

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

H01B 1/22

C03C 8/18

H05K 3/12

[21] ZL 专利号 92114295.1

[45]授权公告日 1997 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1036739C

[22]申请日 92.12.3 [24]颁证日 97.9.13

[21]申请号 92114295.1

[30]优先权

[32]91.12.3 [33]US[31]801,918

[32]92.3.6 [33]US[31]847,340

[73]专利权人 E·I·内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 艾伦·弗雷泽里克·卡罗尔
久野秀明

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

[56]参考文献

JPA平1258303 1989.10.16 H01B1/22

JPA平1258303 1989.10.16 H01B1/22

审查员 蔡文克

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 汽车玻璃用的厚膜导体浆料及其施加方法

[57]摘要

施加于汽车窗玻璃上形成导电图案的厚膜浆组合物，它含有金属银、玻璃料和选用的过渡金属氧化物的细颗粒，所有这些固体颗粒都分散于有机介质中。

权 利 要 求 书

1.一种施加于汽车玻璃上作为其导电图案的厚膜浆组合物,其特征在于含有下述物质的细颗粒: (a)金属银, (b)熔点至少相差 100 °C 以及总软化点为 350 - 620 °C 的高熔点和低熔点玻璃料的混合物, 所述玻璃料是硅酸铅玻璃或硼硅酸铅玻璃或其混合物和(c)占 1 - 10%浆料重量的 V、Mn、Fe、Co 这些过渡金属的氧化物或它们的混和物,(a)、(b)和(c)都分散于一种(d)有机介质中。

2.如权利要求 1 所述的组合物,其特征在于过渡金属氧化物是选自 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 V_2O_5 和它们的混和物。

3.一种将导体图案施加于平板玻璃的空气面的方法,其特征在于,包括下列步骤:

(1)将权利要求 1 的厚膜浆图案筛印到玻璃的空气面上;

(2)在 580 - 680 °C 煅烧玻璃和其上面的厚膜图案,使有机介质从厚膜中挥发,并液相烧结银颗粒。

说明书

汽车玻璃用的厚膜导体浆料及其施加方法

本申请是申请人于 1991 年 12 月 3 日提交的同族待批美国专利 S.N.07/801,918 的部分继续。

本发明是涉及厚膜导体浆料,尤其涉及用于汽车玻璃除雾器的厚膜导体组合物。

近年来,汽车生产商生产了用永久附着于窗上的导电栅格来除霜或除雾的后窗玻璃作为选用装置。为了快速除霜,电路必须能在低压(例如 12 伏特电压)电源下提供大量的功率。另外,导电栅格的导线必须足够窄使后窗保持透明。

导电图案的电阻要求是每方格 2 — 15 毫欧姆,这可以用贵金属导体很容易地达到,特别是银,它是目前这种用途中最广泛应用的导电材料。

迄今为止,用来生产窗用的去雾栅格的材料大多是由浆料制备的厚膜银导体,此浆料是细银粉颗粒和玻璃料分散于有机介质中。在一个典型的应用中,含 70%重量银粉、5%玻璃料和 25%有机介质的浆料通过 180 标准目的筛子印涂到一块尚未成形的平板玻璃后窗上,此印涂的组合物在约 150 °C 干燥至少 2 分钟,然后,此整个部件在 650 °C 下空气中煅烧 2 — 5 分钟。煅烧后软化的玻璃置入模中加压成形,然后快冷淬火之。在煅烧过程中,有机介质通过蒸发和热解而除去。玻璃和银则被烧结成一连续的导电通路,其中玻璃是作为银粒的粘结剂。

在汽车除雾器生产中的一个重要要求是玻璃和电路之间界面的外观——尤其是颜色如何。迄今为止,用于生产汽车窗最多的玻璃

类型是用浮法过程生产的苏打一石灰玻璃，在此过程中，熔融的苏打一石灰玻璃被铺展在处于控制气氛中的熔融锡或锡合金上面。用此方法就能生产出几乎完全平整，厚度极其均匀的玻璃，而无需研磨和抛光。在玻璃的浮法生产过程中，有少量的锡从其浴中扩散进入玻璃，这不会对玻璃表面的透明度有影响，但导致玻璃与着色金属如银和铜的化学相互作用有所不同，而且使玻璃表面更坚硬。

当银用作导电材料时，尽管不加入着色剂，在导体印涂在玻璃的“锡面”（即在浮法生产中与锡相接触的玻璃表面）上时，在玻璃—导体界面也会形成一种天然的暗褐色。

在生产过程中，为避免某些处理困难，将导体印涂在玻璃的空气面，即与气氛接触的一面上是会有好处的。例如，因玻璃表面的机械损伤引起的产率降低将会小些，搪瓷色也可以更好地控制。但若将导体印涂在玻璃的空气面上，几乎不产生颜色。因此，汽车玻璃工业通常在将搪瓷边缘印涂到玻璃上后，将银浆印涂到浮法玻璃的锡面上。因此，在本发明厚膜浆的配方中含有各种染色剂，就能当它在玻璃的空气面印涂后，产生适当的颜色。

对于印涂于空气面的浆料，其已经常用的着色剂是银盐例如 Ag_2SO_4 和 Ag_2S ，它们在煅烧时与玻璃基体组分发生离子交换反应，从而在基体与印涂于其上的导体组合物的界面上形成了银颗粒。但这种方法生产的导体图案具有几个缺点如下：

(1) 为得到足够的颜色，上述类型的着色剂必须以较高浓度使用；

(2) 高用较高浓度的这种着色剂时，因为形成的玻璃表面不能被焊料充分地润湿，所以其可焊性较差；

(3) 由于银离子的还原，经常在靠近导线的区域形成透明的黄色；

(4) 然后这些颗粒又会通过与玻璃的离子交换形成带色的银聚

结体，结果产生一种可移动的盐物质。在潮湿条件下储存较长时间后，这种可移动的盐物质例如 Na_2SO_4 在银表面上会形成一盐层。

(5)用上述方法产生的颜色在煅烧时容易变化。

因此，本发明的目的是减少在汽车窗玻璃生产中上述这些问题对于空气面印涂的影响。

Grego 等人的 U.S. 3,775,154

这个专利申请是关于一种装饰性的有色组合物，可以将它以液体喷洒或以浆料涂到可晶化的玻璃上，然后在 1085°C 煅烧使玻璃着色并陶瓷化。此组合物含有 5—15% 重量的银化合物，5—15% 重量的元素硫，40—80% 的重量的 Fe、Mn、Ni、V、Cr、Ti 或 Co 的化合物和 5—10% 重量的无机粘合剂如膨润土。银据称可改善表面的装饰质量，硫在煅烧过程中通过形成耐高温的硫化银从而阻止银化合物的过早还原。银离子然后在玻璃内部通过离子交换还原为一价状态，膨润土据称起着生坯强度添加剂和经煅烧组合物中粘合剂的作用。

Jasinski 的 US 3,844,796

这个专利申请是关于用 MnO_2 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合物作为着色剂生产有色玻璃的。特别是揭示了 Mn^{2+} 是一种产生微褐色的弱着色剂， M^{6+} 是一种产生紫色的强着色剂，六价铬的作用是使锰保持具有最大着色力的状态。

Eustice 的 US 4,446,059

这个专利涉及一种用于空气面煅烧的厚膜浆导体组合物，该组合物含有下列物质的细颗粒：(a)导电金属，(b)无机粘合剂和(c)一种着色剂，后者是氧化银和/或氧化铜或它们的先体物质与 B_2O_3 的混和物。

Donley 等人的 U.S. 4,623,389

这个专利申请是涉及用于汽车的暗色炽热型尾灯的组合物，它含有银粉、硼硅酸铅玻璃料和银离子还原剂，后者可以是二价锡的

化合物如硫酸亚锡，也可以是三价铬的化合物如氧化铬。

本发明涉及作为导电图案施加于汽车玻璃的一种厚膜浆组合物，它是下列物质的细颗粒混合物：(a)金属银 (b)软化点为 350—620℃ 的玻璃料，(c)占浆重 1—10% 的选自 V、Mn、Fe、Co 这些过渡金属的氧化物和其混和物，须保证过渡金属的价应高于 2+。(a)、(b)和(c)都分散于(d)一种有机介质中。

另外，本发明涉及将导体图案施加于浮法玻璃的空气面的方法，包括：

(1)将上述厚膜浆以图案形式筛印到玻璃的空气面表面上；然后

(2)在 580—680℃ 煅烧玻璃及其上面的厚膜图案，使有机介质从厚膜中挥发出来并使进行液相烧结。

A. 导电金属

薄片状或粉末状的银都可用于本发明的实施。从技术效果的观点来看，银是粒度并不是非常重要的，但粒度确实影响银的烧结性能，大颗粒烧结比小颗粒烧结慢。另外，银颗粒的粒度必须适合于浆料的施加方法，而施加方法通常是筛印。因此，银颗粒的粒度不应大于 10 微米，最好不大于 5 微米，其中最小的粒度通常约 0.1 微米。大于 1.0 微米的银颗粒使浆料具有更大的着色力，所以，本发明的组合物最好含至少 50% 重量的大于 1.0 微米的银颗粒。

所用的银一般要求高纯度(>99%)，但是纯度较低的银也可使用，只要能满足对导电图案的电学要求。此组合物中的银的量通常占固体总重量(即液态有机介质不计)的 60—99%，占浆料重量的 50—90%。

B. 无机粘合剂

如上所述，为使本发明的组合能在 580—680℃ 煅烧能产生有效的烧结、润湿、与玻璃基体的粘着等使用，组合物中的无机粘合剂是

软化点为 350 — 620 °C 的玻璃料。

玻璃料粘合剂的化学组成对于本发明此组合物的功能并不是要紧的。硼硅酸铅在汽车玻璃浆料中已有广泛的应用,也可用于本发明。从软化点范围和玻璃粘结的观点来看,硅酸铅玻璃和硼硅酸铅玻璃是很好的。最好是用硼酸盐含量低的玻璃,即 B_2O_3 含量不超过 20% 重量的玻璃。这种玻璃常含 60 — 80% PbO 以及少量的其它玻璃形成剂和改性剂。还原性玻璃或非还原性玻璃都可使用。

已发现,高温熔融和低温熔融的玻璃料的混合物可用来控制银颗粒的烧结性能。特别是可以认为,高温熔融料会在低温熔融料中溶解,并且它们一起会使银颗粒的烧结速度比仅含低温熔融的料的银颗粒的烧结速度慢。对于组合物被印涂并煅烧在装饰性搪瓷上的情况;对银烧结性能的这种控制作用是特别有利的。(装饰性搪瓷通常是由在有机介质中分散的一种或多种颜料氧化物、不透明剂和玻璃料组成)。高温熔融的料可认为是具有高于 500 °C 的软化点,低温熔融料则认为是具有低于 500 °C 的软化点。高、低温熔融料的熔融温度之差应至少为 100 °C,最好为至少 150 °C。具有不同熔融温度的三种或更多种玻璃料的混和物也可使用。当高温和低温熔融料的混和物用于本发明时,其重量比一般为 4/1 — 1/4。

此组合物中无机粘合剂的总量通常为组合物固体部分的 1 — 20% 重量,最好为 1 — 10% 重量。

在此所用的术语“软化点”是指由 ASTM C338 — 57 纤维拉伸方法得到的软化温度。

C. 过渡金属氧化物

在本发明中,将过渡金属氧化物加入到玻璃料的其它物质中这一措施是可以选用的,其目的不过是由过渡金属氧化物提供着色作用。适合的氧化物是过渡金属 V、Mn、Fe、和 Co 的氧化物。一般至少

需用浆重的1.0%，最好是2.0%的金属氧化物，才能获得显著的着色作用。也可使用分别加入的过渡金属氧化物的混和物，但添加的过渡金属氧化物较好用量不宜超过浆重的10%，最好不超过6%，以避免烧结的无机粘结剂体系的性能受过大的影响。为使煅烧的导体层与玻璃基体之间的烧接连接是高质量的，特别要将添加的过渡金属氧化物的量降至最小。但所用的这些金属氧化物是特别有利的，因为它们不象原有技术中常用的盐类那样，与浮法玻璃会相互反应生成水溶性的 Na_2SO_4 。采用氧化钒尤其适宜。

从后述的实施例中的数据可以看出，当不同的过渡金属氧化物用于本发明组合物中时，它们对煅烧形成的导电浆料的性能的影响是不同的。例如，氧化锰会明显增加电阻，但它是一种非常有效的着色剂，而且含氧化锰的浆料（指用此浆料制成的产品）具有良好的焊接牢度。而加入氧化钴只中等程度地增加电阻，它是很有效的着色剂，但这种浆料的焊接牢度较低。与加入 TiO_2 类似，加入氧化钒增加的电阻是加入所有氧化物中最少的，但它是一个很有效的着色剂，尽管其着色效果对煅烧温度有些敏感。另外，可加入少量 Co_3O_4 到浆中来降低 V_2O_5 对煅烧温度的敏感性。还有，加入氧化铁仅略增加电阻，浆料的焊接牢度也是良好的。但它的着色能力不如Mn、Co等氧化物来得显著。由于浆料燃烧性能的这些区别，最好用多种氧化物的混和物来恰当平衡浆料在煅烧时表现的着色性、电阻和焊接性质。

从技术有效性的观点来看，同浆料中的导电相物质一样，分别加入的过渡金属氧化物的粒度也不是很紧要的，但其粒度应适合于浆料施加和煅烧的工艺。

除了过渡金属氧化物外，还可加少量深色无机颜料来增加煅烧组合物的颜色深度，但其加入量不应大于全部固体重的约5%，以避免银和玻璃料的功能特性受明显影响，已知可用铬铁矿和氧化

铬，也可用其它深色无机颜料。

D. 有机介质

本发明的金属化一般是在浆料印涂成所希望的电路图案中形成的。

所有合适惰性的液体都可用作有机介质（载体），最好是无水惰性液体。可以使用各种有机液体的任一种，既可单独使用，也可与增稠剂、稳定剂和/或其它常用的添加剂一起使用。可使用的有机液体例子是醇类、这些醇的酯类例如乙酸酯和丙酸酯，萜烯如松油、萜品醇等，树脂例如聚甲基丙烯酸酯的溶液或以松油和单丁基乙二醇单乙酸酯为溶剂的乙基纤维素溶液。此有机介质中也可含有挥发性液体以促进浆料在基体上印涂后的快速凝结。

较好的有机介质是以联合使用由萜品醇中的乙基纤维素（比率9：1）组成的增稠剂连同丁基卡必醇乙酸酯为基础的。

浆料可以方便地在一个三滚式滚轧机上制备。所制备的浆料组合物的粘度最好约为30—100Pa·S，用Brookfield HBT粘度仪在#5转轴为10rpm，25℃的条件下测量之。所用增稠剂的量由最终组成物所希望的粘度所决定，而此粘度由此体系的印涂要求所决定。

有机介质一般占浆重的5—50%。

E. 样品的制备

按下述的步骤制备小型除雾器电路，供后面的实施例评价之用。

1. 用常规的筛子（典型的为156或195目聚酯筛）将溶剂基型的或UV（紫外线）—可处理型的装饰性搪瓷浆料筛印到平板玻璃基体上。

2. 将印涂的搪瓷图案根据其类型在150℃干燥15分钟或在1.2 J/cm²功率下UV处理。

3. 用常规的筛子（典型的为195目聚酯筛），将银浆料筛印到平

板玻璃基体的空气面或锡面上，或未煅烧的搪瓷上，用其它目的筛子例如 156 和 230 目筛子同样有良好的效果。

4. 将上述得到的银或银与搪瓷放在一带式炉中进行煅烧，此时玻璃表面的最高温度应为 580°至 680℃。

F. 测试

电阻——银浆（指经上述处理的用银浆印涂成的试样，以下同）的电阻用 Hewlett Packard 3478 A 万用表测量，薄层电阻是用印刷图案的方格数来除测出的电阻写成每格的欧姆数表示之。印刷图案的方格数是 $486\text{mm}/0.76\text{mm}=640$ 方格。

颜色——用银浆经处理着色的玻璃的颜色既用目视观察，又用比色计 (X-Rite 918 型) 测量，此比色计的设计是，可以根据由穿过 10°孔发出的入射光束以 45°反射的光束计算 CIEL*a*b* 色坐标的值。入射光被调至光 6500K 光谱，测量时除去了镜面反射的光。L 或 b 的正的变化表示着颜色由浅变深。L 或 b 的变化是 1 或大于 1，对应于用肉眼能观察到的颜色变化，小于 1 的 L 或 b 的变化所对应的颜色变化通常用肉眼是觉察不到的。

焊接——将铜片焊接于 3 mm 厚玻璃基体上的经煅烧的银浆上，用 Instron A2—140 型张力测试仪测量铜片对银的附着牢度，最好的牢度值大于 40 磅。

实施例

实施例 1—21

制备了二十一个含银厚膜浆料，以考察本发明组合物的组成变量，并与用于此目的的常规（标准）厚膜浆料的组成作比较。这 21 种浆料的组成和煅烧后的性能在表 1 中列出，其中的数据是以下列方式排列的：

实施例 1 和 2	标准浆料，分别印涂于锡面和空气面上
实施例 3	基浆料 #1

实施例 4—12 含有各种添加剂的基浆料 #1, 在空气面上

实施例 13 基浆料 #2

实施例 14—21 含有各种添加剂的基浆料 #2, 在空气面上

添加剂按着色效力的降序排列列出, 但实施例 21 是例外, 因为此实施例中添加剂的加入量特别不同。

表 1
加入过渡金属氧化物对汽车
玻璃厚膜浆性能的影响

实施例号	1	2	3
组成, % 重量			
描述与类别	标准浆料, 在锡面作为 颜色标准	标准浆料 在空气面	基浆料 (B1)
银粉	70.6	70.6	70.8
亚微米颗粒的 Ag	0.0	0.0	0.3
硼硅酸铅料	4.7	4.7	3.0
有机介质	24.7	24.7	25.6
添加剂类型	无	无	Co_3O_4
添加剂形式			MO 粉
添加剂含量	0.0	0.0	0.6
第二添加剂的类型			
第二添加剂的量			
性能			
特定面上的颜色			
最高煅烧温度 = 610°C	锡面	空气面	空气面

实施例号	1	2	3
组成, % 重量			
描述	褐色	黄色	很浅的褐色
L* (0=黑, 100=白)	20.2	34.5	26.5
a* (红-绿色标度)	16.9	9.4	7.2
b* (黄-蓝片色标度)	31.8	51.5	39.8
电层 R(m Ω /□)	4.7	4.5	6.0
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	67.5		49.3
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610°C	锡面	空气面	空气面
描述	浅褐色	黄色	很浅的褐色
L* (0=黑, 100=白)	22.6	34.1	28.0
a* (红-绿色标度)	18.4	10.3	8.8
b* (黄-蓝片色标度)	37.3	53.3	45.1
电层 R(m Ω /□)	4.4	4.3	6.5
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	13.5		36.5
颜色变化			
ΔL^*	2.4	-0.4	1.5
Δa^*	1.5	0.9	1.6
Δb^*	5.5	1.8	5.3

表 1 (续)

实施例号	4	5	6
组成, % 重量			
描述与类别	Bi + 添加剂	Bi + 添加剂	Bi + 添加剂
银粉	70.8	70.8	70.8
亚微米颗粒的 Ag	0.3	0.3	0.3
硼硅酸铅料	3.0	3.0	3.0
有机介质	22.6	22.6	22.6
添加剂类型	V ₂ O ₅	Co ₃ O ₄	MnO ₂
添加剂形式	MO 粉	MO 粉	MO 粉
添加剂含量	3.0	3.6	3.0
第二添加剂的类型	Co ₃ O ₄		Co ₃ O ₄
第二添加剂的量	0.6		0.6
性能			
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	褐色	褐色	褐色
L* (0=黑, 100=白)	16.4	17.3	18.7
a* (红-绿色标度)	15.1	6.0	7.5
b* (黄-蓝片色标度)	24.7	27.7	29.9
电层 R (mΩ/□)	7.9	10.5	15.0
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	31.3	31.3	48.0
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	褐色	褐色	褐色
L* (0=黑, 100=白)	16.2	16.5	17.3
a* (红-绿色标度)	13.6	7.6	7.4
b* (黄-蓝片色标度)	25.4	27.5	28.1
电层 R (mΩ/□)	7.6	10.5	14.8
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	52.5	23.3	37.0
颜色变化			
ΔL*	-0.2	-0.8	-1.4
Δa*	-1.5	1.6	-0.1
Δb*	0.7	-0.2	-1.8

表 1 (续)

实施例号	7	8	9
组成, % 重量			
描述与类别	Bl+添加剂	Bl+添加剂	Bl+添加剂
银粉	70.8	70.8	70.8
亚微米颗粒的 Ag	0.3	0.3	0.3
硼硅酸铅料	3.0	3.0	3.0
有机介质	22.6	22.6	22.6
添加剂类型	CuCr ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃	NiO
添加剂形式	MO 粉	MO 粉	MO 粉
添加剂含量	3.0	3.0	3.0
第二添加剂的类型	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄
第二添加剂的量	0.6	0.6	0.6
性能			
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	浅褐色	浅褐色	浅褐色
L* (0=黑, 100=白)	20.7	21.9	23.5
a* (红-绿色标度)	8.7	11.0	8.3
b* (黄-蓝片色标度)	33.8	34.0	36.9
电层 R(mΩ/□)	8.5	10.5	9.5
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	34.0	26.3	34.5
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	浅褐色	浅褐色	浅褐色
L* (0=黑, 100=白)	22.3	22.0	23.9
a* (红-绿色标度)	10.0	11.3	9.4
b* (黄-蓝片色标度)	36.2	35.3	38.7
电层 R(mΩ/□)	8.5	10.3	9.5
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	34.8	25.0	43.3
颜色变化			
ΔL*	1.6	0.1	0.4
Δa*	1.3	0.3	1.1
Δb*	2.4	1.3	1.8

表 1 (续)

实施例号	10	11	12
组成, %重量			
描述与类别	Bl+添加剂	Bl+添加剂	Bl+添加剂
银粉	70.8	70.8	70.8
亚微米颗粒的 Ag	0.3	0.3	0.3
硼硅酸铅料	3.0	3.0	3.0
有机介质	22.6	22.6	22.6
添加剂类型	TiO ₂	Co	Ni
添加剂形式	MO 粉	金属粉	金属粉
添加剂含量	3.0	3.0	3.0
第二添加剂的类型	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄
第二添加剂的量	0.6	0.6	0.6
性能			
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	很浅的褐色	很浅的黄色	很浅的褐色
L* (0=黑, 100=白)	25.5	26.1	26.5
a* (红-绿色标度)	8.6	7.0	7.0
b* (黄-蓝片色标度)	39.4	39.4	39.7
电层 R(mΩ/□)	8.0	8.3	8.3
搪瓷上的焊接牢度(lb)	36.3	33.5	46.3
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	浅褐色	浅褐色	浅褐色
L* (0=黑, 100=白)	24.0	27.7	27.7
a* (红-绿色标度)	10.0	8.2	8.3
b* (黄-蓝片色标度)	39.1	44.0	44.0
电层 R(mΩ/□)	8.5	8.3	8.3
搪瓷上的焊接牢度(lb)	31.0	32.8	43.5
颜色变化			
ΔL*	-1.5	1.6	1.2
Δa*	1.4	1.2	1.3
Δb*	-0.3	4.1	4.3

表 1 (续)

实施例号	13	14	15
组成, % 重量			
描述与类别	基浆料 2(B2)	B2+添加剂	B2+添加剂
银粉	70.8	70.8	70.8
亚微米颗粒的 Ag	0.3	0.3	0.3
硼硅酸铅料	3.0	3.0	3.0
有机介质	25.9	22.9	22.9
添加剂类型	无	MnO ₂	MnO ₂
添加剂形式		MO 粉	MO 粉
添加剂含量	0.0	1.5	3.0
第二添加剂的类型		Co ₃ O ₄	
第二添加剂的量		1.5	
性能			
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	深黄色	褐色	褐色
L* (0=黑, 100=白)	32.3	18.0	18.2
a* (红-绿色标度)	9.5	9.0	9.0
b* (黄-蓝片色标度)	44.0	28.5	28.2
电层 R(m Ω /□)	5.7	14.4	13.2
搪瓷上的焊接牢度(lb)	45.3	34.0	46.0
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	黄色	褐色	褐色
L* (0=黑, 100=白)	31.9	17.3	17.2
a* (红-绿色标度)	11.1	9.7	11.2
b* (黄-蓝片色标度)	48.9	28.4	28.2
电层 R(m Ω /□)	5.8	13.3	11.9
搪瓷上的焊接牢度(lb)	48.3	25.5	41.3
颜色变化			
ΔL^*	-0.4	-0.7	-1.0
Δa^*	1.6	0.7	2.2
Δb^*	4.9	0.1	0.0

表 1 (续)

实施例号	16	17	18
组成, % 重量			
描述与类别	B2+添加剂	B2+添加剂	B2+添加剂
银粉	70.8	70.8	70.8
亚微米颗粒的 Ag	0.3	0.3	0.3
硼硅酸铅料	3.0	3.0	3.0
有机介质	22.9	22.9	22.9
添加剂类型	V ₂ O ₅	Ag ₂ SO ₄	MnO ₂
添加剂形式	MO 粉	粉	MO 粉
添加剂含量	3.0	3.0	1.5
第二添加剂的类型			TiO ₂
第二添加剂的量			1.5
性能			
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	褐色	褐色	褐色
L*(0=黑, 100=白)	18.4	19.4	19.9
a*(红-绿色标度)	15.8	16.4	12.4
b*(黄-蓝片色标度)	27.1	31.3	32.3
电层 R(mΩ/□)	8.4	6.0	12.4
搪瓷上的焊接牢度(ib)	54.0	58.3	39.0
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	浅黄色	浅褐色	褐色
L*(0=黑, 100=白)	20.0	21.8	20.1
a*(红-绿色标度)	16.3	17.8	12.6
b*(黄-蓝片色标度)	33.3	36.4	33.8
电层 R(mΩ/□)	7.6	5.6	11.7
搪瓷上的焊接牢度(ib)	48.5	49.5	25.3
颜色变化			
ΔL*	1.6	2.4	0.2
Δa*	0.5	1.4	0.2
Δb*	6.2	5.1	1.5

表 1 (续)

实施例号	19	20	21
组成, % 重量			
描述与类别	B2+添加剂	B2+添加剂	B2+添加剂
银粉	70.8	70.8	70.8
亚微米颗粒的 Ag	0.3	0.3	0.3
硼硅酸铅料	3.0	3.0	3.0
有机介质	24.9	22.9	15.9
添加剂类型	MnO ₂	TiO ₂	MnO ₂
添加剂形式	MO 粉	MO 粉	MO 粉
添加剂含量	1.0	3.0	10.0
第二添加剂的类型			
第二添加剂的量			
性能			
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	浅褐色	很浅的褐色	深褐色
L* (0=黑, 100=白)	24.2	25.6	10.0
a* (红-绿色标度)	10.5	13.8	9.8
b* (黄-蓝片色标度)	36.9	41.3	17.2
电层 R (mΩ/□)	9.8	9.1	30.3
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	49.8	41.0	16.8
特定面上的颜色			
最高煅烧温度=610C	空气面	空气面	空气面
描述	很浅的黄色	很浅的褐色	深褐色
L* (0=黑, 100=白)	26.6	26.4	9.9
a* (红-绿色标度)	11.2	13.7	8.1
b* (黄-蓝片色标度)	41.3	42.8	15.9
电层 R (mΩ/□)	9.6	8.7	28.2
搪瓷上的焊接牢度 (lb)	48.5	31.8	17.5
颜色变化			
ΔL*	2.4	0.8	-0.1
Δa*	0.7	-0.1	-1.7
Δb*	4.3	1.5	-1.3

颜色标准的基浆料

实施例 1 和 2 表示了玻璃取向(指浆施加在玻璃的锡面或空气面上)对未着色银除雾器浆料的煅烧性能的影响。实施例 1 的浆料(标准浆料)是施加在玻璃的锡面,具有在许多汽车上都可见到的所希望有的褐色,但在玻璃的空气面上施加的实施例 2 的浆料(标准浆料),仅是黄色。又可以观察到,实施例 3 和 13 的两种基浆料比实施例 2 的浆料颜色深。这是因为在这两种浆料都用了不同类型的银粉,而且在实施例 3 中加入了 Co_3O_4 。

有效的着色剂:

实施例 5—8 和 14—18 的浆料都具有比实施例 1 深或与之相同的颜色,所以适于在汽车玻璃的空气面上用作除雾器浆料。更有效的着色剂是 Co_3O_4 、 MnO_2 和 V_2O_5 。尽管 Fe_2O_3 对浆料的着色很充足,但它不如其它这三种金属氧化物有效。

加入 NiO 和 TiO_2 :

实施例 11、12 清楚地表明以所示的浓度加入 NiO 和 TiO_2 对煅烧浆料的颜色没有影响,由此很显然,为与标准浆料的颜色一致,这些金属氧化物加入的浓度应较高。

现用技术中的着色剂

实施例 7 和 17 描写了除雾器用浆料目前用的着色技术,其中 CuCr_2O_4 作为中等效率的黑色颜料, Ag_2SO_4 作为扩散进入玻璃的可动 Ag^+ 离子的源。

这种现用技术有几个缺点:

(1) 实施例 7 和 17 表明,颜色与煅烧温度有显著的依赖关系。在表中的颜色改变栏表示了 L^* 、 a^* 和 b^* 的值随煅烧温度的变化,就表明了这种依赖关系。所有 L^* 和 b^* 绝对值大于 1.0 的变化都是肉眼可见的,而 a^* 的变化需要更大才是肉眼可见的。

(2) 硫酸盐与窗玻璃会反应生成 Na_2SO_4 , 在受潮条件下形成缺乏吸引力的盐层。

颜色与煅烧温度的关系：

实施例 4、5、8、14 和 21 分别表示了，随着煅烧温度的变化，颜色呈现不大的改变，但这个颜色改变实际上是难以觉察的。在这些实施例的组合物中，除一个例外，都含有 Co_3O_4 ，它与其它着色剂如 V_2O_5 和 MnO_2 结合使用时，具有减少这些其它着色剂的颜色改变作用。关于这一点可将实施例 4 和 16 的浆料的情况比较，又可比较实施例 14 与 15 的浆料的情况。

着色剂对电阻的影响：

表中的数据表明，所有试验的着色剂，除 Ag_2SO_4 外，都会增加煅烧导体图案的电阻。按对于电阻影响的递增，本发明所用的着色剂顺序是 V_2O_5 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 和 MnO_2 。若使用着色剂的混和物，对此现象的影响很小。

一 着色剂对焊接牢度的影响：

使用下列添加剂： Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CuCr_2O_4 、 TiO_2 和金属 Co 会降低焊接牢度。对于本试验所用的 3% 用量，不降低焊接牢度的添加剂是 MnO_2 、 V_2O_5 、 Ag_2SO_4 和金属 Ni。根据煅烧温度的情况，NiO 或可使焊接牢度加强，或可减弱焊接牢度。向 Co_3O_4 （实施例 14）和 TiO_2 （实施例 18）中加入同量的 MnO_2 对焊接牢度并无改进作用。少量加入 Co_3O_4 与多量加入 V_2O_5 （实施例 4）或多量加入 MnO_2 （实施例 6）相结合，焊接牢度不会削弱。

着色剂浓度的影响：

实施例 19、15 和 21 表明了银浆料中 MnO_2 加入量增多的影响，浓度增大加强了添加剂对颜色、R 值和焊接牢度的影响。含 10 MnO_2 的浆料具有非常暗的煅烧颜色、良好的颜色对温度的依赖关系、高的 R 值和降低了的焊接牢度。