



(10) 申请公布号 CN 117279871 A

(43) 申请公布日 2023.12.22

(21) 申请号 202280029765.0

(22) 申请日 2022.04.14

(30) 优先权数据

2105702.1 2021.04.21 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/NL2022/050205 2022.04.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/225391 EN 2022.10.27

(71) 申请人 芬齐AGT荷兰有限责任公司

地址 荷兰马斯特里赫特

(72) 发明人 O·J·A·德桑特

J·L·伦特詹斯

M·P·E·特里佩尔斯 M·瓦拉

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

专利代理师 李跃龙

(51) Int.Cl.

G03C 8/14 (2006.01)

权利要求书3页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

瓷釉糊料组合物、瓷釉涂覆的产品及其制造方法

(57) 摘要

提供了一种用于制造涂覆的玻璃制品的瓷釉糊料组合物,所述涂覆的玻璃制品包括玻璃基材、设置在玻璃基材上的瓷釉层和设置在瓷釉层上的厚度不大于0.5微米的薄涂层。所述瓷釉糊料组合物的配制剂使得其提供光滑的表面并且在涂覆的玻璃制品的加工过程中不结晶,从而改善其上设置的薄涂层的品质。

1. 一种瓷釉糊料,所述瓷釉糊料包括:  
 30至40重量%的硅酸铋玻璃料,  
 20至30重量%的硅酸锌玻璃料,  
 15至25重量%的颜料,和  
 10至20重量%的有机载体介质;  
 其中所述硅酸铋玻璃料至少包括硅、铋、硼和锂并且不含铅和镉,  
 其中所述硅酸锌玻璃料至少包含硅、锌、硫和锂并且不含铅、镉和铋,  
 其中所述瓷釉糊料中的所述玻璃料和颜料各自具有小于15微米的D90颗粒尺寸分布,  
 并且

其中所述瓷釉糊料在 $100\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下具有在 $5$ 至 $150\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间的粘度。

2. 根据权利要求1所述的瓷釉糊料,其中所述硅酸铋玻璃料具有以下组成:

组分	摩尔%
$\text{SiO}_2$	45-55
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	15-25
$\text{B}_2\text{O}_3$	10-20
$\text{Li}_2\text{O}$	2-10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0-5
$\text{ZrO}_2$	0-5
$\text{K}_2\text{O}$	0-1
$\text{MgO}$	0-1
$\text{CaO}$	0-1。

3. 根据权利要求1或2所述的瓷釉糊料,其中所述硅酸锌玻璃料具有以下组成:

组分	摩尔%
SiO <sub>2</sub>	45-55
ZnO	20-30
Li <sub>2</sub> O	1-10
S	1-10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-10
Na <sub>2</sub> O	0-10
F	0-10
MnO	0-10
CaO	0-1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1
MgO	0-1。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的瓷釉糊料,其中所述颜料是CuCr黑色颜料。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的瓷釉糊料用于制造涂覆的玻璃制品的用途,所述涂覆的玻璃制品包括玻璃基材、设置在所述玻璃基材上的瓷釉层、以及设置在所述瓷釉层上的厚度不大于0.5微米的薄涂层。

6. 一种制造涂覆的玻璃制品的方法,该方法包括:

在玻璃基材的一部分上沉积根据权利要求1至4中任一项所述的瓷釉糊料,

在温度 $T_1$ 下烧制所述瓷釉糊料以形成瓷釉层,

在所述瓷釉层的至少一部分上方沉积薄涂层,该薄涂层具有不大于0.5微米的厚度,

在高于 $T_1$ 的温度 $T_2$ 下烧制并弯曲在其上具有瓷釉层和薄涂层的玻璃基材以形成涂覆的玻璃制品;

其中所述瓷釉糊料被配制具有低于 $T_1$ 的烧制温度和高于 $T_2$ 的结晶温度。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述瓷釉层具有不大于1微米的粗糙度 $R_a$ 和/或不大于5微米的粗糙度 $R_z$ 。

8. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述瓷釉层具有不大于5的L值。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的方法,其中所述薄涂层除了沉积在所述预烧制瓷釉层的至少一部分上方之外,还沉积在玻璃基材的至少一部分上方。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的方法,其中所述薄涂层是导电的,并且至少一个电接头沉积在所述预烧制的瓷釉层上方的薄涂层上。

11. 根据权利要求6至10中任一项所述的方法,其中所述薄涂层包括多个子层。

12. 根据权利要求6至11中任一项所述的方法,其中所述薄涂层是通过真空沉积工艺沉积的。

13. 根据权利要求6至12中任一项所述的方法,其中所述薄涂层具有不大于0.4、0.3、0.2或0.1微米的厚度。

14. 根据权利要求6至13中任一项所述的方法制造的涂覆的玻璃制品。

## 瓷釉糊料组合物、瓷釉涂覆的产品及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及瓷釉糊料(enamel paste)组合物、瓷釉涂覆的产品及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 在汽车玻璃件行业中,通常使风挡、尾灯和侧灯以及其它玻璃部件装饰有围绕所述部件外周区域延伸的黑色的遮蔽瓷釉带。一个主要功能是保护着固定玻璃部件就位的胶水免受紫外线辐射的影响,否则紫外线辐射会使胶水分解。次要功能是覆盖电路、电线和接头以确保连接或嵌入玻璃部件的电气或电子部件的功能,并确保清洁美观的外观。

[0003] 瓷釉通常包括在有机载体介质中的玻璃料(frit)和颜料。在丝网印刷或喷墨工艺中,瓷釉以糊料或墨料的形式应用于平板玻璃基材,随后在高温下烧制,在此过程中,糊料或墨料的有机载体介质燃烧掉,且瓷釉熔合在一起,并与基材建立结合。烧制工艺还使基材软化,该基材可以在烧制工艺期间通过弯曲工艺形成最终形状。还已知使用两步烧制工艺来形成瓷釉层,该工艺包括:(i)在低于瓷釉糊料中玻璃料的熔化温度的温度进行第一“预烧制”加热步骤,以去除瓷釉糊料的有机载体介质组分,从而形成干的预烧制层;和(ii)在高于瓷釉糊料中玻璃料熔点的温度进行第二“烧制”加热步骤,以熔合(fuse)瓷釉。在第二烧制步骤期间,基材可以通过弯曲工艺形成为最终形状。

[0004] 除了遮蔽瓷釉,还可以以类似的方式将电气部件印刷在玻璃部件上。在这种情况下,瓷釉配制剂通常包括金属性导电粉末(例如银粉)、玻璃料和有机载体介质。可以将这种导电瓷釉糊料与遮蔽瓷釉糊料一起施加,并在相同的工艺中烧制以形成玻璃部件,该玻璃部件包括电气部件(例如天线和/或加热元件)和遮蔽瓷釉,而遮蔽瓷釉被布置为遮蔽与电气部件的电连接(例如母线)。

[0005] 最近,功能性薄膜也被应用于玻璃部件,例如使用气相沉积工艺。这种功能性薄膜具有纳米级的厚度,并且例如可以用作加热元件(代替更传统的丝网印刷或喷墨印刷的导电银瓷釉加热线)和/或IR反射元件。

[0006] US20170135160(授权为US10455645B2)描述了一种用于制造机动运载工具的玻璃板的方法的实例,该玻璃板包括用于加热玻璃板的溅射导电薄层系统。US20170135160中描述的玻璃板配置如图1所示,包括由中间层片6结合的两块玻璃片2、4。在使用中,玻璃片2形成玻璃板的外玻璃片,而玻璃片4形成内玻璃片。机动运载工具玻璃板中的玻璃片的侧面通常从外侧向内侧编号。这样,外玻璃片2的外侧面8通常被指定为侧面1,外玻璃片2的内侧面10通常被指定为侧面2,内玻璃片4的面向外玻璃片2的侧面12通常被指定为侧面3,而内玻璃片4的内侧面14通常被指定为侧面4。在图1所示的US20170135160的配置中,瓷釉层16形成在外玻璃片的侧面2上。薄涂层18形成在瓷釉层16上方和外玻璃片的侧面2的未涂覆部分上方。在US20170135160中,薄涂层是通过阴极溅射形成的加热导电层的系统,并且包括金属层和介电层的组件,该组件可具有0.1微米或更小的厚度。然后,在瓷釉层16上方的薄涂层18上形成电母线20。如前所述,US20170135160公开了该系统可以在两步烧制工艺中进行烧制,包括用于去除有机载体介质的第一预烧制步骤和在更高温度下用于使玻璃料熔化和

熔合的第二烧制步骤,在烧制工艺的第二烧制步骤中进行弯曲以形成成形的玻璃制品。

[0007] US20170135160公开了图1所示和如上所述的配置的一个问题。即,US20170135160发现,输送至母线的功率没有完全传输到导电层,这导致功率损失,对玻璃板的加热性能产生不利影响。US20170135160指出,这个问题至少部分是由瓷釉层的表面粗糙度引起的,该表面粗糙度对覆盖的导电涂层以及母线与瓷釉层上方的导电涂层的连接产生不利影响。因此,US20170135160描述了瓷釉层的表面粗糙度 $R_a$ 应当不大于0.5微米,并且优选地不大于0.1微米。描述了几种降低瓷釉层粗糙度的方法,包括:(i)使用包括玻璃料和颜料的瓷釉组合物,其中颜料和任选玻璃料的平均颗粒尺寸不大于5微米;(ii)使用具有低表面粗糙度涂层表面的印刷丝网来丝网印刷瓷釉糊料;(iii)改变所施加的瓷釉糊料层中的表面张力和粘度以提供光滑效果;以及(iv)喷墨印刷该瓷釉而不是使用丝网印刷。

[0008] US20170135160描述了瓷釉糊料的组成对于应用而言不是特定的。公开了对于通过丝网印刷生产的瓷釉层,平均粗糙度 $R_a$ 为0.69微米(即太粗糙,高于0.5微米的阈值)。对于通过喷墨技术施加的层,所获得的粗糙度显著降低,并且使用Johnson Matthey (JM1L6027)生产的瓷釉组合物获得0.14微米量级的平均粗糙度。

[0009] 本发明涉及一种改进的瓷釉糊料组合物,其专门定制用于例如US20170135160中描述的方法。

## 发明内容

[0010] 如背景技术部分所述,US20170135160指出,除了玻璃料和颜料的颗粒尺寸以及由有机载体介质提供的瓷釉糊料的粘度的特征之外,对于与功能性薄涂层一起使用而言,瓷釉糊料的组成不是特定的。除了使用Johnson Matthey的市售瓷釉组合物之外,US20170135160没有给出任何关于瓷釉中使用的玻璃料的类型的信息。此外,没有迹象表明玻璃料的化学组分会对瓷釉的表面粗糙度以及随后对沉积在其上的功能性薄涂层产生任何影响。相反,US20170135160指出,通过在瓷釉组合物中使用小颗粒尺寸的颜料可以实现更光滑的瓷釉表面,并且还建议对用于沉积瓷釉的印刷工艺进行修改。

[0011] 本发明人已经开发了一种用于US20170135160中所述应用的改进的瓷釉糊料配制剂。具体地,所述改进的瓷釉糊料配制剂包括具有以下特征的组合物:

[0012] (i) 玻璃料组合物,所述玻璃料组合物具有低烧制(熔化)温度,使得可以在低烧制温度下使玻璃料软化和流动,以便在低温下提供用于在其上施加薄涂层的光滑瓷釉层;

[0013] (ii) 玻璃料组合物,所述玻璃料组合物具有高结晶温度,使得所述玻璃瓷釉在所述涂覆的玻璃制品的加热和弯曲过程中不会结晶并损坏设置在其上的功能性薄涂层;

[0014] (iii) 玻璃料组合物,所述玻璃料组合物满足(i)和(ii)的特征,同时在加热和弯曲所述涂覆的玻璃制品之后还具有良好的银隐藏和UV阻挡特性。

[0015] 也就是说,瓷釉糊料的玻璃料组分的化学组成对沉积在其上的薄涂层和所得的涂覆玻璃制品的品质有影响。特别地,玻璃料必须被调整为具有低烧制温度和高结晶温度,以产生低粗糙度的表面瓷釉层,并避免在功能性薄涂层的沉积过程中以及在涂覆的玻璃制品的进一步加工过程中(即,在涂覆的玻璃制品的加热和弯曲过程中)损坏所述功能性薄涂层。瓷釉还必须具有良好的银隐藏和UV阻挡性能,这些都受到玻璃料类型、烧制温度以及颜料的影响。

[0016] 因此,本发明提供了一种专门用于在其上施加功能性薄涂层的瓷釉糊料组合物。所述的瓷釉糊料包括:

[0017] 30至40重量%的硅酸铋玻璃料,

[0018] 20至30重量%的硅酸锌玻璃料,

[0019] 15至25重量%的颜料,和

[0020] 10至20重量%的有机载体介质;

[0021] 其中所述硅酸铋玻璃料至少包括硅、铋、硼和锂并且不含铅和镉,

[0022] 其中所述硅酸锌玻璃料至少包含硅、锌、硫和锂并且不含铅、镉和铋,

[0023] 其中所述瓷釉糊料中的所述玻璃料和颜料各自具有小于15微米的D90颗粒尺寸分布,并且

[0024] 其中所述瓷釉糊料在 $100\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下具有在 $5\text{至}150\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间的粘度。

[0025] 硅酸锌玻璃料为瓷釉带来了银隐藏性能。硅酸铋玻璃料允许瓷釉在低温下加工,并在低烧制温度下形成光滑的表面。玻璃料还具有高结晶温度。因此,两种玻璃料的组合提供了低烧制温度的光滑表面、在大温度范围内的银隐藏性能以及高结晶温度。

[0026] 任选地,硅酸铋玻璃料具有以下组成(以氧化物组分表示):

	<b>组分</b>	<b>摩尔%</b>
	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>45-55</b>
	<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>15-25</b>
	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>10-20</b>
	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>2-10</b>
[0027]	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0-5</b>
	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	<b>0-5</b>
	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0-1</b>
	<b>MgO</b>	<b>0-1</b>
	<b>CaO</b>	<b>0-1</b>

[0028] 任选地,硅酸锌玻璃料具有以下组成:

组分	摩尔%
SiO <sub>2</sub>	45-55
ZnO	20-30
Li <sub>2</sub> O	1-10
S	1-10
[0029] B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-10
Na <sub>2</sub> O	0-10
F	0-10
MnO	0-10
CaO	0-1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1
MgO	0-1

[0030] 所述颜料任选地为CuCr黑色颜料。

[0031] 本发明还提供了瓷釉糊料用于制造涂覆的玻璃制品的用途,该涂覆的玻璃制品包括玻璃基材、设置在玻璃基材上的瓷釉层和设置在瓷釉层上的厚度不大于0.5、0.4、0.3、0.2或0.1微米的薄涂层。

[0032] 所述瓷釉糊料是为制造涂覆的玻璃制品的方法而定制的,包括但不限于US20170135160中描述的涂覆的玻璃制品类型。该方法包括:

[0033] 在玻璃基材的一部分上沉积瓷釉糊料;

[0034] 在温度T<sub>1</sub>烧制所述瓷釉糊料以形成瓷釉层;

[0035] 在瓷釉层的至少一部分上方沉积薄涂层,该薄涂层的厚度不大于0.5、0.4、0.3、0.2或0.1微米;

[0036] 在大于T<sub>1</sub>的温度T<sub>2</sub>下烧制和弯曲其上具有瓷釉层和薄涂层的玻璃基材以形成涂覆的玻璃制品;

[0037] 其中所述瓷釉糊料被配制成具有低于T<sub>1</sub>的烧制温度和高于T<sub>2</sub>的结晶温度。

[0038] 如上所述的糊料组合物可以用于该方法中。然而,也可以设想,对于不同的应用,烧制温度T<sub>1</sub>和弯曲温度T<sub>2</sub>可以不同。在这种情况下,可以改变瓷釉糊料的配制剂以确保其具有低于T<sub>1</sub>的烧制温度和高于T<sub>2</sub>的结晶温度,以便确保设置在瓷釉上的薄膜涂层在加工过程中不被损坏,同时在T<sub>2</sub>下加工之后还实现最终应用所需的颜色特性和/或银隐藏特性。因此,本发明的方法不限于为具有特定限定的T<sub>1</sub>和T<sub>2</sub>的最终应用而定制的特定瓷釉糊料组合物。也就是说,瓷釉糊料配制剂领域的技术人员将能够利用本发明的教导来改变本文所述糊料的组成,从而适用于具有不同T<sub>1</sub>和T<sub>2</sub>值以及利用不同的弯曲工艺(包括例如下垂弯曲、压弯及其变体)的薄膜涂层应用。

[0039] 有利地,瓷釉层的粗糙度R<sub>a</sub>不大于1、0.7、0.5或0.3微米和/或粗糙度R<sub>z</sub>不大于5、4、3、2或1微米。此外,对于遮蔽应用,瓷釉层有利地具有不大于5、4.5、4或3.5的L值。

[0040] 薄涂层可以通过真空沉积工艺沉积,例如阴极溅射工艺,如US20170135160中描述的应用的情况。除了沉积在瓷釉层的至少一部分上方之外,薄涂层还可以沉积在玻璃基材的至少一个部分上方。此外,如US20170135160中所述,薄涂层可以是导电的,任选地包括多个子层(例如,2或3个银子层),并且可以在瓷釉层上方的薄涂层上沉积至少一个电接头。

[0041] 虽然已经开发本发明的瓷釉糊料用于诸如US20170135160中所述的应用,但可以想到,本发明的瓷釉糊料可用于玻璃基材上的其它功能性薄膜涂层,包括电、光和热的功能性涂层。

[0042] 附图简述

[0043] 为了更好地理解本发明并示出如何实施本发明,现在将参考附图仅以实例的方式描述本发明的某些实施方案,其中:

[0044] 图1显示了US20170135160中所述类型的汽车玻璃板配置;

[0045] 图2显示了提供用于图1所示汽车玻璃板配置的涂覆的玻璃片所涉及的步骤的流程图;

[0046] 图3(a)和3(b)显示了流程图,说明遵循图2的方法在加工过程中导致薄膜损坏,除非瓷釉糊料组合物的烧制(熔化)温度低于烧制温度 $T_1$ ,并且瓷釉糊料组合物的结晶温度高于弯曲温度 $T_2$ ;

[0047] 图4显示了使用本发明的瓷釉糊料组合物形成的瓷釉层在其L值与烧制温度方面的显色性能,该瓷釉被配制为在涂覆的玻璃制造方法的最终烧制(弯曲)温度 $T_2$ 下具有低L值而不结晶;和

[0048] 图5显示了使用根据本发明的瓷釉糊料组合物形成的瓷釉层就其dE值与烧制温度而言的银隐藏特性,所述瓷釉被配制为在涂覆的玻璃制造方法的最终烧制(弯曲)温度 $T_2$ 具有低dE值(良好的银隐藏)而不结晶。

## 具体实施方式

[0049] 如背景技术部分所述,US20170135160中描述的玻璃板配置如图1所示,并且包括由中间层片6结合的两个玻璃片2、4。外玻璃片2的外侧面8通常用侧面1表示,外玻璃片2中的内侧面10通常用侧面2表示,内玻璃片4的面向外玻璃片2的侧面12通常用侧面3表示,而内玻璃片4的内侧面14通常用侧面4表示。瓷釉层16形成在外玻璃片的侧面2上。薄涂层18形成在瓷釉层16上方和外玻璃片的侧面2的无瓷釉部分上方。在瓷釉层16上方的薄涂层18上形成电母线20。将玻璃片2、4进行烧制和成形,然后与中间层片6层叠以形成玻璃板。

[0050] 应该注意,虽然图1所示的配置具有设置在包括两块玻璃片2、4的层叠玻璃板的侧面2上的瓷釉层16和薄涂层18,但本发明不限于这种配置。例如,可以将瓷釉层和薄涂层施加于这种层叠玻璃板的不同侧面,或者可以施加于包括单个玻璃片的玻璃板。

[0051] 图2显示了提供图1所示汽车玻璃板配置的外侧涂覆的玻璃片2所涉及的步骤的流程图。该方法包括:在外玻璃片的侧面2上沉积瓷釉糊料;在温度 $T_1$ °C下烧制;在瓷釉上方以及在外玻璃片的无瓷釉部分上方施加薄层涂层;在外玻璃片的瓷釉部分上方的薄层涂层上施加银母线;并在温度 $T_2$ °C下使所述涂覆的玻璃片弯曲。

[0052] 图3(a)和3(b)显示的流程图示出了遵循图2的方法在加工过程中导致薄膜涂层损坏,除非瓷釉糊料组合物的烧制(熔化)温度低于烧制温度 $T_1$ ,并且瓷釉糊料组合物的结晶

温度高于弯曲温度 $T_2$ 。

[0053] 图3 (a) 显示, 如果瓷釉糊料起初在低于玻璃料的烧制/熔化温度的温度 $T_1$ 下烧制(这是设计为仅去除有机载体介质而不使玻璃料熔化和熔合的标准预烧制步骤中的情况), 则产生粗糙的表面, 这可导致使用例如气相沉积技术沉积到这样的表面上时所涂覆的薄膜损坏。

[0054] 图3 (b) 显示, 即使起初在高于玻璃料的烧制/熔化温度的温度 $T_1$ 烧制瓷釉糊料以提供光滑的表面(在其上沉积薄膜涂层), 但如果弯曲温度 $T_2$ 高于玻璃瓷釉的结晶温度, 则薄膜涂层可随后在所涂覆的玻璃片的弯曲过程中被损坏。

[0055] 由此, 图3 (a) 和图3 (b) 表明, 瓷釉组合物中的玻璃料必须具有低于 $T_1$ 的烧制/熔合/熔化温度, 以在 $T_1$ 下烧制后产生低表面粗糙度, 并具有高于 $T_2$ 的结晶温度, 以确保薄膜涂层以未损坏的形式沉积, 并在 $T_2$ 下加工(弯曲)过程中保持未损坏的状态。

[0056] 除上述内容外, 所得瓷釉必须满足应用所需的功能特征。例如, 在图1的汽车玻璃板应用中, 瓷釉必须具有良好的光学特性和良好的银隐藏性能, 以便: (i) 保护胶水/粘合剂免于紫外分解; 以及 (ii) 遮蔽布置在瓷釉后面的银母线。这些特性取决于玻璃料的化学组成, 也取决于用于加工瓷釉涂覆的玻璃片的最终烧制/弯曲温度 $T_2$ 。因此, 对于该应用, 必须调整瓷釉糊料组合物以满足多种要求, 包括低于 $T_1$ 的烧制/熔合/熔化温度、高于 $T_2$ 的结晶温度, 并且还在 $T_2$ 下加工后满足最终应用所需的光学特性和银隐藏性能。瓷釉还必须在化学和结构上耐受在瓷釉上方制造薄膜涂层的薄膜涂覆和气相沉积方法。此外, 对于汽车应用, 要求瓷釉耐酸(0.1N  $H_2SO_4$ , 在80°C下持续4小时), 并且涂覆的玻璃片符合最低机械强度规范。

[0057] 本发明提供了一种瓷釉糊料组合物, 其满足适用于与功能性薄涂层(例如自加热涂层或IR反射涂层)组合使用的瓷釉的所有上述要求。

[0058] 所述瓷釉糊料包括: (1) 硅酸铋玻璃料; (2) 硅酸锌玻璃料; (3) 颜料; 和(4) 有机载体。以下提供两种玻璃料组合物就等效氧化物而言的实例的细节。

[0059] 硅酸铋玻璃料:

组分	摩尔%	质量%
$SiO_2$	51.18	21.70
$Bi_2O_3$	19.46	63.97
$B_2O_3$	16.12	7.92
$Li_2O$	6.21	1.31
$Al_2O_3$	3.00	2.16
$ZrO_2$	2.55	2.20
$K_2O$	0.76	0.51
$MgO$	0.37	0.10
$CaO$	0.35	0.14

[0061] 硅酸锌玻璃料:

组分	摩尔%	质量%
SiO <sub>2</sub>	49.09	47.11
ZnO	24.35	31.64
Li <sub>2</sub> O	7.82	3.73
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.91	7.68
Na <sub>2</sub> O	4.82	4.77
[0062] F	2.34	0.71
MnO	2.13	2.41
S	1.71	0.87
CaO	0.59	0.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.51
MgO	0.04	0.03

[0063] 所述颜料可以是诸如CuCr黑色颜料的汽车黑色颜料。

[0064] 将玻璃料和颜料研磨至D90<15微米的所需颗粒尺寸分布,并与有机载体配制剂混合,以产生在100s<sup>-1</sup>的剪切速率下粘度在5至150Pas<sup>-1</sup>之间的糊料。

[0065] 下表中提供了糊料配制剂的实例:

中间体	描述	比率 (wt %)
玻璃料1	Pb/Cd/Bi无Zn/S/Li玻璃料	25.6
玻璃料2	Pb/Cd无Li/Bi/Si玻璃料	38.4
颜料	黑色颜料	21.4
有机介质	溶剂/稀释剂/触变剂	14.6

[0067] 这种糊料配制剂的新颖之处在于,它为瓷釉带来了微妙的性能组合,以适应自热式机动运载工具的层叠玻璃板的生产过程。自热式风挡是在撰写本文时在过去5年中推向市场的相对较新的产品,并且本发明能够改善这种自热式风挡的性能。

[0068] 如前所述,瓷釉糊料配制剂的关键特征包括:(i)低烧制温度;(ii)烧制后的光滑表面;(iii)良好的银隐藏性能;和(iv)高结晶温度。硅酸锌玻璃料为瓷釉带来了银隐藏性能。硅酸铋玻璃料允许瓷釉在低温下加工,并在低烧制温度下形成光滑的表面。两种玻璃料都具有高的结晶温度。因此,两种玻璃料的组合提供了低烧制温度的光滑表面、在大温度范围内的银隐藏性能、以及高结晶温度,以避免在涂覆的玻璃片的弯曲过程中结晶。这种特征的组合使得能够在瓷釉上方施加纳米级的银涂层,并随后经受弯曲过程而不会损坏。

[0069] 除上述之外,所述瓷釉糊料组合物在T<sub>2</sub>下烧制后提供具有良好光学和银隐藏特性的瓷釉层。图4显示了使用所述瓷釉糊料组合物形成的瓷釉层就其L值与烧制温度而言的显色特性,所述瓷釉被配制在涂覆的玻璃制造方法的最终烧制(弯曲)温度T<sub>2</sub>下具有低L值而不结晶。图5显示了使用瓷釉糊料组合物形成的瓷釉层就其dE值与烧制温度而言的银隐藏特性,该瓷釉被配制为在涂覆的玻璃制造方法的最终烧制(弯曲)温度T<sub>2</sub>下具有低dE值

(良好的银隐藏)而不结晶。

[0070] 因此,所得到的糊料可用于构建改进的机动运载工具的层叠玻璃板。将瓷釉糊料沉积在玻璃基材(通常是钠钙玻璃)上,在给定温度下干燥并烧制,以获得光滑的瓷釉表面。随后,在玻璃片和瓷釉上方沉积薄的多层银涂层,以形成电阻加热元件或IR反射屏障,之后在接触薄涂层的瓷釉上方沉积母线。然后,将涂覆的玻璃片加热并弯曲以形成成形的风挡部件。

[0071] 如上所述的特定糊料组合物已对具有特定 $T_1$ 和 $T_2$ 温度的特定风挡的制造工艺而调整。然而,也可以设想,对于不同的应用,烧制温度 $T_1$ 和弯曲温度 $T_2$ 可以不同。在这种情况下,可以对瓷釉糊料的配制剂进行修改,以确保其具有低于 $T_1$ 的烧制温度和高于 $T_2$ 的结晶温度,从而确保设置在瓷釉上的薄膜涂层在加工过程中不被损坏,同时还在 $T_2$ 下加工后实现最终应用所需的颜色特性。因此,本发明的方法不限于为具有特定限定的 $T_1$ 和 $T_2$ 的最终应用而调整的特定瓷釉糊料组合物。也就是说,瓷釉糊料配制剂领域的技术人员将能够利用本发明的教导,并修改本文所述的瓷釉糊料组成以适合于具有不同 $T_1$ 和 $T_2$ 值的薄膜涂层应用。任何修改的糊料的关键基本特征是,瓷釉糊料的配制剂具有低于 $T_1$ 的烧制温度,高于 $T_2$ 的结晶温度,以确保布置在瓷釉上的薄膜涂层在加工过程中不被损坏,并且还确保其在 $T_2$ 下加工后实现最终应用所需的期望光学性能。本文描述的实例的变体可以实现用于这种最终应用的功能变化。因此,变体可以落在发明内容部分中限定的玻璃料组成的范围内,尽管也可以设想到不同玻璃料类型的组合也可以满足本文所述方法的功能要求。因此,虽然本发明已经参照某些实例进行了特别的示出和描述,但是本领域技术人员将理解,在不脱离权利要求所限定的本发明的范围的情况下,可以在形式和细节上进行各种改变。

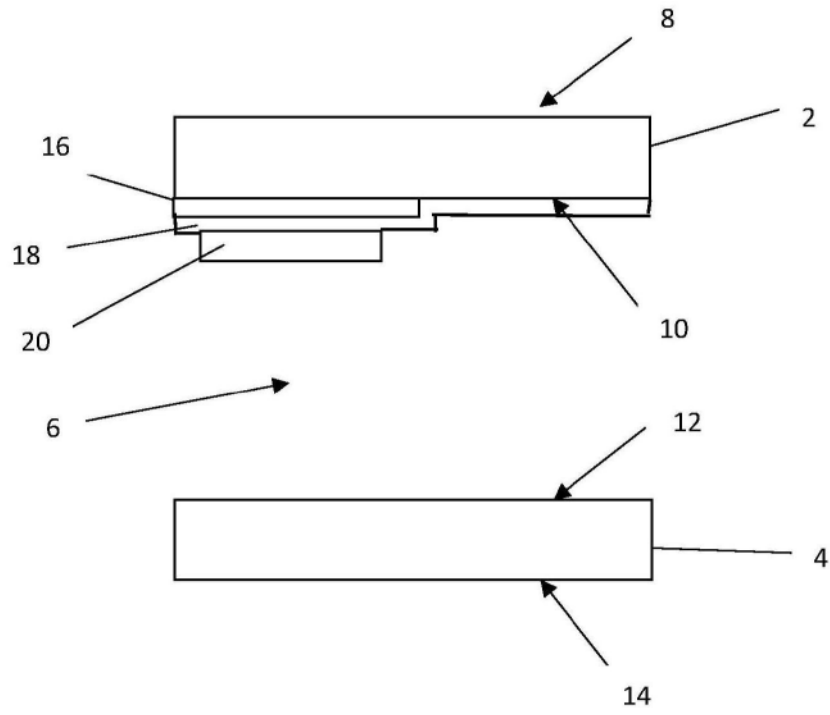


图1

在外玻璃的侧面 2 上  
沉积瓷釉糊料



在  $T_1$  °C 下烧制



施加薄层涂层



施加银母线



在  $T_2$  下弯曲

图2



图3(a)

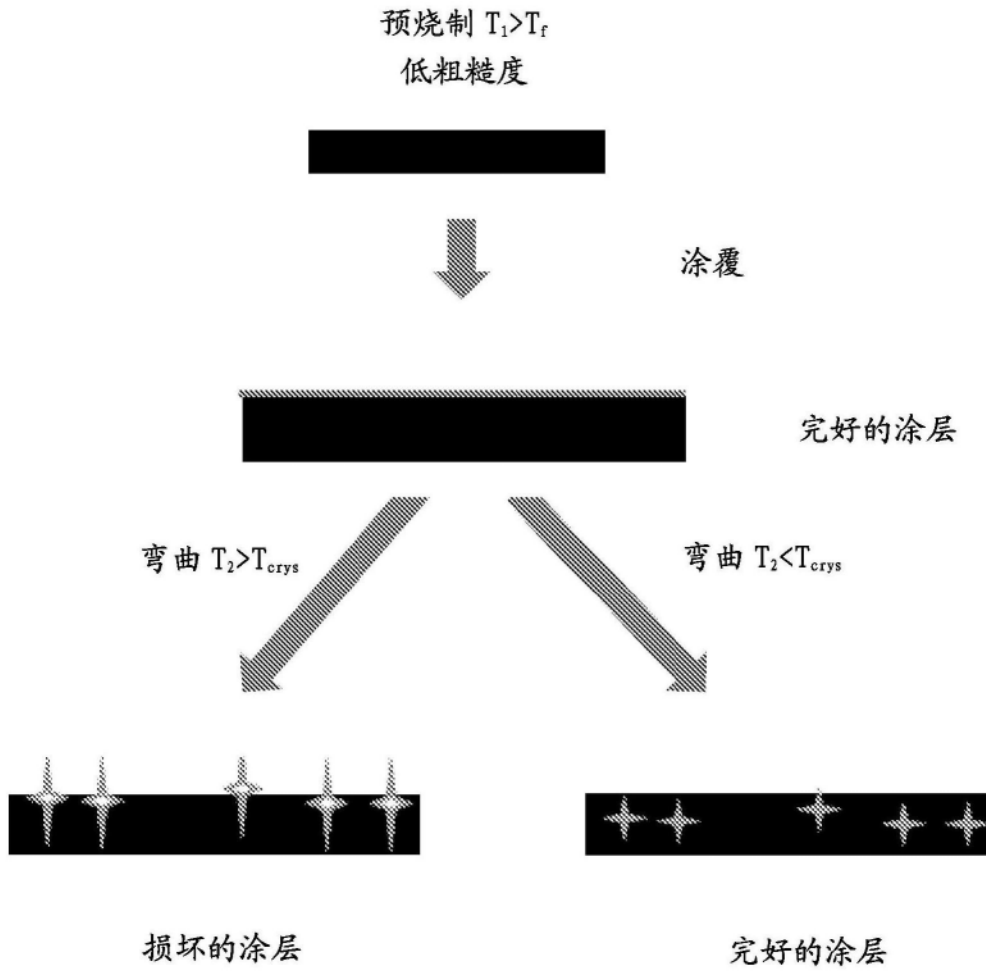


图3(b)

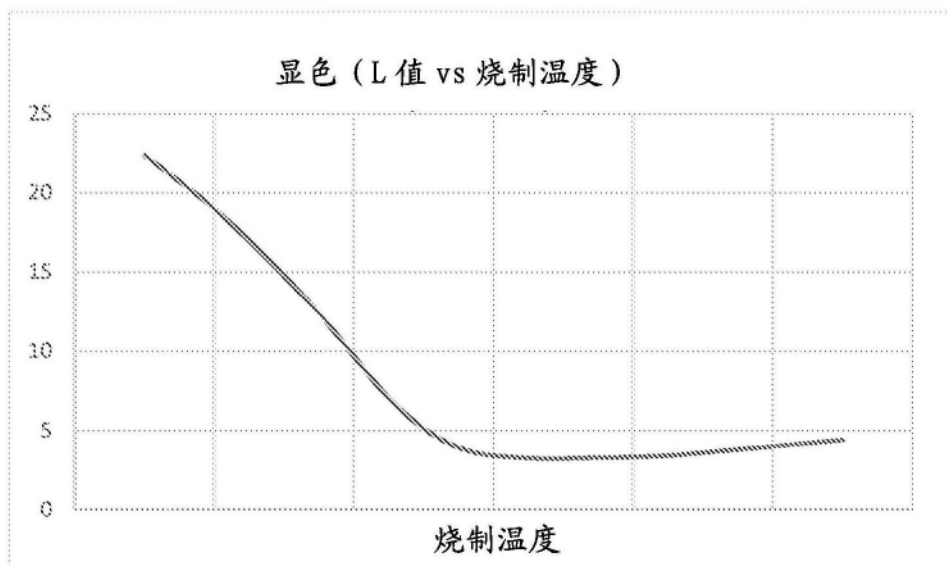


图4

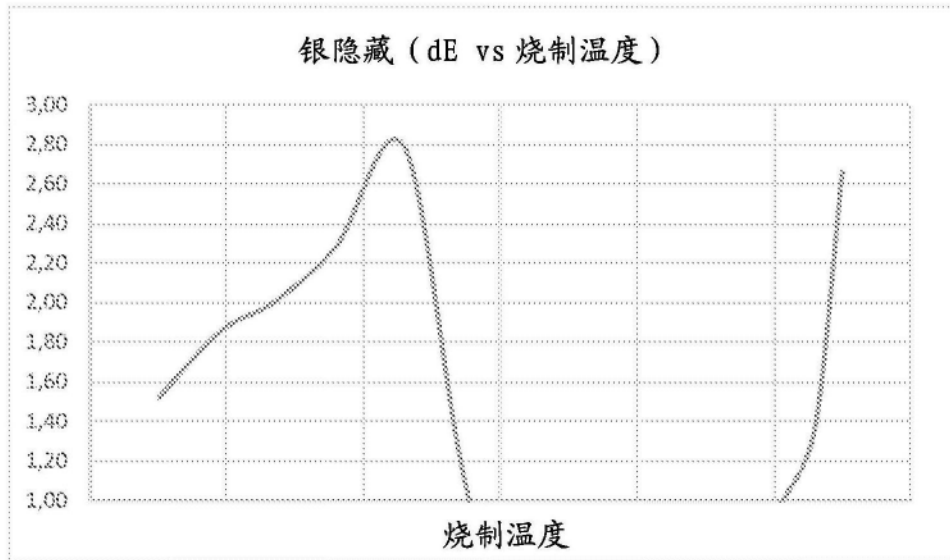


图5