.5mm的厚度、不超过1.5mm的厚度、不超过1.0mm的厚度、不超过0.7mm的厚度、不超过0.5mm的厚度、大约0.5mm～大约1.0mm范围内的厚度、大约0.5mm～大约0.7mm范围内的厚度。示例性的聚合物中间层包括以下材料，例如但不限于聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚碳酸酯、隔音PVB、乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、热塑性聚氨酯(TPU)、离子交联聚合物、热塑性材料及它们的组合。

[0077] 在一种实施方式中，提供了具有第一玻璃层、第二玻璃层以及至少一个介于第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层的层压结构。第一玻璃层可包含具有第一和第二表面的强化玻璃，第二表面毗邻所述中间层且经过化学抛光，第二玻璃层可包含具有第三和第四表面的强化玻璃，第四表面与中间层相背且经过化学抛光，第三表面毗邻中间层且具有在其上形成的基本透明的涂层。第一和/或第二层的强化玻璃可以是经过化学强化的玻璃或经过热强化的玻璃。在一些实施方式中，其部分或全部表面的表面压缩应力为大约500MPa～大约950MPa，压缩应力层深度为大约30μm～大约50μm。在一种实施方式中，第二和第四表面的表面压缩应力大于第一和第三表面，且其压缩应力层深度浅于第一和第三表面。第一和第二玻璃层的示例性的厚度可以是但不限于不超过1.5mm的厚度、不超过1.0mm的厚度、不超过0.7mm的厚度、不超过0.5mm的厚度、大约0.5mm～大约1.0mm范围内的厚度、大约0.5mm～大约0.7mm范围内的厚度。当然，第一和第二玻璃层的厚度和/或组成可以不同。示例性的聚合物中间层可包括以下材料，例如但不限于聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚碳酸酯、隔音PVB、乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、热塑性聚氨酯(TPU)、离子交联聚合物、热塑性材料及它们的组合。中间层的一种示例性而非限制性的厚度可为大约0.8mm。一种示例性而非限制性的基本透明的涂层可为溶胶-凝胶涂层。在一些实施方式中，经过化学抛光的第一和第三表面可经过酸蚀刻。

[0078] 一种用于降低玻璃层压结构的一个或多个表面(例如任意朝外的表面17、13)上的压缩应力的相关方法包括：以使基本透明的涂层能够降低设置有透明涂层的两个表面上的玻璃表面压缩应力的方式使基本透明的涂层与玻璃层压件结合。例如，基本透明的涂层可包含在进行离子交换前就涂覆或设置于一个或多个玻璃表面上的多孔溶胶-凝胶涂层。可对该涂层的孔隙率进行调整以允许以使离子向玻璃内的扩散部分地受到多孔溶胶-凝胶涂层的限制的方式通过涂层进行离子交换。可进行设计以使其在进行离子交换后在玻璃的涂覆表面相对于玻璃的非涂覆面具有更低的压缩应力和/或更低的DOL。对溶胶-凝胶涂层的孔隙率和扩散性质进行调整的能力使得该性能具有宽的可调节范围。玻璃的两个面之间的

压缩应力的显著不平衡会导致玻璃的部分拱起，同样可进行设计以使其与通过后续对第二玻璃板的冷成形层压相当，例如通过在冷成形和层压之后进行比最终层压件所需的拱起或弯曲量略小的由离子交换引发的拱起。在该特定的实施方式中，在离子交换前使用透明涂层，可优选地使处理透明涂层或使透明涂层固化的温度高于其它实施方式中的温度，例如高达500℃或600℃。

[0079] 本发明的一些实施方式提供了一种提供层压结构的方法。该方法包括提供第一玻璃层和第二玻璃层，对第一和第二玻璃层中的一种或两种进行强化并以使至少一个聚合物中间层介于第一和第二玻璃层之间的方式对第一和第二玻璃层进行层压。该方法还包括对第一玻璃层的第二表面进行化学抛光(酸蚀刻)，第二表面毗邻中间层；对第二玻璃层的第四表面进行化学抛光，第四表面与中间层相背；以及在第二玻璃层的第三表面上形成基本透明的涂层，第三表面毗邻中间层。在另一些实施方式中，对第一和第二玻璃层中的一个或两个进行强化的步骤还包括对第一和第二玻璃层这二者进行化学强化或热强化。在其它实施方式中，对第二表面进行化学抛光的步骤还包括对第二表面进行酸蚀刻以去除不超过大约4μm的第一玻璃层、不超过2μm的第一玻璃层或不超过1μm的第一玻璃层。在另一些实施方式中，对第四表面进行化学抛光的步骤还包括对第四表面进行酸蚀刻以去除不超过大约4μm的第二玻璃层、不超过2μm的第二玻璃层或不超过1μm的第二玻璃层。在另一种可选的实施方式中，对第二表面进行化学抛光的步骤和对第四表面进行化学抛光的步骤在层压步骤前进行。在一些实施方式中，对第二表面进行化学抛光的步骤和对第四表面进行化学抛光的步骤都还包括分别对第二和第四表面进行蚀刻，从而提供表面压缩应力，所述表面压缩应力为大约500MPa～大约950MPa且各表面的压缩应力层的深度为大约30μm～大约50μm。在一种优选的实施方式中，形成基本透明的涂层的步骤还包括使用溶胶-凝胶法在低于大约400℃或低于或等于大约350℃的温度下对第三表面进行涂覆。

[0080] 本发明的其它实施方式提供了具有弯曲的第一玻璃层、基本呈平面的第二玻璃层以及至少一个介于第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层的层压结构。第一玻璃层可包含退火玻璃，第二玻璃层可包含具有毗邻中间层的第一表面和与中间层相背的第二表面的强化玻璃，第二玻璃层冷成形为第一玻璃层的曲率以使第一和第二表面的表面压缩应力之间存在差异。在一些实施方式中，第二玻璃层的强化玻璃是经过化学强化的玻璃或经过热强化的玻璃。在其它实施方式中，第一表面上的表面压缩应力小于第二表面上的表面压缩应力。第二玻璃层的示例性的厚度可以是但不限于不超过1.5mm的厚度、不超过1.0mm的厚度、不超过0.7mm的厚度、不超过0.5mm的厚度、大约0.5mm～大约1.0mm范围内的厚度、大约0.5mm～大约0.7mm范围内的厚度。示例性的聚合物中间层包括以下材料，例如但不限于聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚碳酸酯、隔音PVB、乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、热塑性聚氨酯(TPU)、离子交联聚合物、热塑性材料及它们的组合。中间层的一种示例性而非限制性的厚度可为大约0.8mm。第一玻璃层的示例性的厚度可以是但不限于大约2mm或更厚的厚度、大约2.5mm或更厚的厚度、大约1.5mm～大约7.0mm范围内的厚度。在一些实施方式中，第一和第二玻璃层的厚度可以相同或不同。

[0081] 另一些实施方式提供了一种对玻璃结构进行冷成形的方法，该方法包括以下步骤：提供弯曲的第一玻璃层、基本呈平面的第二玻璃层以及至少一个介于第一和第二玻璃层之间的聚合物中间层，在低于第一和第二玻璃层的软化温度的温度下，将第一玻璃层、第

二玻璃层和聚合物中间层层压在一起。第一玻璃层可包含退火玻璃，第二玻璃层可包含具有毗邻中间层的第一表面和与中间层相背的第二表面的强化玻璃，可使第二玻璃层根据层压具有与第一玻璃层的曲率基本上相似的曲率以使第一和第二表面上的表面压缩应力之间存在差异。在一些实施方式中，第一表面上的表面压缩应力小于第二表面上的表面压缩应力。在其它实施方式中，第一和第二玻璃层的厚度不同。

[0082] 本发明的实施方式从而可提供这样一种重量轻的层压结构，其相比于常规层压结构对于外部冲击具有更优异的耐受性能，同时当受到来自车辆内部的冲击时具有所需控制的特点。一些如上所述在玻璃层中产生弱化的表面或在层压结构的玻璃层中产生压缩应力差异的实施方式不但具有成本效益，而且不会引起经过化学强化的玻璃的CS和DOL的任何显著的变化，且在需要时能够实现对触发玻璃破裂的高度一致性。

[0083] 虽然本文可能包括许多规格，但这些不构成本发明的范围的限制，只是描述可能对于特定实施方式而言具体的特征。前文已经在单独的实施方式中描述的某些特征也可在单个实施方式中组合起来实施。相反，在单一实施方式的内容中描述的各种特征也可以在多个实施方式中独立地或者以任何适当次级组合的形式实现。而且，虽然上述特征被描述成以某些组合的形式起作用，甚至最初也是这样声明的，但所声明的组合中的一个或多个特征在一些情况下可以从该组合中去除，所声明的组合可以针对次级组合或者次级组合的变化。

[0084] 类似地，虽然在附图或图片中按照特定顺序描述操作，但不应理解成这些操作需要按图示的特定顺序或按次序进行，或者进行所有图示的操作，以获得所需的结果。在某些情况下，多任务处理和平行加工可能是优选的。

[0085] 如图1～8中例示的各种构型和实施方式所显示的那样，对薄玻璃层压结构的各种构型和实施方式进行了描述。

[0086] 虽然已经描述了本发明的优选的实施方式，但是应理解所述实施方式只是示例性的，且发明的范围仅由被赋予了全部等同形式的所附权利要求来限定，对本领域技术人员显而易见的是，可以进行许多变化和修改。

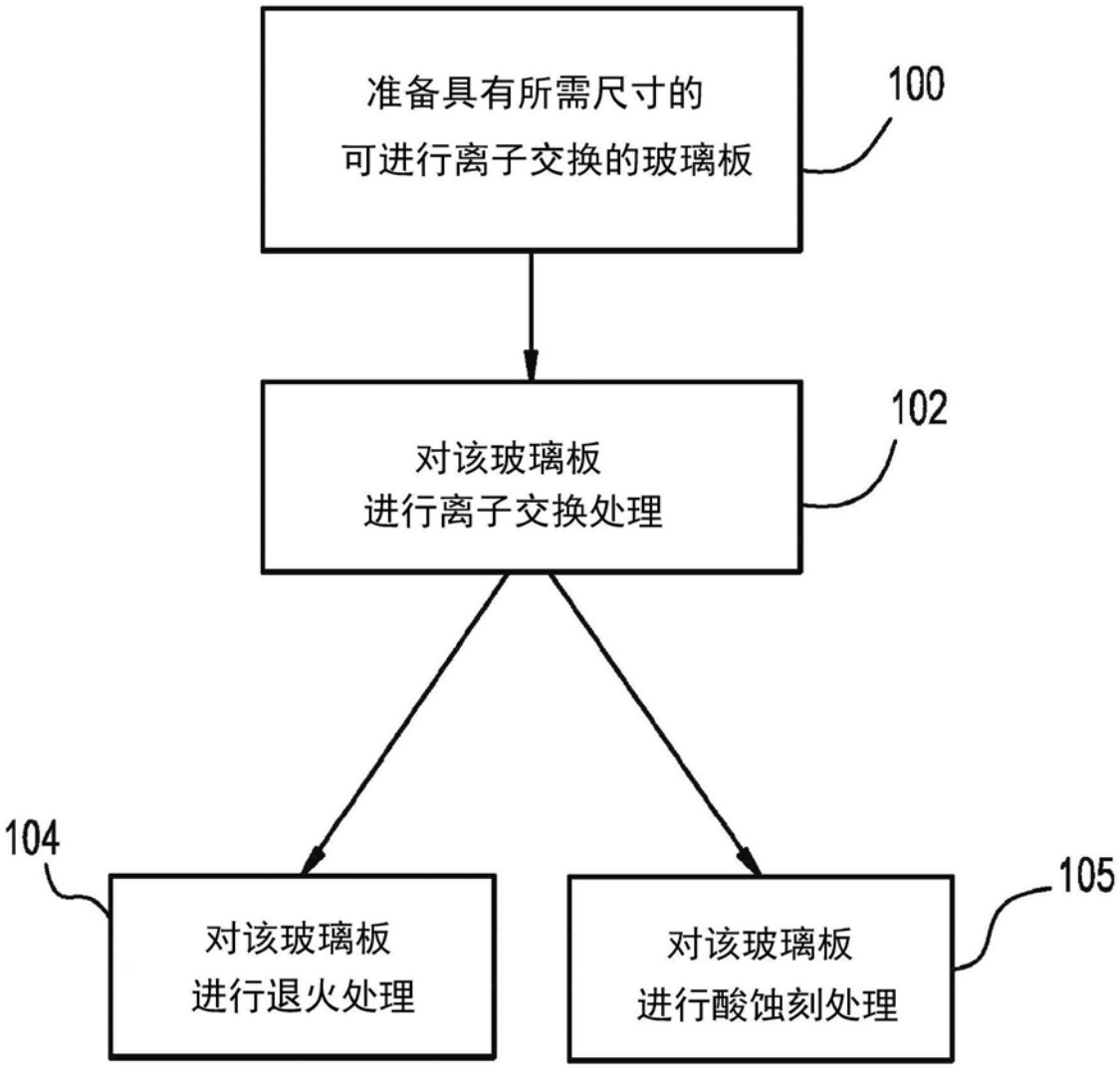

准备具有所需尺寸的
可进行离子交换的玻璃板
100
对该玻璃板
进行离子交换处理
102
104
对该玻璃板
进行退火处理
对该玻璃板
进行酸蚀刻处理
105

图1

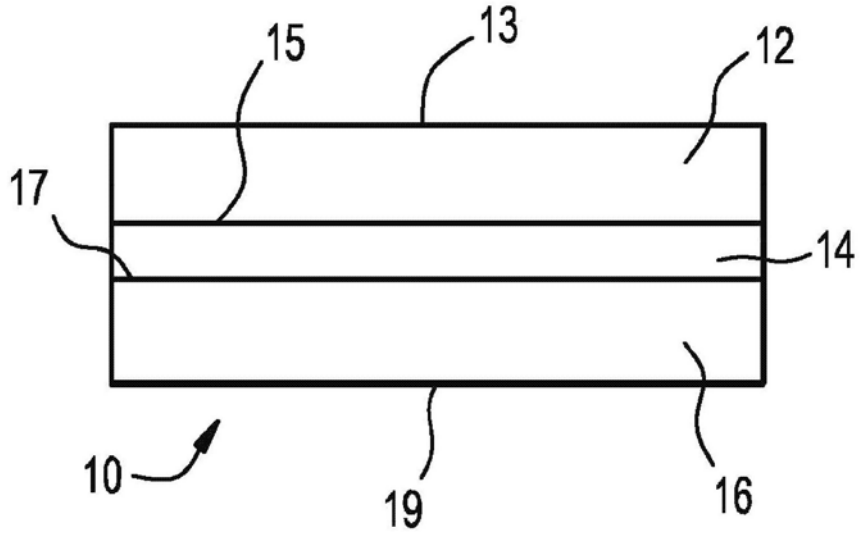


图2

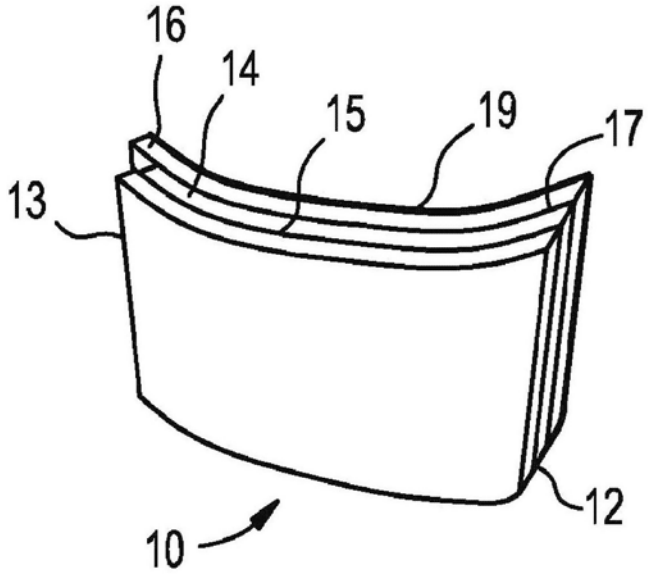
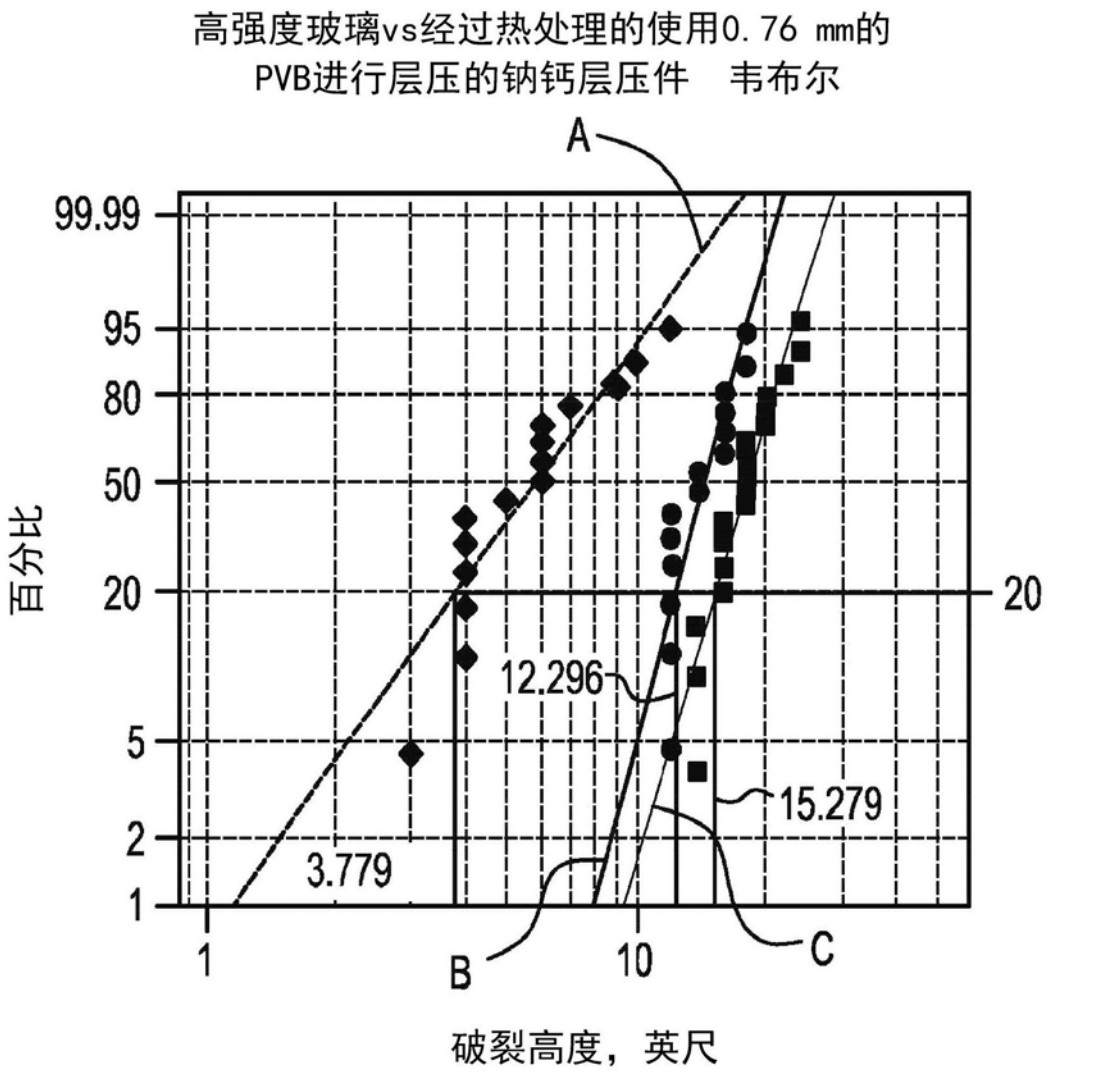


图3



形状	尺度	N	AD	P
6.925	15.27	14	0.999	<0.010
6.256	19.42	18	0.649	0.082
2.567	6.778	15	0.727	0.048

图4

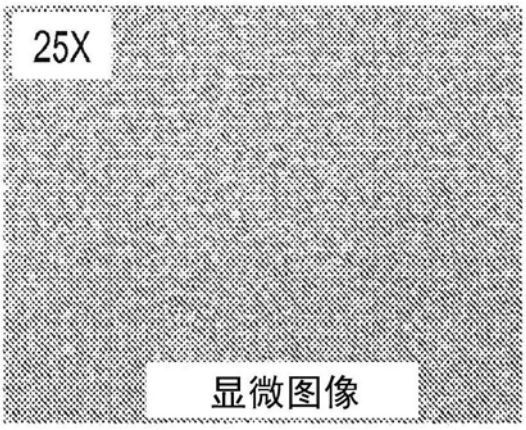


图5A

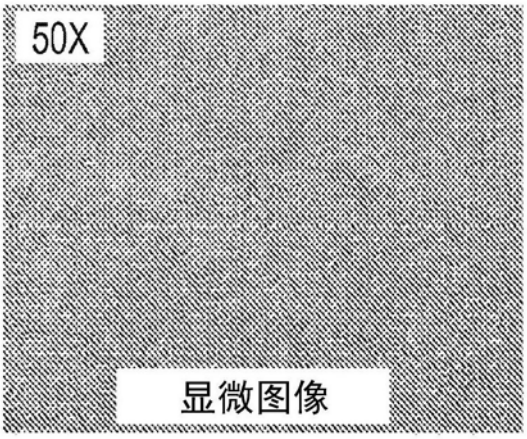


图5B

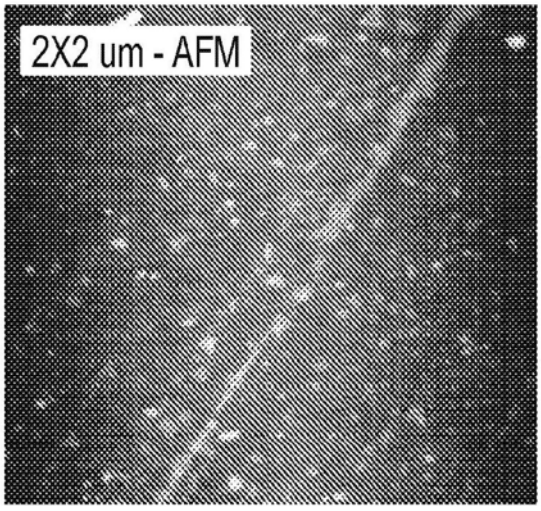


图5C

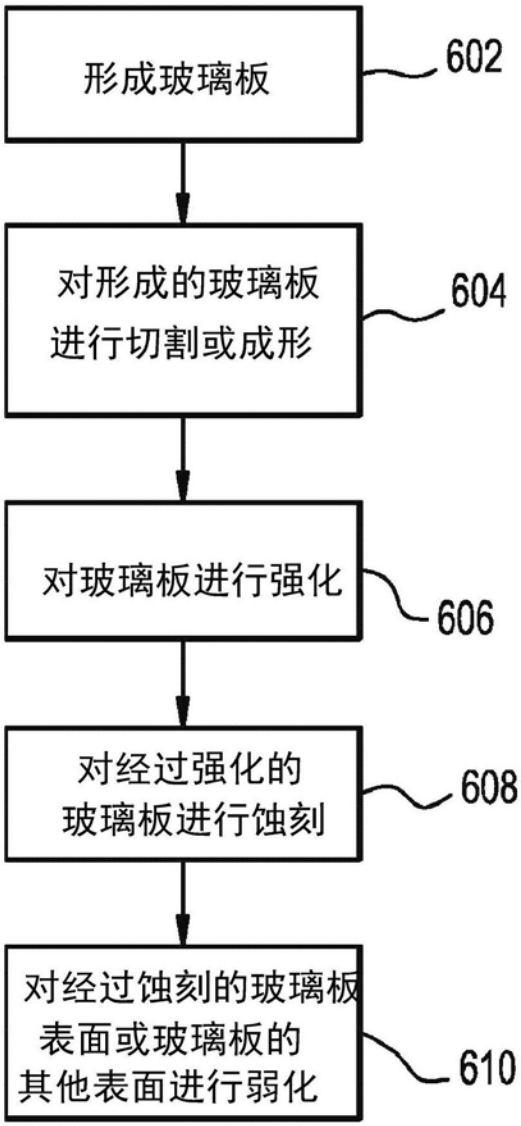
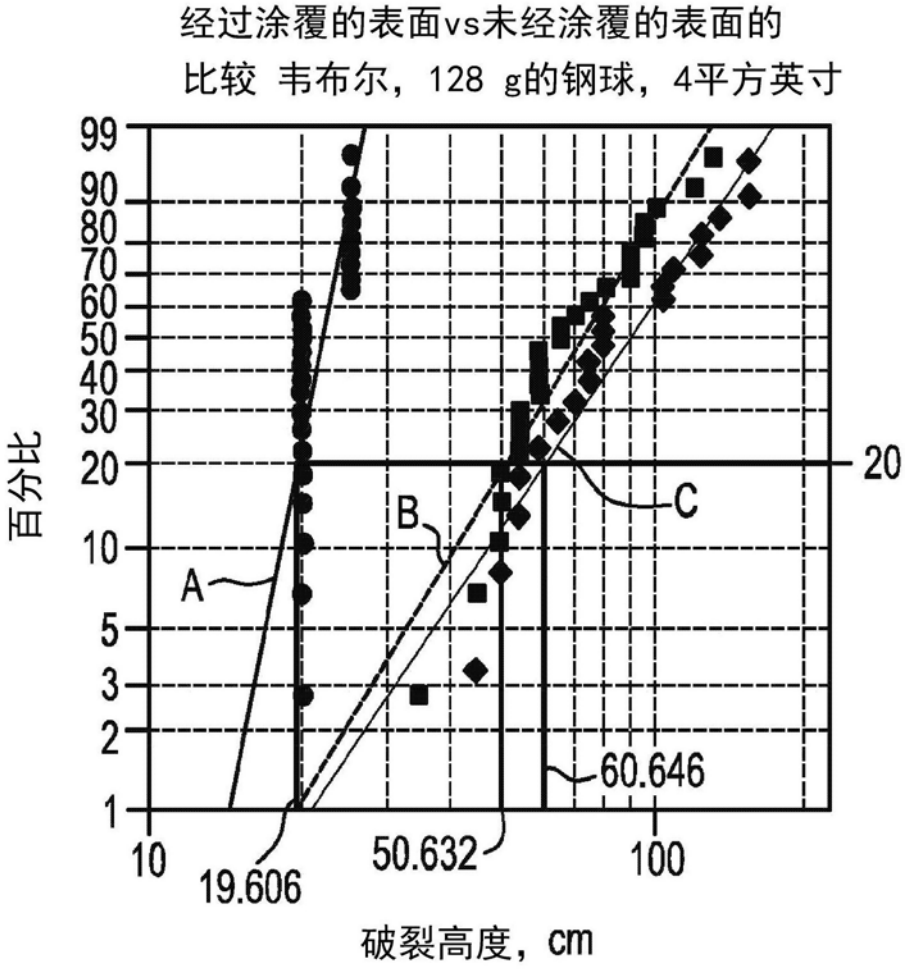

形成玻璃板
602
对形成的玻璃板
进行切割或成形
604
对玻璃板进行强化
606
对经过强化的
玻璃板进行蚀刻
608
对经过蚀刻的玻璃板
表面或玻璃板的
其他表面进行弱化
610

图6



形状	尺度	N	AD	P
9.594	22.92	25	4.640	<0.010
3.249	80.34	25	0.690	0.066
2.912	101.5	20	0.523	0.183

图7

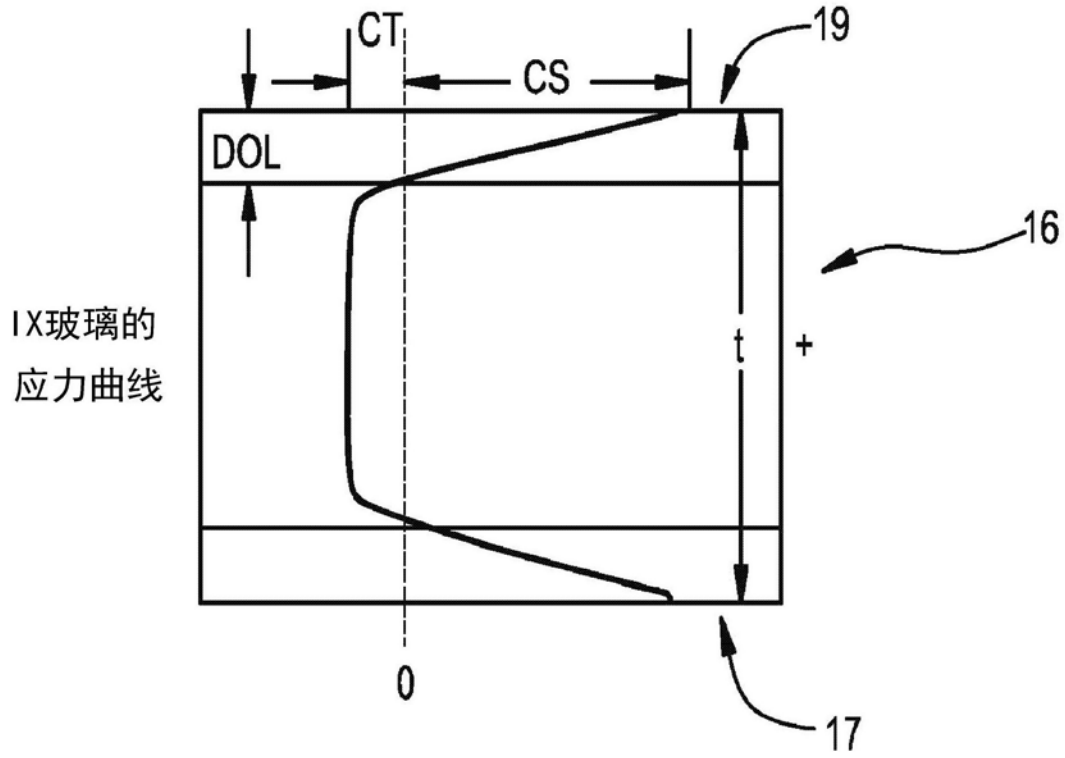


图8A

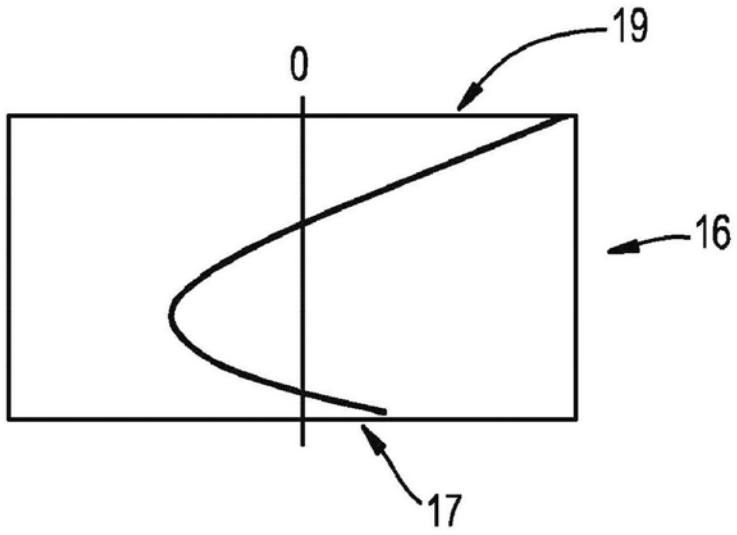


图8B