



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106458713 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580020960.7

(22)申请日 2015.04.21

(30)优先权数据

1453709 2014.04.24 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2015/051079 2015.04.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/162375 FR 2015.10.29

(71)申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72)发明人 K.夏布内 E.迪库尔蒂亚尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段家荣 鲁炜

(51)Int.Cl.

G03C 8/14(2006.01)

G03C 17/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

制造带有印刷图案和用于单向透视的保护性底层的玻璃基板的方法

(57)摘要

本发明涉及制造包含一个或多个由多个精确对准的层组成的单独的釉料图案的单向透视玻璃板的方法,其特征在于:a)在玻璃基板上沉积至少一个基于氧化物的保护层,所述保护层具有大于或等于10纳米的厚度,b)在所述保护层上沉积至少两个不同组合物的层,一个层的组合物含有至少一种矿物颜料并且不含玻璃料,另一层的组合物是含有至少一种玻璃料和至少一种矿物颜料的釉料,并且所述矿物颜料的颜色不同于不含玻璃料的层的颜色,不含玻璃料的层沉积在所述板的全部或一部分表面上,并且釉料层通过丝网印刷以所需图案的形状沉积,c)涂有所述层的板在足以烧制所述釉料的温度下加热,并d)去除位于图案外部的未被所述釉料固定的颜料,颜料的粒子与玻璃料的粒子具有类似的尺寸,特别是使得粒子的50%具有小于7微米的尺寸的粒度分布。

1. 制造包含一个或多个由多个精确对准的层组成的单独的釉料图案的单向透视玻璃板的方法,其特征在于:

a) 在玻璃基板上沉积至少一个基于氧化物的保护层,所述保护层具有大于或等于10纳米的厚度,

b) 在所述保护层上沉积至少两个不同组合物的层,一个层的组合物含有至少一种矿物颜料并且不含玻璃料,另一层的组合物是含有至少一种玻璃料和至少一种矿物颜料的釉料,并且所述矿物颜料的颜色不同于不含玻璃料的层的颜色,不含玻璃料的层沉积在所述板的全部或一部分表面上,并且釉料层通过丝网印刷以所需图案形式沉积,

c) 涂有所述层的板在足以烧制所述釉料的温度下加热,并

d) 去除位于图案外部的未被所述釉料固定的颜料,颜料的粒子与玻璃料的粒子具有类似的尺寸,特别是使得粒子的50%具有小于7微米的尺寸的粒度分布。

2. 如权利要求1中所要求保护的方法,其特征在于不含玻璃料的层以4至15微米的厚度沉积在所述保护层上,随后以10至100微米的厚度通过丝网印刷沉积釉料层。

3. 如权利要求1中所要求保护的方法,其特征在于所述釉料层以10至100微米的厚度沉积在所述保护层上,随后以4至30微米的厚度沉积不含玻璃料的层。

4. 如权利要求1至3之一中所要求保护的方法,其特征在于在步骤a)中沉积的所述保护层是氧化硅或氧化钛的层。

5. 如前述权利要求中所要求保护的方法,其特征在于所述保护层是通过磁控管溅射沉积的氧化硅的层。

6. 如权利要求1至5之一中所要求保护的方法,其特征在于所述保护层的厚度为10至150纳米,优选为20至100纳米。

7. 如前述权利要求之一中所要求保护的方法,其特征在于步骤a)包括沉积两个具有不同性质和厚度的连续的保护层。

8. 如权利要求1至7之一中所要求保护的方法,其特征在于不含玻璃料的层中使用的所述矿物颜料选自能够在干燥步骤后提供黑色颜色的颜料。

9. 如权利要求8中所要求保护的方法,其特征在于所述颜料基于铬、铁、锰、铜和/或钴,优选为氧化物或硫化物的形式。

10. 如权利要求1至9之一中所要求保护的方法,其特征在于所述玻璃料不含氧化铅PbO。

11. 如权利要求10中所要求保护的方法,其特征在于所述玻璃料是基于氧化铋 Bi_2O_3 和/或氧化锌 ZnO 的硼硅酸盐。

12. 如权利要求10中所要求保护的方法,其特征在于所述玻璃料含有35至75重量%的 SiO_2 和20至40重量%的 Bi_2O_3 ,以及有利地25至30重量%,或4至10重量%的 ZnO 。

13. 如权利要求11或12中所要求保护的方法,其特征在于含有 Bi_2O_3 的所述玻璃料具有为550至580°C并优选等于568°C的软化点,并且含有 ZnO 的玻璃料具有低于600°C的软化点。

14. 如权利要求1至13之一中所要求保护的方法,其特征在于所述釉料的矿物颜料具有不同于不含玻璃料的层中使用的颜料的颜色,并优选提供除黑色之外的颜色。

15. 如权利要求14中所要求保护的方法,其特征在于所述釉料层的颜料选自能够在干燥步骤后提供白色颜色的颜料,并优选基于 TiO_2 。

16. 如权利要求14中所要求保护的方法,其特征在于在所述釉料层中使用的颜料具有除白色之外的颜色,并且例如基于 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 或 Fe_2O_3 。

17. 如权利要求1至16之一中所要求保护的方法,其特征在于所述釉料的组合物中颜料的比例为5至25重量%、优选10至20重量%。

制造带有印刷图案和用于单向透视的保护性底层的玻璃基板的方法

[0001] 本发明涉及包含基于釉料的图案的印刷玻璃基板的领域。

[0002] 印刷玻璃基板用于多种应用,出于装饰和/或功能目的,例如作为建筑物或汽车的窗玻璃。专利申请WO 2012/172269描述了制造单向透视玻璃板的方法。这种类型的玻璃窗使得位于建筑物或车辆内的观察者能够正常看到外部环境,而位于外部的观察者将不能看到内部。通常通过以下方法获得此类玻璃窗:将颜料(通常为黑色,不含玻璃料)的第一层以所需图案的形状直接施加到玻璃基板上,随后在所有图案上沉积包含玻璃料和除黑色外的浅色(例如白色)的颜料的釉料的第二层。令这种组件达到足以烧制该釉料的温度。在釉料烧制阶段过程中,存在于第二釉料层中的玻璃料软化并粘接到该基板的玻璃上,由此保留黑色颜料。在烧制后,沉积在图案外部并且并未被该釉料固定的黑色颜料采用适当的处理除去,例如通过真空抽吸或通过施加空气或水射流。为了防止黑色颜料迁移到浅色(如白色)层中,并由此防止白色感觉上具有灰色色调,申请WO 2012/172269在一方面提出了使用具有类似尺寸的粒子的颜料与玻璃料,另一方面提出了沉积较厚厚度的第二釉料层,烧制或加热前颜料层的厚度为4至15微米,烧制或加热前釉料层的厚度为20至100微米。将颜料固定到玻璃上的步骤通过烧制来进行,所述烧制通常在600至700℃下实施。但是,结果是某些样品在烧制后仍被着色,尤其是由于黑色颜料的某些化合物迁移到未被白色釉料覆盖的位置。当进行烧制时的温度较高时,这种着色外观甚至更为显著。即使在清洁该玻璃基板后,这种黑色着色也不会消失,并且可能是由于黑色颜料迁移到该玻璃的表面。但是,玻璃的色调并非永久的,其通过化学蚀刻或浸出,例如通过酸蚀刻消失。但是,这种色调随着烧制和时间而改变不能获得在产品的整个使用寿命器件稳定的产品。本发明能够消除上述缺点。

[0003] 本发明涉及制造包含一个或多个由多个精确对准的层组成的单独的釉料图案的单向透视玻璃板的方法,根据该方法:

a) 在玻璃基板上沉积至少一个基于氧化物的保护层,该保护层具有大于或等于10纳米的厚度,

b) 在该保护层上沉积至少两个不同组合物的层,一个层的组合物含有至少一种矿物颜料并且不含玻璃料,另一层的组合物是含有至少一种玻璃料和至少一种矿物颜料的釉料,并且所述矿物颜料的颜色不同于不含玻璃料的层的颜色,不含玻璃料的层沉积在该板的全部或部分表面上,并且釉料层通过丝网印刷以所需图案的形状沉积,

c) 涂有所述层的板在足以烧制该釉料的温度下加热,并

d) 去除位于图案外部的未被该釉料固定的颜料,颜料的粒子与玻璃料的粒子具有类似的尺寸,特别是使得粒子的50%具有小于7微米的尺寸的粒度分布。

[0004] 根据第一实施方案,在步骤b)的过程中,不含玻璃料的层在该板的全部或部分表面上以4至15微米的厚度沉积在该保护层上,随后以所需图案的形状以10至100微米的厚度通过丝网印刷沉积釉料层。

[0005] 根据另一实施方案,在步骤b)的过程中,该釉料层以所需图案的形状以10至100微

米的厚度沉积在保护层上,随后不含玻璃料的层在该板的全部或部分表面上以4至30微米的厚度沉积。

[0006] 对潮湿层测量步骤b)过程中沉积的各个层的厚度,即在烧制步骤c)之前。

[0007] 在步骤b)中进行的层的各连续沉积有利地在沉积第二层之前接以热处理步骤。该处理的温度通常为70至150℃,优选至少等于110℃。该处理可以根据本领域技术人员已知的方法进行,例如通过红外灯。

[0008] 在沉积矿物颜料和釉料层之前在该玻璃基板上沉积保护层的事实能够改善,或甚至消除在现有技术的方法中在烧制后可能观察到的灰色色调。该保护层在烧制步骤过程中充当阻挡层,防止颜料迁移至基板并因此防止其不期望的着色。

[0009] 优选地,在本发明的方法的步骤a)中沉积的保护层是氧化硅或氧化钛的层。更优选地,该保护层是氧化硅的层。其可以例如通过磁控管溅射来沉积。这种类型的层具有透明和中性的优点,并因此不会改变该基板的着色,或涂有该保护层的基板的光学性质。通过磁控管溅射的沉积能够获得充分实施其保护层作用的足够致密的层。

[0010] 该保护层具有经时耐久和耐老化的优点。

[0011] 优选地,该保护层的厚度为10至150纳米。更优选为20至100纳米。

[0012] 根据一个实施方案,本发明的方法的步骤a)可以包括沉积两个具有不同性质和厚度的基于氧化物的连续层。

[0013] 取决于所选择的保护层,有可能向涂覆基板提供轻微的着色。由此,沉积氧化钛制成的保护层能够向涂覆的基板提供浅黄色的着色。不同于现有技术的方法中观察到的不期望的灰色色调,这种着色是均匀的,与釉料的烧制温度无关,并且是经时稳定的。

[0014] 在步骤b)中进行的不含玻璃料的颜料层的沉积可以通过本领域技术人员已知的任何方法来进行,特别是通过平板或旋转丝网印刷。

[0015] 该矿物颜料优选选自能够在烧制步骤后赋予黑色颜色的颜料。例如,可以提及基于铬、铁、锰、铜和/或钴的颜料,尤其为氧化物或硫化物的形式。尽管铬基颜料能够具有浓烈的黑色,由于与它们潜在的毒性和它们的再循环相关的问题,铬基颜料并非优选。由此,在不含玻璃料的层中使用的矿物颜料优选不含铬。

[0016] 有利地,该黑色矿物颜料具有对最终的玻璃板测得为15或更小,优选10或更小的在CIE (1931) Lab色彩空间中所定义的亮度L*。

[0017] 当通过丝网印刷进行该沉积时,该颜料通常与有机介质混合,所述有机介质允许调节粘度以便使该混合物能够正确地通过丝网印刷丝网的网眼。该混合物的粘度通常为80至120泊,优选为大约100泊。

[0018] 该有机介质还具有暂时固定该颜料直到施加接下来的釉料组合物层的功能。

[0019] 该有机介质必须能够在烧制该釉料的步骤开始时去除以防止在最终釉料中出现孔隙和裂纹。其通常是有机溶剂,优选基于重质或萜醇的混合物(“松油”),可能与一种或多种树脂混合,所述树脂提高该颜料用以暂时固定到该板表面的强度。

[0020] 优选地,沉积在该玻璃板上的不含玻璃料的颜料层的厚度为6至10微米。

[0021] 通过丝网印刷进行釉料组合物的沉积。丝网印刷是公知的印刷技术,其使用由织物(在其上重现待印刷的图案)和刮刀(允许施加足够的剪切力以便使该釉料组合物经由对应于待印刷图案的开口穿过该丝网中的网眼并在支撑件上沉积所述釉料组合物)组成的丝

网印刷丝网。该丝网印刷丝网必须具有与釉料组合物中所含粒子尺寸相容的网眼尺寸。构成所述丝网的长丝可以是钢丝或由聚合材料,例如聚酯制成的长丝。每厘米的长丝数量通常为120至180,优选为大约150。优选地,该长丝直径为25至35微米。

[0022] 通过将玻璃料和矿物颜料与如上文定义的有机介质混合来获得待丝网印刷的釉料组合物。表述“玻璃料”理解为是指粉末形式的基于氧化物的可玻璃化组合物。根据本发明的方法,该玻璃料为具有可与步骤b)中所用颜料粒子尺寸相比的尺寸的粒子形式。由于其粒子的小尺寸,结合类似的低软化点,该玻璃料可以容易地朝向该板的表面迁移,同时封装颜料,由此将颜料牢固和持久地固定到玻璃上。

[0023] 出于与环境保护相关的理由,本发明的方法中使用的玻璃料不含氧化铅 PbO 。优选地,该玻璃料是基于氧化铋 Bi_2O_3 和/或氧化锌 ZnO 的硼硅酸盐。例如,基于 Bi_2O_3 的玻璃料含有35至75重量%的 SiO_2 和20至40重量%的 Bi_2O_3 ,并有利地为25至30重量%。此类玻璃料具有550至580℃并优选等于568℃的软化点。例如,基于 ZnO 的玻璃料含有35至75重量%的 SiO_2 和4至10重量%的 ZnO 。此类玻璃料具有低于600℃的软化点,其为560至590℃,并优选等于577℃。

[0024] 如已经指出的那样,包含在釉料层中的矿物颜料具有与不含玻璃料的层中使用的颜料不同的颜色,并优选赋予非黑色的颜色。优选地,选择该颜料以使得其在烧制步骤c)之后具有白色着色。这种颜料尤其是氧化钛 TiO_2 。有利地,该白色矿物颜料具有对最终的玻璃板测得为65至85的在CIE (1931) Lab色彩空间中所定义的亮度 L^* 。该颜料可以具有非白色的颜色,并且例如基于 Cr_2O_3 (绿色着色)、基于 Co_3O_4 (蓝色着色)或基于 Fe_2O_3 (橙色着色)。颜料在该玻璃料组合物中的比例为5至25重量%、优选10至20重量%。

[0025] 包含该玻璃料、该矿物颜料与该有机介质的混合物的粘度通常为100至300泊、优选180至200泊。

[0026] 优选地,沉积在颜料层上的釉料层的厚度为10至100微米、优选20至80微米。

[0027] 任选地,在烧制步骤c)之前,有可能向该釉料层施加附加的颜料层,所述颜料层具有不同于第一层与釉料层中存在的颜料的颜色。通常施加该附加层以使其部分覆盖釉料层的表面,这能够获得相对复杂的多色图案。在适当的情况下,在已经沉积层之后,在施加下一层之前,有可能对其施加热处理以减少有机介质的量。该处理温度通常为70至150℃,并优选至少等于110℃。该处理可以使用本领域技术人员已知的方法进行,例如通过红外灯。

[0028] 在本发明的方法的步骤c)中,在称为“烧制温度”的温度下处理该玻璃板,该温度使得玻璃料能够熔融以便形成将颜料粒子固定至该板表面的玻璃层。在釉料领域,烧制温度是观察到釉料组合物的“充分”烧结的最低温度,所述充分烧结尤其表示为显著粘结到该板的玻璃上。本领域技术人员知晓如何测量该烧制温度,例如使包含连接到提供20牛顿力的弹簧上的金属尖端的笔在釉料表面(在后者已经达到处理温度之后,随后冷却)上划过,并注意釉料不能从玻璃上脱落时的最低处理温度。该烧制温度必须足够高以烧制该玻璃料并任选对该玻璃进行回火,但是不能过高以使得该玻璃片材不具有不合意的可见变形。通常,该烧制温度为620至700℃、优选640至660℃。

[0029] 在清洗步骤d)中,除去位于丝网印刷图案外部并且并未被该釉料固定的颜料。其去除可以通过任何已知手段进行,例如机械手段,尤其通过用布擦拭、干法或湿法刷洗或使用水射流。

[0030] 通过本发明的方法获得的印刷玻璃板可以单独施用；在这种情况下，该玻璃板优选已经在至少韧化和优选回火该最终玻璃的温度条件下预先处理过，以便令所述板可以完全安全地使用。

[0031] 通过本发明的方法获得的玻璃板可以由任意类型的玻璃制得，例如钠钙硅玻璃，尤其是通过浮法获得的。作为一般规则，其厚度可以根据预期应用在很大程度上变化的玻璃片材。作为指示，对于预期用于建筑玻璃窗的玻璃板，该厚度为2至20毫米、优选4至12毫米。优选地，特别是出于使用者安全的原因，该玻璃板通过一个或多个具有热熔粘合性质的热塑性塑料片材与一个或多个玻璃片材（特别是符合上面给出的定义）结合以形成层压玻璃板。作为热塑性塑料片材的实例，可以提及聚乙烯醇缩丁醛丁酸酯（PVB）、乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）、聚氨酯和聚碳酸酯的片材。层压板中玻璃片材的数量取决于其尺寸，并取决于对其施加的机械应力。通常，该层压板包含最多6个玻璃片材，包括该印刷玻璃板，并优选包含2至4个玻璃片材。

[0032] 该印刷板与玻璃片材按照已知方法用热塑性塑料片材结合，尤其是使用高压釜。

[0033] 借助下列非限制性实施例和附图描述本发明，其中：

– 图1代表PLANILUX® 浮法玻璃，在其上已经沉积黑色颜料并且已经在600至700℃的温度下经历了烧制。

[0034] – 图2代表各种PLANILUX® 浮法玻璃基板，在其上任选以各种厚度沉积氧化硅的保护层。

[0035] – 图3代表在具有或不具有保护层的情况下印刷在PLANILUX® 浮法玻璃基板上的图案。

[0036] – 图4代表各种PLANILUX® 浮法玻璃基板，在其上已经通过各种方法沉积氧化硅层，并随后涂覆黑色颜料。

[0037] 实施例1：

使用150.27丝网（150是长丝数量/厘米，27是构成该丝网的聚酯长丝的厚度，以微米为单位）在PLANILUX® 玻璃基板上通过丝网印刷法沉积无铬黑色颜料。沉积的厚度为6微米：使用激光测厚仪恰好在丝网印刷步骤之后并在140℃下的干燥之前测量该厚度。接着，覆盖有黑色颜料的该基板在梯度炉中在600至700℃的温度下烧制，随后清洗烧制的玻璃。

[0038] 在图1中给出了烧制和清洗后获得的基板的照片。

[0039] 清楚地观察到颜色梯度，其与颜料向基板的迁移相关，该迁移随温度或大或小。

[0040] 在涂有以更大或更小的厚度沉积的氧化硅基保护层的基板上进行等效试验。图2是其中测试了四种不同样品的照片。

[0041] 样品A对应于如上文解释的图1中显示的样品。样品B对应于PLANILUX® 玻璃基板，在沉积黑色矿物颜料和在600至700℃的梯度炉中烧制由此制备的基板之前，在其上通过磁控管溅射沉积厚度为20纳米的二氧化硅层。样品C与样品B相同，除了二氧化硅层更厚（大约25纳米）的差别。样品D与样品B和C相同，除了二氧化硅制成的保护层具有70纳米的厚度的差别。沉积黑色颜料的步骤在与上文对实施例A所述那些相同的实验条件下进行。

[0042] 通过比较这些不同的样品，观察到保护层的效果显著：甚至对于薄二氧化硅层，灰色色调也显著降低，并仅对高烧制温度更微弱地出现。通过提高保护层的厚度，该灰色色调完全消失，即使在大约700℃的高烧制温度下。

[0043] 实施例2:

图3代表本发明的方法的印刷图案,具有或不具有二氧化硅制成的保护层。

[0044] 通过丝网印刷在两个不同的基板2a和2b上沉积黑色颜料层;基板2a对应于透明玻璃板,基板2b对应于在其上通过磁控管溅射沉积25纳米的二氧化硅层的透明玻璃板。

[0045] 使用的丝网印刷丝网是150.27丝网(150根长丝/厘米,27微米的长丝)。沉积在玻璃上的黑色颜料(湿)层的平均厚度等于6微米。随后将该玻璃引入到在大约145至155℃的温度下运行的装有红外灯的干燥设备中以除去该有机介质。

[0046] 随后在含有该黑色颜料的两块玻璃上通过丝网印刷沉积图3中可见的显示人的图案。所用釉料为白色,并由基于氧化铍的玻璃料和基于氧化钛的颜料组成。在145至155℃的温度下干燥该釉料后,该玻璃在均匀的标准回火温度(大约655℃)下烧制。

[0047] 通过在水中刷洗和洗涤除去未固定的颜料。借助预先沉积在基板之一上的SiO₂保护层来防止该玻璃的着色。

[0048] 实施例3

在涂有含SiO₂层的各种玻璃上印刷黑色矿物颜料;所用方法与实施例1中相同。

[0049] 所用层通过各种方法沉积(磁控管溅射(A)、化学气相沉积(B)“CVD”以及这两种技术的组合(C))。

[0050] 图4代表了在其上沉积黑色颜料的三种类型的涂层玻璃。该玻璃随后洗涤并在650℃的温度下烧制。

[0051] 这些不同的涂层玻璃(具有含有SiO₂的层)确实能够防止黑色颜料向玻璃表面的迁移。

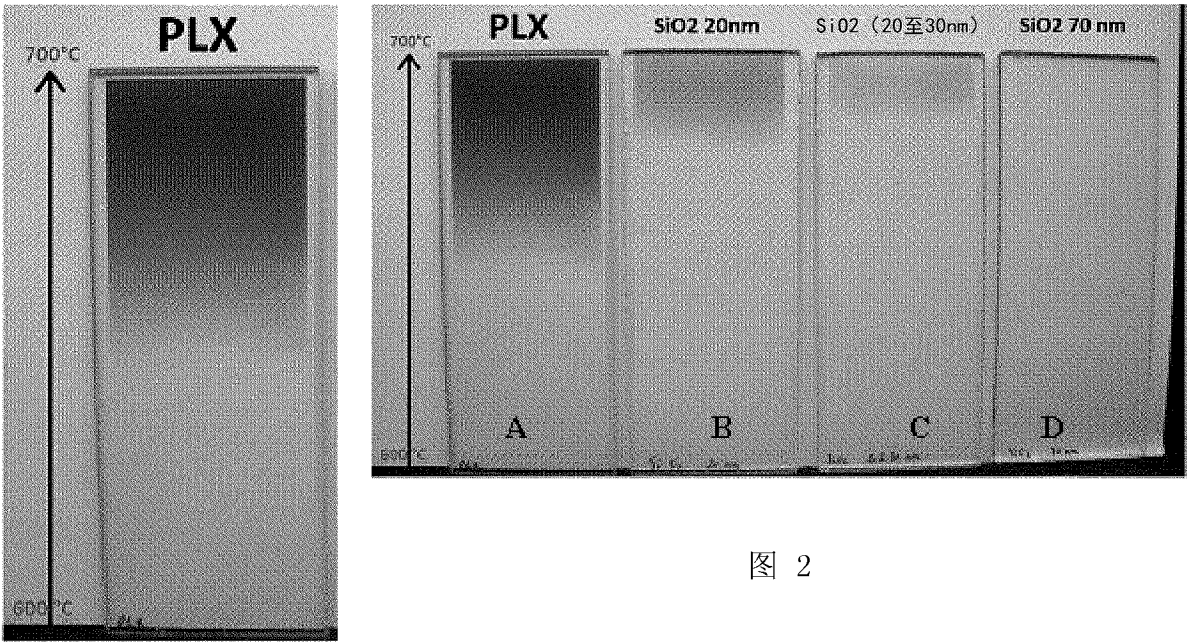


图 2

图 1



图 3

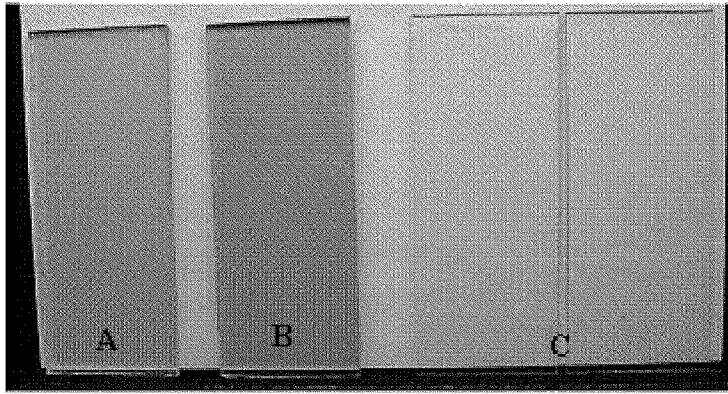


图 4