

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 883404 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **883404**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C03C 17/22
C09D 1/00
H01B 1/18**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **18.07.1988**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **18.07.1988**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **21.07.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

21.07.1987 DE 3724013

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Flachglas Aktiengesellschaft, Otto-Seeling-Promenade 10-14 8510 Fürth/Bayern, BRD, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Tünker, Gerhard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä värillisen päällysteen levittämiseksi lasilevyn pinnalle

Förfarande för att anbringa en färgad beläggning på ytan av en glasskiva

Menetelmä värillisen päällysteen levittämiseksi lasilevyn pinnalle -

Förfarande för att anbringa en färgad beläggning på ytan av en glasskiva

Tämä keksintö koskee menetelmää värillisen päällysteen levittämiseksi lasilevyn pinnalle, jolloin valmistetaan sekoittamalla tahnamainen - juokseva päällysteseos, päällysteseos levitetään silkipainantatekniikan avulla päällystettävälle pinnalle ja päällyste kovetetaan kuumentamalla lasilevystä ja päällysteestä koostuvaa kokonaisuutta. Tämä keksintö koskee erityisesti menetelmää tällaisen päällysteen levittämiseksi ajoneuvon lasille. Päällystettä voidaan käyttää mitä erilaisimpia tarkoituksia varten. Se voi erityisesti toimia koristeena. Käsite "värillinen" pitää sisälleen myös mustat ja läpinäkymättömät päällysteet. Päällyste voi erityisesti muodostaa kehyksentapaisten läpinäkymättömän pinnoitteen ajoneuvon lasin reunaa pitkin, joka esimerkiksi suoraliimausmenetelmällä kiinnitetään ajoneuvon koriin. Päällyste voi olla sähköä johtamaton tai sähköä johtava. Kovettaminen voi esimerkiksi tapahtua lämpökäsittelyn aikana, jonka kohteeksi lasilevy joutuu muista syistä, esimerkiksi taivutus- tai jännitystoimenpiteen aikana.

(Käytännössä) tunnettujen lajityypin mukaisten toimenpiteiden puitteissa päällysteseos sisältää huomattavan määrän lasisulatetta, joka myös voi olla korvattu lasia muodostavalla seoksella. Kovetettaessa syntyy päällyste, jolla jäähdytettynä on kiinteät ja lasimaiset ominaisuudet. Syistä, joita ei tähän mennessä ole täysin voitu selvittää, pienenee lasilevystä ja päällysteestä muodostuvan kokonaisuuden murtolujuus häiritsevästi. Murtolujuus putoaa päällysteen alueella joissakin tapauksissa kolmannekseen tavanomaisesta arvosta. Tämän torjumiseksi on tunnettua (DE 34 33 408) käyttää erityistä lasisulatetta ja erityistä lasimatriisia ja saada lasimatriisin lineaarinen lämpölaajenemiskerroin

painetuksi alemmalle tasolle lämpötila-alueella 20 - 300°C kuin mitä lasilevyn lineaarinen lämpölaajenemiskerroin vastaa. Tämä on monimutkainen toimenpide, ei aina riittävän tarkasti säädettävissä eikä tästä syystä aina johda tyydyttävään tulokseen.

Tämän keksinnön tehtävänä on suorittaa lajityypin mukainen menetelmä siten, että lasilevystä ja päällysteestä koostuvan kokonaisuuden murtolujuus ei häiritsevästi pienene päällysteen alueella. On selvää, että päällysteen muilta osin on kestättävä kaikki ne rasitukset, jotka tällaisiin päällysteisiin, sähköä johtaviin tai ei johtaviin, erityisesti ajoneuvojen lasilevyihin, tavanomaisesti kohdistuu. Päällysteellä on erityisesti oltava riittävä tarttuvuus ja naarmunkestävyys sekä sen korroosiokestävyyden on oltava hyvä. Sen on kuitenkin täytettävä kaikki sille asetettavat vaatimukset myös laminoitujen lasien kohdalla.

Tämä tehtävä ratkaistaan keksinnön mukaisesti siten, että hiutalemaisia epäorgaanisia pigmenttejä, joiden hiukkaskoko on pienempi kuin 40 μm , sopivimmin 20 μm , jotka ovat ryhmästä "kerrossilikaatteja, oksideja, metallimodifikaatioita, hiilimodifikaatioita" tai niiden seoksia, sekoitetaan yhdessä fosfaattiin perustuvan sideaineliuoksen kanssa lasisulatevapaaksi päällysteseokseksi sekä että tämä päällysteseos välittömästi levitetään päällystettävälle pinnalle ja päällyste kovetetaan lämpötila-alueella 500-700°C. Mainitut hiutalemaiset epäorgaaniset pigmentit ovat määritellyt tarkemmin seuraavasti:

1) Kerrossilikaatit tarkoittavat mineralogisia ja kemiallisia yhdisteitä, joilla on levymäinen kidemuoto. Ne hajoaavat pienennettäessä hiutalemaiseksi jauhehiukkasiksi; tyypillisiä kerrossilikaatteja ovat kiille, talkki ja savi-mineraalit.

2) Hiutalemaiset oksidit ovat oksidisia yhdisteitä, joilla on joko kerrosmainen kiderakenne ja tästä syystä halkeavat sopivimmin levymäisesti jauhettaessa, esimerkiksi gamma-alumiinioksidi, tai jotka valmistusmenetelmän avulla saostuvat hiutalemaiseksi jauheeksi, esimerkiksi hiutalemaiseksi lasipigmenteiksi.

3) Hiutalemaiset metallimodifikaatiot tarkoittavat hiutalemaisia metallipigmenttejä. Niiden paksuus on huomattavasti pienempi kuin suurin mahdollinen halkaisija. On olemassa useita menetelmiä tällaisten hiutalemaisten metallipigmenttien valmistamiseksi. Ne koostuvat yleensä puhtaista metalleista ja niistä on kaupan.

4) Hiilimodifikaatiot tarkoittavat nokea ja grafiittia.

Keksinnön sopivimman rakennemuodon mukaan käytetään kerros-silikaatteja tai hiilimodifikaatioita tai niiden seoksia. On ilmeistä, että päällysteseosta sen konsistenssin suhteen voidaan vettä lisäämällä säätää siten, että se on silkipainantakykyinen. Päällysteseos muodostetaan yleensä:

10-85 paino-osasta hiutalemaista pigmenttiä,

15-50 paino-osasta sideaineliuosta, kuiva-aineosuudesta laskettuna.

Kun värittyminen hiutalemaisten epäorgaanisten pigmenttien avulla ei ole riittävä, esimerkiksi siitä syystä, että käytetään värittömiä pigmenttejä, voidaan päällysteseokseen lisäksi sekoittaa muita lasi- ja keramiikkateollisuudessa tavallisesti käytettyjä väripigmenttejä, esimerkiksi aina 60 paino-osaan asti edellä esitetyn numeroesimerkin puitteissa.

Keksinnön sopivimman rakennemuodon mukaan käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä kiillejauhetta hiutalemaisina

pigmentteinä, jolloin helmikiiltovaikutuksen aikaansaamiseksi myös voidaan käyttää kiillejauhetta, jossa yksittäisillä kiillehiutaleilla on metallioksidinen päällyste. Kiillejauheen käyttäminen erityisten väritehosteiden aikaansaamiseksi päällysteissä on periaatteessa tunnettu (DE 35 07 595), mutta tässä tapauksessa päällysteseos kuitenkin valmistetaan lasisulatteen tai lasia muodostavan seoksen avulla. - Keksinnön mukaista on erityisesti käyttää grafiittia vast. lisäksi grafiittia hiutalemaisina pigmentteinä. On myös mahdollista käyttää hopeahiutaleita tai lisäksi hopeahiutaleita.

Keksinnön puitteissa voidaan käyttää mitä erilaisimpia fosfaattiin perustuvia sideaineliuoksia. Tällaisia, muita tarkoituksia varten, eli karkaistun lasin pinnan suojaamiseksi varten tarkoitettuja, on esitetty patenttikirjallisuudessa (DE 21 40 528). Keksinnön sopivimman rakennemuodon mukaan käytetään 50%:sta vesipitoista alumiini-fosfaattiliuosta, sopivimmin sellaista, jonka P_2O_5/Al_2O_3 -suhde on 5,3 - 3,7, ja tällöin lisätty määrä on 15-50 paino-osaa. Jos tämän lisäksi mukaan sekoitetaan muita lasi- ja keramiikkateollisuudessa tavallisesti käytettyjä väripigmenttejä, käytetään keksinnön sopivimman rakennemuodon mukaan värittäviä, spinelleihin tai sirkonaatteihin perustuvia, oksideja tai oksidipigmenttejä. Kaikki päällysteseokset, jotka keksinnön mukaisen menetelmän puitteissa ovat sopivia, voidaan nokea lisäämällä säätää sähköä johtaviksi, jolloin lisätty noki-määrä voi olla aina 10 paino-osaan asti.

Yleisen sekoitussäännön suhteen on keksinnön mukainen menetelmä tunnettu siitä, että käytetään 10-85 paino-osaa hiutalemaista epäorgaanista pigmenttiä ja 15-50 paino-osaa sideaineliuosta kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna. Tarkoituksenmukaisesti käytetään sideaine-liuosta, jonka kuiva-ainepitoisuus on ainakin 20 paino%.

Keksinnön mukaan yhdistetään hiutalemaisia pigmenttejä, erityisesti myös sellaisia, jotka muissa päällyste-elementeissä ovat sinänsä tunnettuja, ja fosfaattiin perustuvia sideaineliuoksia keskenään. Yllättäen saadaan täten sideaineseos, joka esitetyllä tavalla silkipainantamenetelmän avulla voidaan levittää ja kovettaa. Kovettaminen voi myös keksinnön puitteissa tapahtua lasilevyn taivutus- tai esijännitysprosessin aikana. Lasilevystä ja kovetetusta päällysteestä koostuvan aggregaatin murtolujuus ei tällöin yllättäen enää huonone. Itse päällyste täyttää mekaanisessa ja myös kemiallisessa mielessä kaikki sille asetettavat vaatimukset myös silloin, kun se grafiittia lisäämällä on tehty sähköä johtavaksi. Tämä ei ollut odotettavissa kun vallitsevan päällystysopin mukaan verrattavissa olevaa tarkoitusta varten lähdetään siitä, että päällysteseokseen sekoitetaan lasisulatetta vast. lasia muodostavaa seosta.

Suoritus-esimerkkejä

1) Musta silkipainanta- ja taivutuskykyinen väri laminoitua varmuuslasia varten.

Liukenevia fosfaatteja, nokea ja hienokiillepigmenttiä (raekoko $< 40 \text{ } \mu\text{m}$) sekoitetaan intensiivisesti vesipitoisessa liuoksessa. Käyttövalmis liuos sisältää tällöin suurin piirtein seuraavan kuiva-aineosuuden liuenneessa tai dispergoidussa muodossa

kiillettä	63 paino%
nokea	9 paino%
P ₂ O ₅	23 paino%
Al ₂ O ₃	5 paino%

Värin vesipitoisuus säädetään sellaiseksi, että väri on hyvin painettavissa tavanomaisella silkipainanta-automaatilla

ja seulakudoksen avulla, jossa on 62 lankaa/cm. Väriä käytetään kuten tavanomaista emaliin perustuvaa koriste-väriä. - Kahdesta yksittäisestä tasolasilevystä koostuvan ajoneuvon lasin, so. laminoidun varmuuslasilevyn, koristamiseksi painetaan levyille sen ympäri kiertävä musta reunus. Levyn kuivumisen jälkeen levypari varustetaan tavanomaisilla erotusvälineillä ja asetetaan yhteen siten, että painettu pinta on suunnattu sisäänpäin tuulilasinpyyhkimiä päin. Lopuksi levypari pannaan alttiiksi tavanomaiselle taivutusprosessille ja käsitellään edelleen laminoiduksi varmuuslasiksi. Musta koristereuna sijaitsee valmiin lasin välikerroksessa.

2) Sähköä johtava painettava koristeväri.

Vesipitoinen väriseos sisältää kuiva-aineosuutena grafiittia (raekoko $< 20 \mu\text{m}$) ja nokea sekä alumiinifosfaattia seuraavina osuuksina (paino%ssa):

grafiittia	67 paino%
nokea	8 paino%
P ₂ O ₅	21 paino%
Al ₂ O ₃	4 paino%

Väri levitetään silkkipainanta-automaatilla, jossa on seulakudos, jossa on 49 lankaa/cm, tasaisille tasolasilevyille ja kovetetaan 4 minuutin ajan 630°C:n lämpötilassa laboratorio-uunissa. Kerroksen ominaisvastus p on kovettamisen jälkeen $p = 0,023 \text{ Ohm} \times \text{cm}$.

3) Koristeväri helmikiiltotehosteella.

Väri sekoitetaan vedessä, joka tavanomaisen kiillejauheen sijasta sisältää nk. helmikiiltopigmenttiä, so. päällystetystä muskoviitti-kiilteestä koostuvaa pigmenttiä. - Värin kuiva-ainepitoisuuden koostumus on seuraava:

Iriodin 500	53 paino%
P ₂ O ₅	38 paino%
Al ₂ O ₃	9 paino%

Polttamisen jälkeen 630°C:n lämpötilassa 4 minuutin ajan syntyy värikerros, jolla on metallisesti pronssinvärisesti kimalteleva pinta.

Keksinnön puitteissa käyttökelpoisia kiillehiutaleita, joilla on metallioksidinen päällyste vast. menetelmä niiden valmistamiseksi on esimerkiksi esitetty seuraavissa patenttijulkaisuissa

US-PS 30 87 828 (DE-PS 14 67 466)
DE-PS 20 09 566
DE-PS 20 60 850
DE-OS 35 28 256

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä värillisen päällysteen levittämiseksi lasilevyn pinnalle, jolloin sekoittamalla valmistetaan tahnamainen-juokseva päällysteseos, päällysteseos levitetään silkipainantatekniikan avulla päällystettävälle pinnalle ja päällyste kovetetaan kuumentamalla lasilevystä ja päällysteestä koostuvaa aggregaatti, t u n n e t t u siitä, että hiutalemaisia epäorgaanisia pigmenttejä, joiden hiukkaskoko on alle 40 um, sopivimmin alle 20 um, jotka ovat ryhmästä

"kerrossilikaatteja,
oksideja,
metallimodifikaatioita,
hiilimodifikaatioita"

tai niiden seoksia sekoitetaan yhdessä fosfaattiin perustuvan sideaineliuoksen kanssa lasisulatevapaaksi päällysteseokseksi, sekä tämä päällysteseos välittömästi levitetään päällystettävälle pinnalle ja päällyste kovetetaan lämpötila-alueella 550 - 700°C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällysteseokseen lisäksi sekoitetaan muita, lasi- ja keramiikkateollisuudessa tavallisesti käytettyjä väripigmenttejä enintään 60 paino-osan, määränä.

3. Jonkin patenttivaatimuksista 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiutalemaisina pigmentteinä käytetään kiillejauhetta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään kiillejauhetta, jonka hiutaleet ovat varustetut metallioksidipäällysteellä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään grafiittia tai lisäksi grafiittia hiutalemaisina pigmentteinä.

6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään hopeahiutaleita tai lisäksi hopeahiutaleita hiutalemaisina pigmentteinä.

7. Jonkin patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vesipitoista alumiinifosfaattiliuosta sideaineena.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään 50%:sta vesipitoista alumiinifosfaattiliuosta, jonka P_2O_5/Al_2O_3 -suhde on alueella 5,3 - 3,7, jolloin lisätty määrä on 15-50 paino-osaa.

9. Jonkin patenttivaatimuksista 2-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mukana käytetään lisäksi spinelleihin tai sirkonaatteihin perustuvia värittäviä oksideja tai oksidipigmenttejä.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällysteseos säädetään sähköä johtavaksi lisäämällä nokea, jolloin lisätty nokimäärä on aina 10 paino-osaan asti.

11. Jonkin patenttivaatimuksista 1-10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään 10-85 paino-osaa hiutalemaisista epäorgaanisista pigmentteistä ja 15-50 paino-osaa sideaineliuosta, kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna.

12. Jonkin patenttivaatimuksista 1-11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään sideaineliuosta, jonka kuiva-ainepitoisuus on ainakin 20 paino%.

TUTKIMUSRAPORTTI

KÄÄNNÄ!

[illegible]