

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03815789.6

C03C 17/42 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 19/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1301928C

[22] 申请日 2003.6.25 [21] 申请号 03815789.6

[30] 优先权

[32] 2002. 7. 3 [33] DE [31] 10229833.5

[86] 国际申请 PCT/FR2003/001953 2003. 6. 25

[87] 国际公布 WO2004/007388 法 2004. 1. 22

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 4

[73] 专利权人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 H·豪泽 H·施塔德尔曼

A·卡斯珀

[56] 参考文献

DE19516863A 1996. 7. 4

WO0002825A 2000. 1. 20

EP0433137A 1991. 6. 19

FR2787061A 2000. 6. 16

审查员 苗 强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

热处理基材的标记

[57] 摘要

本发明涉及借助改变沉积在基材表面上的标记层, 直观标记热处理基材, 特别地玻璃板的方法, 该方法直观地指出实施热处理, 该方法在于在基材表面上产生粗糙标记底面, 以便使安放在其上的标记层具有紧密粘合连接, 这样使用机械办法都不会完全除掉。

1、借助改变安放在玻璃板表面上的标记层(8)，直观标记先淬火然后热处理的玻璃板(1)的方法，该方法直观地显示出热处理已经实施，其特征在于在玻璃板表面上产生标记底面(3)，其表面备有表面结构，并且其表面相对于玻璃板光滑表面以下述方式进行改变：在淬火与热处理之间安放在标记底面(3)表面上的标记层(8)与标记底面(3)所述表面具有紧密粘合连接，这样使用机械办法该标记层都不能被完全除掉，并且采用热处理永久性地改变所述标记层的颜料。

2、根据上述权利要求 1 所述的方法，其特征在于在淬火之前，在玻璃板表面上产生标记底面。

3、根据上述权利要求 1 或 2 中任一权利要求所述的方法，其特征在于使用含有热致变色色料的颜料作为标记层，在选定的热处理温度下其颜料会发生不可逆地转变。

4、根据上述权利要求 1 或 2 中任一权利要求所述的方法，其特征在于其热处理是热储存试验或均热试验。

5、根据上述权利要求 1 或 2 中任一权利要求所述的方法，其特征在于在玻璃板表面上，通过有限的局部化学和/或机械作用产生用于安放标记层(8)的标记底面(3)，在其作用过程中在这个表面中出现标记层(8)可以渗入的孔。

6、根据上述权利要求 1 所述的方法，其特征在于通过沉积有高低不平表面结构的涂层(5)，产生用于安放标记层(8)的标记底面(3)。

7、根据上述权利要求 2 所述的方法，其特征在于通过沉积有高低不平表面结构的涂层(5)，产生用于安放标记层(8)的标记底面(3)。

8、根据上述权利要求 6 所述的方法，其特征在于在有确定空余中间空间(7)的玻璃板表面上沉积涂层(5)，其中加入标记层(8)。

9、根据权利要求 6-8 中任一权利要求所述的方法，其特征在于采用丝网印刷法涂布涂层(5)，然后在安放标记层(8)之前进行烘干。

10、根据上述权利要求 9 所述的方法，其特征在于玻璃板(1)热淬火时烘干该涂层。

11、根据上述权利要求 1 或 2 中任一权利要求所述的方法，其特征在于标记底面(3)是在玻璃板表面上备有标记缓冲垫(2)表面的一部分。

12、根据上述权利要求 1 或 2 中任一权利要求所述的方法，其特征在于标记底面 (3) 的大小与表面结构以及安放在标记底面 (3) 上的标记层 (8) 的量与坚固性是彼此适合的，以便在成批生产中，在标记底面 (3) 上总是沉积同样量的标记层 (8) 材料。

13、根据上述权利要求 1 或 2 中任一权利要求所述的方法，其特征在于热处理的最高温度是 180-340℃。

14、先淬火，然后热处理的玻璃板 (1)，其玻璃板包括通过热处理可直观感觉改变的局部沉积标记层，其特征在于标记层 (8) 有标记底面 (3) 作为基础，该标记底面 (3) 具有适合于与标记层形成紧密连接的粗糙表面结构。

15、根据上述权利要求 14 所述的玻璃板 (1)，其特征在于所述标记层不能使用机械工具通过撕拉被完全除去。

16、根据上述权利要求 14 或 15 中任一权利要求所述的玻璃板，其特征在于通过在玻璃板表面内形成的孔产生标记底面 (3)。

17、根据上述玻璃板权利要求 14 所述的玻璃板，其特征在采用以图案或纬纱形式丝网印刷涂层 (5)，将标记底面 (3) 施用在玻璃表面上。

18、根据上述玻璃板权利要求 15 所述的玻璃板，其特征在采用以图案或纬纱形式丝网印刷涂层 (5)，将标记底面 (3) 施用在玻璃表面上。

19、根据上述权利要求所述 17 的玻璃板，其特征在于烘干其涂层 (5)，并构成贴在玻璃板表面上生产标记的一部分。

20、根据上述权利要求 17-19 中任一权利要求所述的玻璃板，其特征在于该涂层 (5) 包括交叉肋条格栅 (6)，其有到达玻璃板 (1) 表面的中间空间。

热处理基材的标记

本发明涉及一种热处理基材，特别地淬火玻璃板的标记方法，其涉及借助改变安放在玻璃板表面上的标记层，直观标记先淬火然后热处理的玻璃板的方法，以及采用这种方法标记的基材。

这些原始的特征来自 WO-A1-00/02825，其中描述了一种在热处理后标记玻璃板的方法。根据该说明书的优选应用情况，淬火后进行了老化试验的淬火玻璃板都有局部着色的标记。分别地在玻璃板表面上预确定的地方或在覆盖玻璃板的薄层上，在淬火后而在老化前，例如采用丝网印刷法局部涂布特定的热致变色有机颜料，这样可使用其颜料进行这种标记。

通过热储存试验 (essai de stockage à chaud)，还称之为均热试验 (Heat Soak Test)，表明淬火玻璃板不含有危险的硫化镍夹杂物。人们知道在淬火玻璃板的寿命期间，这样一些夹杂物可能导致突然的自发断裂，其结果是不可预见的。热储存试验时，其间这些玻璃板根据预定的时间-温度曲线要加热到最高温度一般为 180-340℃，特别地接近 300℃，玻璃板在安装前会随机地发生破裂。这种玻璃板淬火在这些温度下还没有消失。无论如何，这个热储存试验花去了许多时间，需要相对高的设备费用。

如果试验前涂布这种热致变色颜料，这种颜料本身因其不可逆的转化而发生永久变化。因此，可能立刻显示出这些试验/结束热处理的淬火玻璃板应进行热储存试验。采用适当方法进行热储存试验后就可以很清楚地鉴定出甚至非常小的残留颜料。

对于这里所描述的应用，含有六氟基铁(II、III)酸盐化学化合物作为热致变色色料的一些热致变色颜料可能是适合的。这样一种可在市场上获得的色料实例是“Mannox Blue 510”。该颜料因其组成应该在玻璃上有良好的粘附性。

这种性质的着色标记与其中的瓷漆是不可相比的。它们不能渗透到玻璃表面内或以持久方式与其玻璃表面连接。相反地，在热储存试验后，原则上可以使用钢片或钢丝将它们从玻璃表面上除掉，实际上

完全没有留下任何的痕迹。由此可以得出，试验玻璃板可靠鉴定是不可能的，换句话说，人们不可能肯定地排除无颜料标记的玻璃板不能经受热储存试验。于是，不希望地制约了描述其颜料标记特征的值，和由此推定其外观质量。

此外，然而已在淬火前涂敷标记颜料应无可能，而仅通过热淬火才产生颜料的变化，也不用接着进行热储存试验。上述颜料在明显超过 300℃ 的高温(例如玻璃淬火所必需的温度(大大超过 600℃))作用之后失去其与玻璃表面的任何粘附作用，以致它们不再能用于这种标记。

人们由 DE-C1-39 40 749 还可以知道玻璃板耐久标记或印刷的其它方法，其中在采用丝网印刷法沉积的层中颜料会发生局部变化，由于这种变化，所研究玻璃板不可避免地显现出个体特征。这种情况在下述已知方法中亦发生过：在无机丝网印刷膏印刷之前，在玻璃板表面上，根据预定图案局部涂敷由有机材料(颜料或墨水)组成的标记。已涂敷的丝网印刷膏在高温下烘干时，这些有机组分会蒸发掉。于是，在这种有机涂层中会出现用直观方法可明显看得见的局部波动或甚至孔洞。只是同时除去烘烤无机涂层才可能改变或消除这些图案。

另外还知道(DE-C2-41 11 625、EP-B1-0 281 351)，采用丝网印刷法在基材上沉积的涂层中产生了呈类似条纹或花样的结构。在上述的情况下，这些局部的不均匀性可分别用于改善在烘干操作后强导电丝网印刷膏焊接能力，以及改善焊接点的粘附性。

本发明的目的是提出一种在热处理过程中用于基材直观标记的方法，该方法可保证这种标记颜料不会从基材表面被机械除掉，其结果是可永久地标记基材。还应提出一种有本发明标记的基材，特别是玻璃板。

关于该方法，根据本发明，采用借助改变安放在玻璃板表面上的标记层，直观标记先淬火然后热处理的玻璃板的方法可解决这个问题，该方法直观地显示出热处理已经实施，其中在玻璃板表面上产生标记底面(3)，其表面备有表面结构，并且其表面相对于玻璃板光滑表面以下述方式进行改变：在淬火与热处理之间安放在标记底面(3)表面上的标记层(8)与标记底面(3)所述表面具有紧密粘合连接，这样使用机械办法该标记层都不能被完全除掉，并且采用热处理永久性地

改变所述标记层的颜料。构成一种具有下述技术特征的相应的基材：包括通过热处理可直观感觉改变的局部沉积标记层，其特征不在于标记层(8)有标记底面(3)作为基础，该标记底面(3)具有适合于与标记层形成紧密连接的粗糙表面结构，并且采用机械方法通过撕拉不能完全被除掉。根据各种实施方式中的这些技术特征构成了这些主题的有利实施方式。

本发明的一方面涉及借助改变安放在玻璃板表面上的标记层，直观标记先淬火然后热处理的玻璃板的方法，该方法直观地显示出热处理已经实施，其中在玻璃板表面上产生标记底面，其表面备有表面结构，并且其表面相对于玻璃板光滑表面进行改变，以便在淬火与热处理之间安放在其上的标记层具有紧密粘合连接，这样使用机械办法都不会从标记底面完全除掉，并且采用热处理永久性地改变其颜料。

根据上述方法，本发明的一个优选实施方式涉及在淬火之前，在玻璃板表面上产生标记底面。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中使用含有热致变色色料的颜料作为标记层，在选定的热处理温度下其颜料会发生不可逆地转变。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中其热处理是热储存试验或均热试验。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中在玻璃板表面上，通过有限的局部化学和/或机械作用产生用于安放标记层的标记底面，在其作用过程中在这个表面中出现标记层可以渗入的孔。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中通过沉积有高低不平表面结构的涂层，产生用于安放标记层的标记底面。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中在有确定空余中间空间的玻璃板表面上沉积涂层，其中加入标记层。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中采用丝网印刷法涂布涂层，然后在安放标记层之前进行烘干。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中玻璃板热淬火时烘干该涂层。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中标记底面的大小与表面结构以及安放在标记底面上的标记层的量与坚固性是彼

此适合的，以便在成批生产中，在标记底面上总是沉积同样量的标记层材料。

根据上述方法，本发明的另一个优选实施方式涉及其中热处理的最高温度是180-340℃。

本发明另一方面涉及一种先淬火，然后热处理的玻璃板，其玻璃板包括通过热处理可直观感觉改变的局部沉积标记层，其中标记层有标记底面作为基础，该标记底面具有适合于与标记层形成紧密连接的粗糙表面结构，并且采用简单办法还不能完全被除掉。

根据上述玻璃板，本发明的一个优选实施方式涉及其中通过在玻璃板表面内形成的孔产生标记底面。

根据上述玻璃板，本发明的另一个优选实施方式涉及其中采用以图案或纬纱形式丝网印刷涂层(5)，将标记底面(3)施用在玻璃表面上。

根据上述玻璃板，本发明的另一个优选实施方式涉及其中烘干其涂层，并构成贴在玻璃板表面上生产标记的一部分。

根据上述玻璃板，本发明的另一个优选实施方式涉及其中该涂层包括交叉肋条格栅，其有到达玻璃板表面的中间空间。

为了防止采用机械办法可以分别除掉该标记层与标记颜料，在淬火前在基材表面上产生一个标记底面。这种标记底面备有表面结构，该表面结构与通常的(光滑)表面不同，并且特别可以使着色底面与涂敷其上的标记层之间紧紧粘接起来，必要时甚至让其标记层深入地进入其基材内。

例如通过化学作用和/或机械作用(酸侵蚀、喷砂、研磨)，从粘附特别好的意义上讲局部改变标记热致变色颜料的光滑表面，与此同时通过局部改变基材本身的光滑表面，可以产生这种标记底面。在此情况下，该基材表面上应该出现轻微不平或小的孔洞，它们对一般的基材印刷没有相反的影响，但它们却能很好地构成安放标记的基础，这时只有花很高的费用才可除掉它们，同时还几乎总是留下痕迹。

另一个可供选择的方案在于呈待烘干涂层形式的辅助表面结构沉积物，热淬火时尤其如此。如此形成的标记底面还可构成有微孔的表面，或者还可以适当方式结构化，这样在其表面上一方面可以很好地粘附标记颜料，因此，另一方面实际上还不能除掉其标记颜料而不留

下痕迹。

如果待烘干涂层构成其标记底面，这时其标记底面应制作出具有有利于热致变颜料粘附和渗透的表面结构，该表面结构为可中断覆盖该表面涂层的结构化纬纱（trame）或图案形式。在已经讨论的丝网印刷技术状况中，描述了必要时在厚度中间，因此直到该基材表面有这样一种中断涂层的可能性。但是还可能产生不规则的混乱结构。

如果考虑将本发明改进标记底面作为基材标记缓冲垫（tampon）的一部分，以特别不连续的方式，以相对低的增加成本可以制作其标记底面。淬火玻璃板在大部分时间里都有生产缓冲垫，这种垫能够让生产者本人而不是在生产时添上生产日期等。这个部位可以接受带颜料标记平面/表面部分的新应用。

如果通过改变基材自身表面产生这种标记底面，则还有可能借助所谓的雕刻缓冲垫制作可再现的预定识别标记。根据所涉及的基材（例如玻璃板）厚度，这种标记底面甚至可以置于其边缘上，因此处在特别不易见到的地方。原则上还可以更高的成本将印刷标记底面贴到玻璃板边缘上。

这种结果是这样的，即标记底面上有限的细微高低不平（条纹、小孔）局部地出现在基材表面上，同时与余下的基材表面相比它的内表面也是粗糙的。待涂敷的标记颜料填满这些高低不平，并与它们的粗糙表面连接起来。

自然地，还可以考虑在单一基材上有多种标记底面，同样还可以将上述两种实施方式彼此结合起来。

由于该标记层与相邻标记底面的结构化表面紧密连接，因此不再有可能用玻璃制品工匠的刨子、刀片或其它工具完全除掉这种颜料。甚至使用钢丝强烈擦拭时，使用显微镜总还能辨认出残留的颜料。同样地，使用何种颜料，都可以毫无问题通过分析进行确定。

然而，除涂敷的烘干涂层或表面结构外，如果进行非允许的试验，在所有情况下在基材表面上都留下明显的痕迹，这样对相关基材是否已使用可产生怀疑。

通过下面实施例附图和详细描述可提供本发明主题的其它细节和优点。

在这些附图中：

图 1 表示在淬火玻璃板上印刷和烘干的生产缓冲垫的实施方式，该缓冲垫有本发明的标记；和

图 2 表示通过标记区域的、沿图 1 线 II-II 的无特定比例的放大横剖面。

根据图 1，在只是用一部分说明的淬火玻璃板表面上，印刷和烘干了生产缓冲垫 2。它一方面给出了制造地点和任选地制造者的标记。另外，该缓冲垫 2 表明它涉及淬火的整块玻璃板。ESG 表示淬火的安全玻璃板，“H”表示已进行热储存试验，并且它还表示相应的 DIN 标准。

根据本发明，在缓冲垫上加一个辅助标记底面 3，其上还有与图 2 相关的细节。

应该一下子就提到这个辅助标记底面 3 不应强制地与缓冲垫 2 粘结，它与作为实施例给出的表达方式不同，但它还可以置于该玻璃板表面其它任何地方，甚至置于边缘上。无论如何，这里展示的配置显得最有意义，因为应该能够直观地控制该缓冲垫 2，毫无困难地完全除掉，因此同时还可以识别其标记 3。

如由图 2 放大剖面图看得出的，标记 3 底面基本上由扁平元件 5 组成，该扁平元件 5 由适当待烘干膏组成，在缓冲垫 2 贴到玻璃板 1 表面 4 上的同一操作过程中贴扁平元件 5。该元件 5 在这里呈被圆线包围的纬纱状，有肋条 6，如图 1 已经说明的那样。这些肋条 6 高出玻璃板表面约 5-35 微米，并且每次都确定了这些中间空间 7，在其空间底部，玻璃板表面可以是空的。

在元件 5 覆盖的表面上，放置热致变色颜料的图案 (peinture) 8，这种颜料可渗入中间空间 7，但也已覆盖或可以覆盖该纬纱肋条 6 的上表面。这些中间空间 7 应该足够大到能让颜料 8 渗入，但应该足够小到能确实不允许用机械工具通过简单撕拉加以除去。从生产工艺的观点来看，中间空间的宽度 W 例如 0.5-0.7mm 不会构成问题。元件 5 高出基材表面的高度尺寸比中间空间宽度明显大得多。

对于本发明的目的，绝对不需要让颜料 8 渗入直到玻璃表面。正如在前面已经提到的，防止从元件 5 底部非允许完全除掉颜料而又无任何残留物和无痕迹就足够了。由于丝网印刷扁平元件在烘干后有一些孔隙度，所以甚至能够想象考虑呈连续点状或连续基底状的元件 5

为沉积的热致变色颜料，这样能够被固定在它们的孔中。不过，这里优选地应提到一种衬垫，因为它有利于合乎规定地定型定量沉积热致变色颜料 8。这归因于在实施热储存试验之前在在线的工业过程中使着色标记自动化，于是还降低了成本。

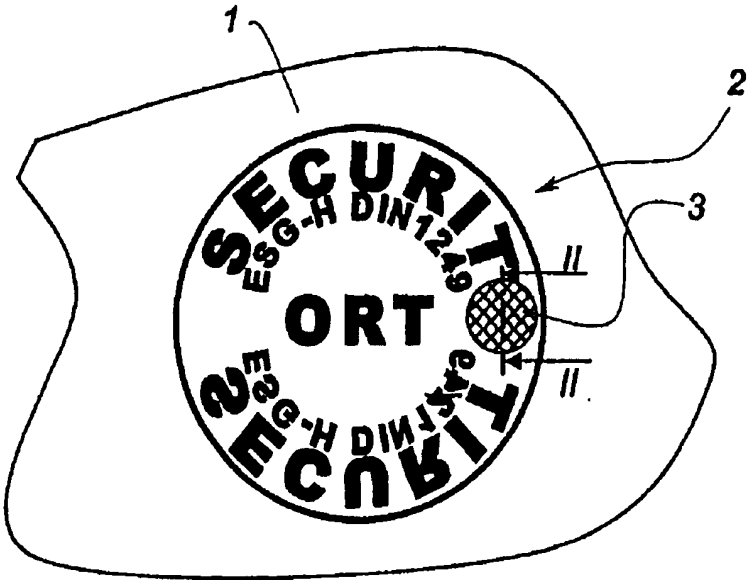


图 1

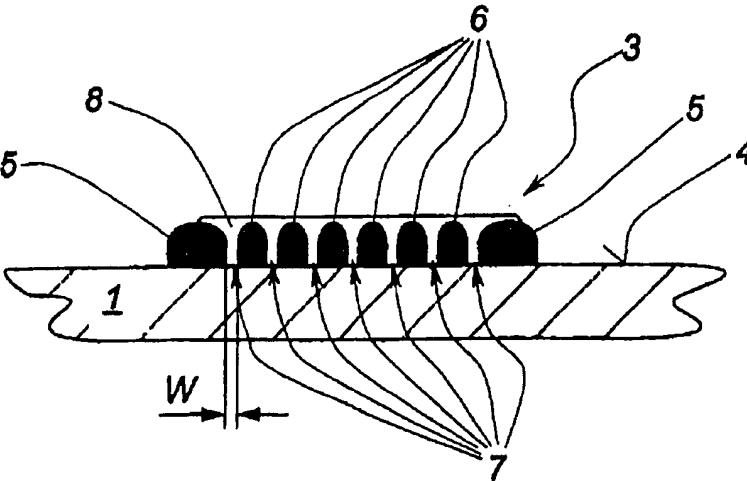


图 2