



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0145597
(43) 공개일자 2016년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 8/14 (2006.01) C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 8/14 (2013.01)
C03C 17/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7029068
(22) 출원일자(국제) 2015년04월21일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년10월19일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2015/051079
(87) 국제공개번호 WO 2015/162375
국제공개일자 2015년10월29일
(30) 우선권주장
1453709 2014년04월24일 프랑스(FR)

(71) 출원인
쎈-고벵 글래스 프랑스
프랑스, 에프-92400 꾸르브르와, 아비뉴 달자스 18
(72) 발명자
샤본느 카멜
프랑스 02200 수아송 아브니 드 샤토-티에리 158
두쿠르티아 엘로디
프랑스 60200 콩피에뉴 스퀘르 드 라 마르 고드리 5세
(74) 대리인
양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 일방향 투시를 위한 인쇄된 패턴 및 보호 하층이 구비된 유리 기판의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 a) 10 nm 이상의 두께를 가지며 산화물을 기재로 하는 하나 이상의 보호 층을 유리 기판 상에 침착시키고; b) 상이한 조성의 두 개 이상의 층을 보호 층 상에 침착시키며, 여기서 이들 층들 중 하나의 조성은 하나 이상의 무기 안료를 함유하며 유리 프린트를 포함하지 않고, 다른 층의 조성은 하나 이상의 유리 프린트, 및 유리 프린트를 포함하지 않는 층의 안료와 상이한 색상을 갖는 하나 이상의 무기 안료를 함유하는 에나멜이고, 유리 프린트를 포함하지 않는 층을 패널의 표면의 전부 또는 일부에 걸쳐 침착시키고, 에나멜 층을 원하는 패턴(들)의 형태로 스크린 인쇄함으로써 침착시키고; c) 상기 층으로 코팅된 패널을 에나멜을 소성시키기에 충분히 높은 온도로 가열하고; d) 에나멜에 의해 고정되지 않은 안료, 즉 패턴(들) 외부에 위치한 안료를 제거하며, 여기서 안료(들)의 입자 및 유리 프린트(들)의 입자는 유사한 크기를 갖고, 특히 입자의 50%가 7 μm 미만의 크기를 갖는 입자 크기 분포를 가짐을 특징으로 하는, 정확하게 일치하는 복수의 층으로 구성된 하나 이상의 개별 에나멜 패턴을 포함하며 일방향 투시 기능을 제공하는 유리 패널의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C03C 17/3411 (2013.01)

C03C 2217/477 (2013.01)

C03C 2217/485 (2013.01)

C03C 2217/72 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 10 nm 이상의 두께를 가지며 산화물을 기재로 하는 하나 이상의 보호 층을 유리 기판 상에 침착시키고,
- b) 상이한 조성의 두 개 이상의 층을 보호 층 상에 침착시키며, 여기서 층들 중 하나의 조성은 하나 이상의 무기 안료를 함유하며 유리 프릿을 포함하지 않고, 다른 층의 조성은 하나 이상의 유리 프릿, 및 유리 프릿을 포함하지 않는 층의 안료와 상이한 색상을 갖는 하나 이상의 무기 안료를 함유하는 에나멜이고, 유리 프릿을 포함하지 않는 층을 판유리의 표면의 전부 또는 일부에 걸쳐 침착시키고, 에나멜 층을 원하는 패턴(들)의 형상으로 스크린 인쇄함으로써 침착시키고,
- c) 상기 층으로 코팅된 판유리를 에나멜을 소성시키기에 충분한 온도에서 가열하고,
- d) 패턴(들) 외부에 위치하며 에나멜에 의해 고정되지 않은 안료를 제거하며, 여기서 안료(들)의 입자 및 유리 프릿(들)의 입자는 유사한 크기를 갖고, 특히 입자의 50%가 7 μm 미만의 크기를 갖는 입자 크기 분포를 갖는 것을 특징으로 하는, 정확하게 정렬된 다수의 층으로 구성된 하나 이상의 개별 에나멜 패턴을 포함하는 일방향 투시 유리 판유리의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유리 프릿을 포함하지 않는 층을 보호 층 상에 4 내지 15 μm 의 두께로 침착시키고, 이어서 에나멜 층을 스크린 인쇄에 의해 10 내지 100 μm 의 두께로 침착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 에나멜 층을 보호 층 상에 10 내지 100 μm 의 두께로 침착시키고, 이어서 유리 프릿을 포함하지 않는 층을 4 내지 30 μm 의 두께로 침착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 침착된 보호 층이 산화규소 또는 산화티타늄의 층인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 보호 층이 마그네트론 스퍼터링에 의해 침착된 산화규소의 층인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 보호 층의 두께가 10 내지 150 nm, 바람직하게는 20 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)가 상이한 속성 및 두께를 갖는 두 개의 연속적인 보호 층을 침착시키는 것으로 이루어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 프릿을 포함하지 않는 층에서 사용되는 무기 안료가 건조 단계 후 흑색 색상을 부여할 수 있는 안료로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 안료가, 바람직하게는 산화물 또는 황화물 형태의, 크로뮴, 철, 망가니즈, 구리 및/또는 코발트를 기재로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 유리 프릿이 산화납 PbO를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 유리 프릿이 산화비스무트 Bi_2O_3 및/또는 산화아연 ZnO를 기재로 하는 보로실리케이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 유리 프릿이 35 내지 75 wt%의 SiO_2 및 20 내지 40 wt%, 유리하계는 25 내지 30 wt%의 Bi_2O_3 또는 4 내지 10 wt%의 ZnO를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, Bi_2O_3 을 함유하는 유리 프릿이 550 내지 580℃의 범위, 바람직하게는 568℃의 연화점을 가지며, ZnO를 함유하는 프릿이 600℃ 미만의 연화점을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 에나멜의 무기 안료가 유리 프릿을 포함하지 않는 층에서 사용되는 안료와 상이한 색상을 가지며, 바람직하게는 흑색 이외의 색상을 부여하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 에나멜 층의 안료가 건조 단계 후 백색 색상을 부여할 수 있는 안료로부터 선택되고, 바람직하게는 TiO_2 를 기재로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 에나멜 층에서 사용되는 안료가 백색 이외의 색상을 가지며, 예를 들어, Cr_2O_3 , Co_3O_4 또는 Fe_2O_3 을 기재로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 에나멜의 조성에서 안료의 비율이 5 내지 25 wt%, 바람직하게는 10 내지 20 wt%의 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 에나멜-기재의 패턴을 포함하는 인쇄된 유리 기판의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 인쇄된 유리 기판은 다양한 응용분야에서, 장식적 및/또는 기능상 목적을 위해, 예컨대 예를 들어 건물 또는 자동차를 위한 창유리로서 사용된다. 특히 출원 WO 2012/172269에는 일방향 투시 유리 판유리의 제조 방법이 기술되어 있다. 이러한 유형의 창유리 유닛은 건물 또는 차량 내부에 있는 관찰자로 하여금 외부 환경을 정상적으로 볼 수 있게 하면서도 외부에 있는 관찰자로 하여금 내부를 볼 수 없게 한다. 종종 흑색 색상이며 유리 프릿을 포함하지 않는 안료의 제1 층을 원하는 패턴의 형상으로 유리 기판에 직접 적층하고, 이어서 유리 프릿 및 흑색 이외의 밝은 색상, 예를 들어 백색의 안료를 포함하는 에나멜의 제2 층을 패턴 전부에 걸쳐 침착시킴으로써, 이러한 창유리 유닛을 수득한다. 상기 조립체를 에나멜을 소성시키기에 충분한 온도에 노출시킨다. 에나멜 소성 상 동안에, 에나멜의 제2 층 내에 존재하는 유리 프릿은 연화되어 기판의 유리에 결합함으로써, 흑색 안료를 보존한다. 소성 후에, 패턴의 외부에 침착되고 에나멜에 의해 고정되지 않은 흑색 안료를 적절한 처리를 사용하여, 예를 들어 진공 흡입 또는 공기 또는 물 분사를 통해 제거한다. 흑색 안료가 백색과 같은 밝은

색상의 층 내로 이동하는 것을 방지하여 백색이 회색 색조로 인지되는 것을 방지하기 위해, 출원 WO 2012/172269에는, 한편으로는 유사한 크기의 입자를 갖는 안료 및 유리 프릿을 사용하고 다른 한편으로는 더 두꺼운 두께의 에나멜의 제2 층을 침착시킬 것이 제안되어 있고, 여기서 소성 또는 가열 전의 안료 층의 두께는 4 내지 15 μm 이고 소성 또는 가열 전의 에나멜 층의 두께는 20 내지 100 μm 이다. 안료를 유리에 고정시키는 단계를 일반적으로 600 내지 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는 소성을 통해 수행한다. 그러나, 특정한 샘플은, 특히 흑색 안료의 특정한 화합물이 백색 에나멜로 피복되지 않은 위치로 이동함으로 인해, 소성 후에 착색되어 있다는 것이 밝혀졌다. 이러한 착색된 외관은 소성이 수행된 온도가 높은 경우에 더욱 더 두드러진다. 유리 기판을 세정한 후에도, 이러한 흑색 착색은 사라지지 않으며, 이는 아마도 흑색 안료가 유리의 표면으로 이동했기 때문일 것이다. 그러나 유리의 색조는 영구적이지가 않고, 이는 화학적 식각 또는 침출에 의해, 예를 들어 산 식각에 의해 사라진다. 그러나, 이렇게 색조가 소성 및 시간에 따라 변동하면, 제품의 사용 수명 내내 안정한 제품을 수득할 수 없다. 본 발명은 상기에 설명된 단점을 없앨 수 있다.

발명의 내용

[0003] 본 발명은

[0004] a) 10 nm 이상의 두께를 가지며 산화물을 기제로 하는 하나 이상의 보호 층을 유리 기판 상에 침착시키고,

[0005] b) 상이한 조성의 두 개 이상의 층을 보호 층 상에 침착시키며, 여기서 층들 중 하나의 조성은 하나 이상의 무기 안료를 함유하며 유리 프릿을 포함하지 않고, 다른 층의 조성은 하나 이상의 유리 프릿, 및 유리 프릿을 포함하지 않는 층의 안료와 상이한 색상을 갖는 하나 이상의 무기 안료를 함유하는 에나멜이고, 유리 프릿을 포함하지 않는 층을 판유리의 표면의 전부 또는 일부에 걸쳐 침착시키고, 에나멜 층을 원하는 패턴(들)의 형상으로 스크린 인쇄함으로써 침착시키고,

[0006] c) 상기 층으로 코팅된 판유리를 에나멜을 소성시키기에 충분한 온도에서 가열하고,

[0007] d) 패턴(들) 외부에 위치하며 에나멜에 의해 고정되지 않은 안료를 제거하며, 여기서 안료(들)의 입자 및 유리 프릿(들)의 입자는 유사한 크기를 갖고, 특히 입자의 50%가 7 μm 미만의 크기를 갖는 입자 크기 분포를 갖는,

[0008] 정확하게 정렬된 다수의 층으로 구성된 하나 이상의 개별 에나멜 패턴을 포함하는 일방향 투시 유리 판유리의 제조 방법에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 제1 실시양태에 따라, 단계 b) 동안에, 유리 프릿을 포함하지 않는 층을 보호 층 상에 4 내지 15 μm 의 두께로 판유리의 표면의 전부 또는 일부에 걸쳐 침착시키고, 이어서 에나멜 층을 10 내지 100 μm 의 두께로 원하는 패턴(들)의 형상으로 스크린 인쇄함으로써 침착시킨다.

[0010] 또 다른 실시양태에 따라, 단계 b) 동안에, 에나멜 층을 보호 층 상에 10 내지 100 μm 의 두께로 원하는 패턴(들)의 형상으로 침착시키고, 이어서 유리 프릿을 포함하지 않는 층을 4 내지 30 μm 의 두께로, 판유리의 표면의 전부 또는 일부에 걸쳐 침착시킨다.

[0011] 단계 b) 동안에 침착된 각각의 층의 두께를 습윤 층 상에서, 즉 소성 단계 c) 전에 측정한다.

[0012] 단계 b)에서 수행되는, 층의 각각의 연속적인 침착 후에는, 제2 층을 침착시키기 전에, 열 처리 단계를 수행하는 것이 유리하다. 이러한 처리의 온도는 일반적으로 70 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 바람직하게는 110 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 범위이다. 처리를 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방법에 따라, 예를 들어 적외선 램프를 사용하여 수행할 수 있다.

[0013] 무기 안료 및 에나멜 층을 침착시키기 전에, 보호 층을 유리 기판 상에 침착시키면, 유리하게도, 종래 기술의 방법에서 소성 후에 관찰될 수 있는 회색 색조를 개선하거나 심지어는 제거할 수 있다. 보호 층은 소성 단계 동안에 장벽 층으로서 작용하고 안료가 기판으로 이동하여 결론적으로 원치 않는 착색을 나타내는 것을 방지한다.

[0014] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서 침착되는 보호 층은 산화규소 또는 산화티타늄의 층이다. 더욱 더 바람직하게는, 보호 층은 산화규소의 층이다. 이것은 예를 들어 마그네트론 스퍼터링에 의해 침착될 수 있다. 이러한 유형의 층은 투명하고 중성이고 결론적으로 기판의 착색 또는 보호 층으로 코팅된 기판의 광학적 성질을 변경시키지 않는다는 이점을 갖는다. 마그네트론 스퍼터링에 의한 침착을 통해, 보호 층으로서의

역할을 잘 수행하는 충분히 조밀한 층을 수득할 수 있다.

- [0015] 보호 층은 시간이 경과함에 따라 내구성을 갖고 노화되지 않는다는 이점을 갖는다.
- [0016] 바람직하게는, 보호 층의 두께는 10 내지 150 nm이다. 더욱 더 바람직하게는, 이것은 20 내지 100 nm이다.
- [0017] 한 실시양태에 따라, 본 발명에 따른 방법의 단계 a)는 상이한 속성 및 두께를 갖는 산화물을 기재로 하는 두 개의 연속적인 층을 침착하는 것으로 이루어질 수 있다.
- [0018] 선택된 보호 층에 따라서는, 약간의 착색을 코팅된 기판에 제공할 수 있다. 따라서, 산화티타늄으로 만들어진 보호 층을 침착시키면, 약간 황색 착색을 코팅된 기판에 제공할 수 있다. 종래 기술의 방법에서 관찰된 원치 않는 회색 색조와는 달리, 이러한 착색은 에나멜의 소성 온도와는 상관없이 균일하고 시간이 경과함에 따라 안정하다.
- [0019] 단계 b)에서 수행되는, 유리 프릿을 포함하지 않는 안료 층의 침착을, 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 수단, 특히 평판 또는 회전 스크린 인쇄를 사용하여 수행할 수 있다.
- [0020] 무기 안료는 바람직하게는 소성 단계 후 흑색 색상을 부여할 수 있는 안료로부터 선택된다. 예를 들어, 특히 산화물 또는 황화물 형태의, 크로뮴, 철, 망가니즈, 구리 및/또는 코발트를 기재로 하는 안료가 언급될 수 있다. 크로뮴-기재의 안료는 진한 흑색 색상을 가질 수 있지만, 그의 잠재적인 독성 및 그의 재활용과 관련된 문제 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 바람직하게는, 유리 프릿을 포함하지 않는 층에서 사용되는 무기 안료는 크로뮴을 포함하지 않는다.
- [0021] 유리하게는, 흑색 무기 안료는 최종 유리 판유리에 대해 측정 시 15 이하, 바람직하게는 10 이하인, CIE (1931) Lab 색공간(color space)에서 정의된 바와 같은 명도 L^* 을 갖는다.
- [0022] 침착을 스크린 인쇄를 통해 수행하는 경우, 안료를 일반적으로, 혼합물이 스크린-인쇄용 스크린의 메쉬를 정확히 통과할 수 있도록 점도를 조절하는 것을 허용하는 유기 매질과 함께 혼합한다. 혼합물의 점도는 일반적으로 80 내지 120포아즈의 범위, 바람직하게는 약 100포아즈이다.
- [0023] 유기 매질은 또한 후속 에나멜 조성물 층이 적층될 때까지 안료를 임시로 고정시키는 기능을 갖는다.
- [0024] 최종 에나멜에 공극 및 균열이 나타나는 것을 막기 위해 유기 매질을 에나멜의 소성 단계의 개시 시에 제거할 수 있어야 한다. 이것은 일반적으로, 바람직하게는 "중질" 또는 테르펜 알콜("송유(pine oil)")의 혼합물을 기재로 하며 가능한 한 안료가 판유리의 표면에 임시로 고정되는 강도를 증가시키는 하나 이상의 수지와 조합된 유기 용매이다.
- [0025] 바람직하게는, 유리 판유리 상에 침착된 유리 프릿을 포함하지 않는 안료의 층의 두께는 6 내지 10 μm 의 범위이다.
- [0026] 에나멜 조성물의 침착을 스크린 인쇄를 통해 수행한다. 스크린 인쇄는, 인쇄될 패턴(들)이 재현되는 직물로 이루어진 스크린-인쇄용 스크린, 및 에나멜 조성물로 하여금 인쇄될 패턴(들)에 상응하는 개구를 통해 스크린의 메쉬를 통과하게 하고 상기 에나멜 조성물을 지지체 상에 침착시키도록 충분한 전단력을 가하는 것을 허용하는 독터 블레이드를 사용하는, 널리 공지된 인쇄 기술이다. 스크린-인쇄용 스크린은 에나멜 조성물 내에 함유된 입자의 크기와 양립할 수 있는 메쉬 크기를 가져야 한다. 상기 스크린을 형성하는 필라멘트는 강철 필라멘트 또는 중합체성 물질, 예를 들어 폴리에스테르로 만들어진 필라멘트일 수 있다. 센티미터 당 필라멘트의 개수는 일반적으로 120 내지 180개의 범위이고, 바람직하게는 약 150개이다. 바람직하게는, 필라멘트 직경은 25 내지 35 μm 의 범위이다.
- [0027] 스크린 인쇄될 에나멜 조성물은 유리 프릿 및 무기 안료를 상기에 정의된 바와 같은 유기 매질과 혼합함에 의해 수득된다. 표현 "유리 프릿"이란 유리로 전환될 수 있는, 분말 형태의 산화물-기재 유리화가능한 조성물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명에 따른 방법에 따라, 유리 프릿은 단계 b)에서 사용되는 안료의 입자 크기에 필적할만한 크기를 갖는 입자 형태를 갖는다. 유리 프릿은 입자 크기가 작을 뿐만 아니라 연화점도 마찬가지로 낮기 때문에, 유리 프릿은 안료를 감싼 채로 판유리의 표면으로 쉽게 이동할 수 있으므로, 안료는 유리에 안정적 및 내구적으로 고정된다.
- [0028] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 유리 프릿은 환경 보호와 관련된 이유 때문에 산화납 PbO 을 포함하지 않는다. 바람직하게는, 유리 프릿은 산화비스무트 Bi_2O_3 및/또는 산화아연 ZnO 를 기재로 하는 보로실리케이트이

다. 예를 들어, Bi_2O_3 -기재의 유리 프릿은 35 내지 75 wt%의 SiO_2 및 20 내지 40 wt%, 유리하계는 25 내지 30 wt%의 Bi_2O_3 를 함유한다. 이러한 유리 프릿은 550 내지 580°C의 범위, 바람직하게는 568°C의 연화점을 갖는다. 예를 들어, ZnO -기재의 유리 프릿은 35 내지 75 wt%의 SiO_2 및 4 내지 10 wt%의 ZnO 를 함유한다. 이러한 유리 프릿은 600°C 미만의 연화점을 갖고, 이는 560 내지 590°C의 범위, 바람직하게는 577°C이다.

[0029] 이미 명시된 바와 같이, 에나멜 층 내에 포함된 무기 안료는 유리 프릿을 포함하지 않는 층에서 사용되는 안료와 상이한 색상을 갖고, 바람직하게는 흑색 이외의 색상을 부여한다. 바람직하게는, 안료는 소성 단계 c) 후에 백색 착색을 갖는 것으로 선택된다. 이러한 안료는 특히 산화티타늄 TiO_2 이다. 유리하계는, 백색 무기 안료는 최종 유리 판유리에 대해 측정 시 65 내지 85의 범위인, CIE (1931) Lab 색공간에서 정의된 바와 같은 명도 L^* 을 갖는다. 안료는 백색 이외의 색상일 수 있고, 예를 들어 Cr_2O_3 (녹색 착색), Co_3O_4 (청색 착색) 또는 Fe_2O_3 (오렌지색 착색)을 기재로 한다. 유리 프릿 조성물 중 안료의 비율은 5 내지 25 wt%, 바람직하게는 10 내지 20 wt%의 범위이다.

[0030] 유리 프릿, 무기 안료 및 유기 매질을 포함하는 혼합물의 점도는 일반적으로 100 내지 300포아즈, 바람직하게는 180 내지 200포아즈의 범위이다.

[0031] 바람직하게는, 안료 층 상에 침착된 에나멜 층의 두께는 10 내지 100 μm , 바람직하게는 20 내지 80 μm 의 범위이다.

[0032] 임의로, 소성 단계 c) 전에, 제1 층 및 에나멜 층 내에 존재하는 안료와 상이한 색상을 갖는 안료의 부가적인 층을 에나멜 층에 적층할 수 있다. 이러한 부가적인 층을 일반적으로, 이것이 에나멜 층의 표면을 부분적으로 피복하도록 적층하면, 비교적 복잡한 다색 패턴을 획득할 수 있다. 경우에 따라, 층을 침착시킨 후에 및 후속 층을 적층하기 전에, 유기 매질의 양을 감소시키기 위해 이를 열 처리할 수 있다. 처리 온도는 일반적으로 70 내지 150°C의 범위, 바람직하게는 110°C 이상이다. 처리를 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 방법을 사용하여, 예를 들어 적외선 램프를 사용하여 수행할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서, 안료 입자를 유리 판유리의 표면에 고정시키는 유리 층을 형성하기 위해 유리 프릿이 용융되도록 할 수 있는, "소성" 온도라고 지칭되는 온도에서 판유리를 처리한다. 에나멜 분야에서, 소성 온도란 에나멜 조성물의 "충분한" 하소가 관찰되는 최저 온도이며, 여기서 이러한 충분한 하소는 특히 판유리의 유리하계의 강한 결합에 의해 입증된다. 관련 기술분야의 통상의 기술자라면, 예를 들어 (에나멜을 처리 온도에 노출시키고 냉각시킨 후에) 20 뉴턴의 힘을 전달하는 스프링에 연결된 금속 축을 포함하는 펜을 에나멜의 표면 상에 통과시키고, 에나멜을 유리로부터 탈락시킬 수 없는 최저 처리 온도를 기록함으로써 이러한 소성 온도를 측정하는 방법을 알 것이다. 소성 온도는 유리 프릿을 소성시키고 임의로 유리를 템퍼링하기에 충분히 높아야 하지만, 유리 시트가 바람직하지 않게 현저히 변형될 정도로 너무 높아서는 안 된다. 일반적으로, 소성 온도는 620 내지 700°C, 바람직하게는 640 내지 660°C의 범위이다.

[0034] 세정 단계 d)에서, 스크린-인쇄된 패턴의 외부에 위치하고 에나멜에 의해 고정되지 않은 안료를 제거한다. 그의 제거를, 공지된 임의의 수단을 사용함으로써, 예를 들어, 기계적 수단을 사용함으로써, 특히 천으로 닦거나, 건식 또는 습식 브리싱 또는 물 분사를 사용함으로써, 수행할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 방법에 의해 획득된 인쇄된 유리 판유리는 단독으로 사용될 수 있다. 이러한 경우에, 상기 판유리를 완전히 안전하게 사용할 수 있도록, 최종 유리를 적어도 강화시키고 바람직하게는 템퍼링하는 온도 조건에서, 판유리를 미리 열 처리하는 것이 바람직하다.

[0036] 본 발명에 따른 방법에 의해 획득된 유리 판유리는 임의의 유형의 유리, 예를 들어 소다-석회-실리카 유리, 특히 플로트 공정에 의해 획득된 것으로 만들어질 수 있다. 대체로, 이것은 의도된 응용분야에 따라 매우 다양할 수 있는 두께의 유리 시트이다. 분명히 하자면, 건축용 창유리 유닛에 사용되도록 의도된 판유리의 경우에, 이러한 두께는 2 내지 20 mm, 바람직하게는 4 내지 12 mm의 범위이다. 바람직하게는, 특히 사용자의 안전을 이유로, 고온-용융 접착 성질을 갖는 하나 이상의 열가소성 시트를 사용하여, 유리 판유리를 하나 이상의 유리 시트, 특히 상기 정의에 상응하는 것과 조합하여 적층된 유리 판유리를 형성한다. 열가소성 시트의 예로서, 폴리비닐 부티랄 부티레이트 (PVB), 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA), 폴리우레탄 및 폴리카르보네이트의 시트가 언급될 수 있다. 적층된 판유리 내의 유리 시트의 개수는 그의 크기 및 그에 가해지는 기계적 응력에 따라 달라진다. 일반적으로 적층된 판유리는 인쇄된 유리 판유리를 포함하여 6개 이하의 유리 시트, 바람직하게는 2 내

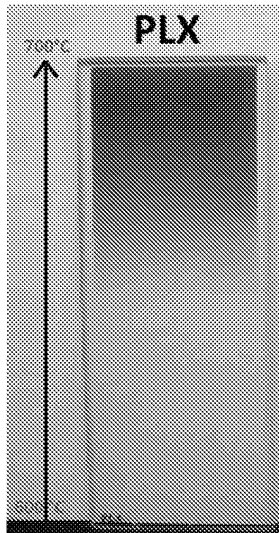
지 4개의 유리 시트를 포함한다.

- [0037] 인쇄된 판유리와 유리 시트를, 공지된 방법에 따라, 특히 오토클레이브를 사용하여, 열가소성 시트와 조합한다.
- [0038] 본 발명은 하기 비제한적인 실시예 및 첨부된 도면에 의해 설명된다.
- [0039] 도 1은 흑색 안료가 침착되고 600 내지 700℃의 온도에서 소성된, 플라니룩스(PLANILUX)® 플로트 유리를 나타낸다.
- [0040] 도 2는 산화규소 보호 층이 임의로 다양한 두께로 침착된 다양한 플라니룩스® 플로트 유리 기판을 나타낸다.
- [0041] 도 3은 보호 층을 갖거나 갖지 않는 플라니룩스® 플로트 유리 기판 상에 인쇄된 패턴을 나타낸다.
- [0042] 도 4는 산화규소 층이 다양한 방법에 의해 침착된 후에 흑색 안료로 코팅된 다양한 플라니룩스® 플로트 유리 기판을 나타낸다.
- [0043] 실시예 1:
- [0044] 크로뮴을 포함하지 않는 흑색 안료를 150.27 스크린 (150은 cm 당 필라멘트의 개수이고 27은 스크린을 형성하는 폴리에스테르 필라멘트의 μm 두께임)을 사용하는 스크린-인쇄 공정을 사용하여 플라니룩스® 유리 기판 상에 침착시킨다. 침착 두께는 6 μm 이고, 이를 스크린-인쇄 단계 직후에 및 140℃에서의 건조 전에 레이저 표면조도 측정기를 사용하여 측정한다. 이어서, 흑색 안료로 피복된 이러한 기판을 구배로(gradient furnace)에서 600 내지 700℃의 온도에서 소성시키고, 이어서 소성된 유리를 세정한다.
- [0045] 소성 및 세정 후에 수득된 기판의 사진이 도 1에 제공되어 있다.
- [0046] 안료가 온도에 따라 더 많이 또는 더 적게 기판으로 이동하는 것과 관련된 색상 구배가 뚜렷이 관찰된다.
- [0047] 동일한 시험을 더 두껍거나 더 얇은 두께로 침착된 산화규소를 기재로 하는 보호 층으로 코팅된 기판 상에서 수행하였다. 도 2는 네 개의 상이한 샘플을 시험한 사진이다.
- [0048] 샘플 A는, 상기에 설명된 바와 같은, 도 1에 나타내어진 것에 상응한다. 샘플 B는, 흑색 무기 안료가 침착되고 이렇게 제조된 기판이 600 내지 700℃의 구배로에서 소성되기 전에, 20 nm의 두께를 갖는 실리카의 층이 마그네트론 스퍼터링에 의해 침착된 플라니룩스® 유리 기판에 상응한다. 샘플 C는 실리카 층이 더 두껍다 (약 25 nm)는 차이점을 제외하고는 샘플 B와 동일하다. 샘플 D는 실리카로 만들어진 보호 층이 70 nm의 두께를 갖는다는 차이점을 제외하고는 샘플 B 및 샘플 C와 동일하다. 흑색 안료를 침착시키는 단계를 상기에 샘플 A에 대해 기술된 것과 동일한 실험 조건에서 수행한다.
- [0049] 이들 다양한 샘플을 비교하면, 보호 층의 효과가 중대하다는 것이 관찰되는데, 그래서 심지어는 얇은 실리카 층의 경우에도, 회색 색조가 상당히 희미해지고 높은 소성 온도에서는 단지 더 흐릿하게 보인다. 보호 층의 두께를 증가시키면, 회색 색조는 심지어는 대략 700℃의 높은 소성 온도에서도 완전히 사라진다.
- [0050] 실시예 2:
- [0051] 도 3은 실리카로 만들어진 보호 층을 갖거나 갖지 않는, 본 발명의 방법에 따른 인쇄된 패턴을 나타낸다.
- [0052] 흑색 안료의 층을 두 개의 상이한 기판(2a 및 2b) 상에 스크린 인쇄함으로써 침착시켰고, 여기서 기판(2a)은 투명한 유리 판유리에 상응하고 기판(2b)은 25 nm의 실리카 층이 마그네트론 스퍼터링에 의해 침착된 투명한 유리 판유리에 상응한다.
- [0053] 사용된 스크린-인쇄용 스크린은 150.27 스크린 (150개 필라멘트/cm 및 27 μm 의 필라멘트)이다. 유리 상에 침착된 흑색 안료의 (습윤) 층의 평균 두께는 6 μm 이다. 이어서 유기 매질을 제거하기 위해 대략 145 내지 155℃의 온도에서 작동하는 적외선 램프가 구비된 건조 장치에 유리를 넣었다.
- [0054] 이어서 도 3에서 보여지는 사람 패턴을 흑색 안료를 함유하는 두 개의 유리 상에 스크린 인쇄함으로써 침착시켰다. 사용된 에나멜은 백색이고 산화비스무트를 기재로 하는 프릿 및 산화티타늄을 기재로 하는 안료로 구성된다. 에나멜을 145 내지 155℃의 온도에서 건조시킨 후에, 유리를 균일한 표준 템퍼링 온도 (약 655℃)에서 소성시켰다.
- [0055] 고정되지 않은 안료를 브러싱하고 물로 세척함으로써 제거하였다. 기판 중 하나에서는 이전에 침착된 SiO_2 보호 층에 의해 유리의 착색이 방지되었다.

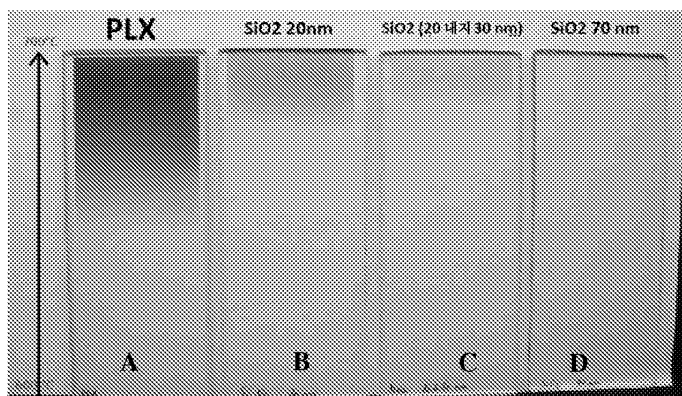
- [0056] 실시예 3
- [0057] SiO_2 를 함유하는 층으로 코팅된 다양한 유리 상에 흑색 무기 안료를 인쇄하였고, 여기서 사용된 방법은 실시예 1과 동일하였다.
- [0058] 사용되는 층을 다양한 방법을 통해 침착시켰다 (마그네트론 스퍼터링 (A), 화학적 증기 침착 (B) "CVD" 및 또한 이들 두 가지 기술의 조합 (C)).
- [0059] 도 4는 흑색 안료가 침착된 3가지 유형의 층-코팅된 유리를 나타낸다. 이어서 유리를 세척하고 650°C 의 온도에서 소성시켰다.
- [0060] (SiO_2 를 함유하는 층을 갖는) 이들 다양한 층-코팅된 유리는 실제로 흑색 안료가 유리의 표면으로 이동하는 것을 방지할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

