



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103619582 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201280030862. 8

(22) 申请日 2012. 06. 11

(30) 优先权数据

61/500, 766 2011. 06. 24 US

13/247, 182 2011. 09. 28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/041811 2012. 06. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/177426 EN 2012. 12. 27

(73) 专利权人 康宁股份有限公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 T·M·克利里 M·J·摩尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

B32B 17/10(2006. 01)

C03C 27/12(2006. 01)

C03C 3/089(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101100358 A, 2008. 01. 09, 全文.

CN 101500956 A, 2009. 08. 05, 全文.

CN 1623943 A, 2005. 06. 08, 全文.

CN 1993438 A, 2007. 07. 04, 全文.

GB 2011316 A, 1979. 07. 11, 说明书第 1 页第
68-79 行.

WO 2003068501 A1, 2003. 08. 21, 说明书第
13-17 页.

审查员 赵清

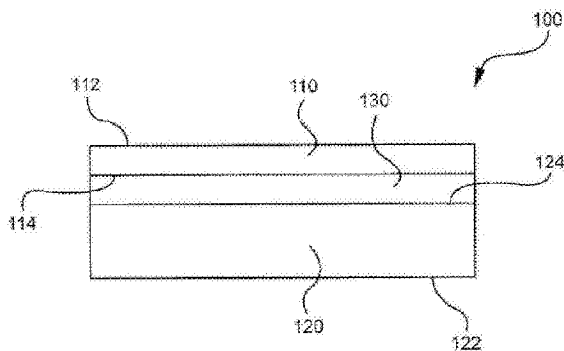
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

轻量混合玻璃层叠件

(57) 摘要

一种玻璃层叠件, 其包括外部玻璃片, 内部玻璃片和
在所述外部和内部玻璃片之间形成的聚合物中间层。所述外部玻璃片包括化学-强化玻璃片且厚度小于 1 毫米, 所述聚合物中间层的厚度小于 1.6 毫米, 所述内部玻璃片是非化学-强化玻璃片且厚度小于 2.5 毫米。



1. 一种玻璃层叠件,其包括外部玻璃片,内部玻璃片和在所述外部玻璃片和内部玻璃片之间形成的聚合物中间层,其中

所述外部玻璃片包括化学-强化铝硅酸盐玻璃片、厚度为 0.5-1 毫米;

所述聚合物中间层包括声学级别聚乙烯醇缩丁醛,其厚度为 0.38-1.14 毫米;以及

所述内部玻璃片包括非化学-强化钠钙玻璃片、厚度为 1.5-2.5 毫米。

2. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述外部玻璃片包括一种或多种碱土金属氧化物,使碱土金属氧化物的含量至少为 5 重量%。

3. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述外部玻璃片包含至少 6 重量%的氧化铝。

4. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述外部玻璃片的厚度为 0.5 - 0.7 毫米之间。

5. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述聚合物中间层包含单一聚合物片、多层聚合物片或者复合聚合物片。

6. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述聚合物中间层的厚度为 0.4-1.14 毫米之间。

7. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述内部玻璃片包括热强化玻璃。

8. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述内部玻璃片的厚度为 1.5 毫米。

9. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述玻璃片的总厚度小于 3 毫米。

10. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述玻璃片的总厚度小于 2.5 毫米。

11. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述玻璃片的总厚度为 2.2 毫米。

12. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述玻璃层叠件的面积大于 1m^2 。

13. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,所述玻璃层叠件的曲率半径至少为 2m。

14. 如权利要求 1 所述的玻璃层叠件,其特征在于,冲击外部玻璃片时的头部伤害标准 (HIC) 值大于冲击内部玻璃片时的头部伤害标准 (HIC) 值。

15. 一种汽车窗用玻璃,其包含如权利要求 1 所述的玻璃层叠件。

轻量混合玻璃层叠件

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请根据 35U. S. C. § 119 要求 2011 年 6 月 24 日提交的美国临时申请登记 No. 61/500, 766 的优先权, 以及根据 35U. S. C. § 120 要求 2011 年 9 月 28 日提交的美国申请登记 No. 13/247182 的优先权, 本文以这些申请为基础并将其全文通过引用纳入本文。

[0003] 背景

[0004] 本发明总体涉及玻璃层叠件, 更具体的, 涉及混合玻璃层叠件, 其包括化学 - 强化的外部玻璃板和非化学 - 强化的内部玻璃板。这种混合层叠件的特征是重量轻、消音性能好, 且抗冲性高。更具体的, 公开的混合层叠件满足用于非挡风玻璃应用的可商业化应用冲击测试标准。

[0005] 玻璃层叠件可以在建筑和运输应用, 包括在轿车、机动车辆和飞机中用作窗户和窗用玻璃。本文所用窗用玻璃是壁或者其他结构的透明或半透明部分。用于建筑和汽车应用的窗用玻璃的常见类型包括透明和有色玻璃, 包括层叠玻璃。包括用塑化聚乙烯醇缩丁醛片 (PVB) 分开的相对玻璃片的层叠窗用玻璃, 例如可用作窗户、挡风玻璃, 或者天窗。在某些应用中, 希望具有高机械强度和声音衰减性质的玻璃层叠件, 从而在提供安全阻挡的同时降低来自外部声源的声音。

[0006] 在许多交通工具应用中, 燃料经济性是交通工具重量的函数。因此, 希望降低此类应用中窗用玻璃的重量, 而不降低强度和声音衰减特性。关于这一点, 对于玻璃层叠件来说, 下述是优选的: 相对于外部冲击事件例如蓄意强行进入或与石头或冰雹接触时具有机械牢固性, 又能适当的耗散由内部冲击事件如与乘坐者的接触 (如在碰撞中) 造成的能量 (和裂纹)。鉴于前文所述, 需要薄的、轻量窗用玻璃, 该窗用玻璃具有与较厚较重窗用玻璃相比拟的耐久性和消音性能。

[0007] 概述

[0008] 根据本发明的一方面, 玻璃层叠件包括外部玻璃片, 内部玻璃片和在所述外部和内部玻璃片之间形成的聚合物中间层。为了最优化所述玻璃层叠件的冲击性能, 所述外部玻璃片包括化学 - 强化玻璃且厚度小于或等于 1 毫米, 所述内部玻璃片包括非化学 - 强化玻璃且厚度小于或等于 2.5 毫米。在实施方式中, 所述聚合物中间层 (如聚乙烯醇缩丁醛或 PVB) 的厚度小于或等于 1.6 毫米。公开的混合玻璃层叠件构造可优选的分散由冲击引起的应力。例如, 公开的混合玻璃层叠件可提供优异的、响应外部冲击事件的抗冲性和抗破裂性, 又能适当的耗散响应内部冲击事件的能量和裂纹。

[0009] 在以下的详细描述中给出了本发明的其他特征和优点, 其中的部分特征和优点对本领域的技术人员而言, 根据所作描述就容易看出, 或者通过实施包括以下详细描述、权利要求书以及附图在内的本文所述的本发明而被认识。

[0010] 应理解, 前面的一般性描述和以下的详细描述都提出了本发明的实施方式, 目的是提供理解要求保护的本发明的性质和特性的总体评述或框架。包括的附图提供了对本发明的进一步的理解, 附图被结合在本说明书中并构成说明书的一部分。附图举例说明了本发明的各种实施方式, 并与描述一起用来解释本发明的原理和操作。

[0011] 附图简要说明

[0012] 根据实施方式,图 1 是一种示例性平面混合玻璃层叠件的示意图;以及

[0013] 根据实施方式,图 2 是一种示例性弯曲混合玻璃层叠件的示意图。

[0014] 详细描述

[0015] 本文公开的玻璃层叠件构造成包括外部化学-强化玻璃片,和内部非化学-强化玻璃片。如本文所限定,当使用所述玻璃层叠件时,外部玻璃片将接近或接触环境,而内部玻璃片将接近或接触包括所述玻璃层叠件的结构或交通工具(如汽车)的内部(客舱)。

[0016] 图 1 显示了示例性玻璃层叠件。所述玻璃层叠件 100 包括外部玻璃片 110,内部玻璃片 120,和聚合物中间层 130。所述聚合物中间层可分别与每一外部和内部玻璃片直接物理接触(如,层压至其上)。所述外部玻璃片 110 包括外部表面 112 和内部表面 114。类似的,所述内部玻璃片 120 包括外部表面 122 和内部表面 124。如示例性实施方式所示,所述外部玻璃片 110 的内部表面 114 和所述内部玻璃片 120 的内部表面 124 各自分别与所述聚合物中间层 130 接触。

[0017] 使用中,希望玻璃层叠件能抗拒响应外部冲击事件的裂纹。但是,响应内部冲击事件如所述玻璃层叠件被交通工具的乘坐者撞击时,希望所述玻璃层叠件将乘坐者保持在所述交通工具中,且耗散冲击时的能量以最小化损伤。模拟发生于交通工具内部冲击事件的 ECE R43 人头模型测试,是要求所述层叠窗用玻璃响应具体的内部冲击而断裂的常规测试。

[0018] 无意受限于理论,当玻璃片/聚合物中间层/玻璃片层叠件的一板被冲击时,被冲击玻璃片的相对面以及相对玻璃片的外部表面都处于拉伸状态中。玻璃片/聚合物中间层/玻璃片层叠件在双轴负载下计算的应力分布表明:负载率低时,被冲击玻璃片的相对面的拉伸应力量级相当于(或甚至稍微大于)相对玻璃片的外部表面所经受的拉伸应力量级。但是,当负载率高时(这通常也是汽车中经受的冲击的特点),相对玻璃片的外部表面所经受的拉伸应力量级远远大于被冲击玻璃片的相对面的拉伸应力量级。如本文所公开,通过将混合玻璃层叠件构造成包括化学-强化的外部玻璃片和非化学-强化的内部玻璃片,可同时优化对于外部和内部玻璃冲击事件的抗冲性。

[0019] 合适的内部玻璃片是非化学-强化玻璃片如钠钙玻璃。可选的,所述内部玻璃片可进行热强化。在使用钠钙玻璃作为非化学-强化内部玻璃片的实施方式中,可使用常规的装饰材料和方法(如玻璃料釉和丝网印刷),这可简化玻璃层叠件的制造工艺。可将有色钠钙玻璃接合进入混合玻璃层叠件,从而获得电磁谱中所需的透过率和/或衰减。

[0020] 可以通过离子交换法来对合适的外部玻璃片进行化学强化。在该方法中,通常将玻璃片在熔盐浴中浸没一段预定的时间,玻璃片表面上或者表面附近的离子与盐浴的较大金属离子发生交换。在一个实施方式中,所述熔融盐浴的温度约为 430°C,预定的时间约为 8 小时。较大离子结合到玻璃中,在近表面区域产生压缩应力,从而强化玻璃片。在玻璃的中心区域产生相应的拉伸应力,平衡了所述压缩应力。

[0021] 适用于形成混合玻璃层叠件的可离子交换玻璃的例子是碱性铝硅酸盐玻璃或者碱性铝硼硅酸盐玻璃,但是也考虑其他玻璃组成。本文所用的“可离子交换”是指玻璃能够通过尺寸更大或更小的同价态阳离子交换位于玻璃表面处或附近的阳离子。一种示例性玻璃组成包含 SiO_2 、 B_2O_3 和 Na_2O , 其中 $(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3) \geq 66$ 摩尔% 并且 $\text{Na}_2\text{O} \geq 9$ 摩尔%。在一个实施方式中,玻璃片包含至少 6 重量% 的氧化铝。在另一个实施方式中,玻璃片包含一种或

多种碱土金属氧化物,且碱土金属氧化物的含量至少为 5 重量%。在一些实施方式中,合适的玻璃组分还包含 K_2O 、 MgO 和 CaO 中的至少一种。在一个特定的实施方式中,玻璃可以包含 61-75 摩尔% SiO_2 、7-15 摩尔% Al_2O_3 、0-12 摩尔% B_2O_3 、9-21 摩尔% Na_2O 、0-4 摩尔% K_2O 、0-7 摩尔% MgO 、以及 0-3 摩尔% CaO 。

[0022] 在其他实施方式中,适于形成混合玻璃层叠件的玻璃组分还包含:60-70 摩尔% SiO_2 、6-14 摩尔% Al_2O_3 、0-15 摩尔% B_2O_3 、0-15 摩尔% Li_2O 、0-20 摩尔% Na_2O 、0-10 摩尔% K_2O 、0-8 摩尔% MgO 、0-10 摩尔% CaO 、0-5 摩尔% ZrO_2 、0-1 摩尔% SnO_2 、0-1 摩尔% CeO_2 、小于 50ppm As_2O_3 和小于 50ppm Sb_2O_3 , 其中 12 摩尔% $\leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 20$ 摩尔%, 0 摩尔% $\leq (MgO + CaO) \leq 10$ 摩尔%。

[0023] 另一示例性玻璃组分包括:63.5-66.5 摩尔% SiO_2 、8-12 摩尔% Al_2O_3 、0-3 摩尔% B_2O_3 、0-5 摩尔% Li_2O 、8-18 摩尔% Na_2O 、0-5 摩尔% K_2O 、1-7 摩尔% MgO 、0-2.5 摩尔% CaO 、0-3 摩尔% ZrO_2 、0.05-0.25 摩尔% SnO_2 、0.05-0.5 摩尔% CeO_2 、小于 50ppm 的 As_2O_3 、以及小于 50ppm 的 Sb_2O_3 ; 其中 14 摩尔% $\leq (Li_2O + Na_2O + K_2O) \leq 18$ 摩尔%, 2 摩尔% $\leq (MgO + CaO) \leq 7$ 摩尔%。

[0024] 在一个具体实施方式中,碱性铝硅酸盐玻璃包含氧化铝、至少一种碱金属以及,在一些实施方式中大于 50 摩尔%的 SiO_2 , 在另一些实施方式中至少为 58 摩尔%的 SiO_2 , 以及

在其他实施方式中至少为 60 摩尔%的 SiO_2 , 其中比例 $\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$ 式中组分的比

例以摩尔%计,改性剂选自碱金属氧化物。在一个实施方式中,这种玻璃包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成:

[0025] 58-72 摩尔% SiO_2 、9-17 摩尔% Al_2O_3 、2-12 摩尔% B_2O_3 、8-16 摩尔% Na_2O 、和 0-4 摩

尔% K_2O , 其中比例 $\frac{Al_2O_3 + B_2O_3}{\sum \text{改性剂}} > 1$ 。

[0026] 在另一个实施方式中,所述碱性铝硅酸盐玻璃包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成:61-75 摩尔% SiO_2 、7-15 摩尔% Al_2O_3 、0-12 摩尔% B_2O_3 、9-21 摩尔% Na_2O 、0-4 摩尔% K_2O 、0-7 摩尔% MgO 、以及 0-3 摩尔% CaO 。

[0027] 在另一个实施方式中,所述碱性铝硅酸盐玻璃基底包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成:60-70 摩尔% SiO_2 、6-14 摩尔% Al_2O_3 、0-15 摩尔% B_2O_3 、0-15 摩尔% Li_2O 、0-20 摩尔% Na_2O 、0-10 摩尔% K_2O 、0-8 摩尔% MgO 、0-10 摩尔% CaO 、0-5 摩尔% ZrO_2 、0-1 摩尔% SnO_2 、0-1 摩尔% CeO_2 、小于 50ppm As_2O_3 和小于 50ppm Sb_2O_3 , 其中 12 摩尔% $\leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20$ 摩尔%, 0 摩尔% $\leq MgO + CaO \leq 10$ 摩尔%。

[0028] 在另一个实施方式中,所述碱性铝硅酸盐玻璃包含以下成分、主要由以下成分组成或由以下成分组成:64-68 摩尔% SiO_2 、12-16 摩尔% Na_2O 、8-12 摩尔% Al_2O_3 、0-3 摩尔% B_2O_3 、2-5 摩尔% K_2O 、4-6 摩尔% MgO 、以及 0-5 摩尔% CaO , 其中:66 摩尔% $\leq SiO_2 + B_2O_3 + CaO \leq 69$ 摩尔%; $Na_2O + K_2O + B_2O_3 + MgO + CaO + SrO > 10$ 摩尔%; 5 摩尔% $\leq MgO + CaO + SrO \leq 8$ 摩尔%; $(Na_2O + B_2O_3) - Al_2O_3 \leq 2$ 摩尔%; 2 摩尔% $\leq Na_2O - Al_2O_3 \leq 6$ 摩尔%; 和 4 摩尔% $\leq (Na_2O + K_2O) - Al_2O_3 \leq 10$ 摩尔%。

[0029] 在一些实施方式中,所述化学-强化玻璃和非化学-强化玻璃配料中包含 0-2 摩

尔 % 的选自下组的至少一种澄清剂： Na_2SO_4 , NaCl , NaF , NaBr , K_2SO_4 , KCl , KF , KBr , 和 SnO_2 。

[0030] 在一示例性实施方式中, 化学 - 强化玻璃中的钠离子可以被熔盐浴中的钾离子替换, 但是具有较大原子半径的其他碱金属离子 (例如铷或铯) 也可以替换玻璃中的较小的碱金属离子。根据体的实施方式, 玻璃中的较小碱金属离子可以被 Ag^+ 离子替换。类似的, 其它的碱金属盐, 例如但不限于硫酸盐、卤化物等, 可以用于所述离子交换过程。

[0031] 在温度低于玻璃网络可以松弛的温度下用较大的离子代替较小的离子, 会使得玻璃表面上造成离子分布, 形成应力曲线。进入的离子的较大的体积在表面上产生压缩应力 (CS), 在玻璃中心产生张力 (中心张力, 或者 CT)。压缩应力与中心张力的关系如下式所示:

$$[0032] \quad CS = CT \left(\frac{t - 2DOL}{DOL} \right)$$

[0033] 其中 t 是玻璃片的总厚度, DOL 是交换深度, 也称为层深度。

[0034] 根据多种实施方式, 混合玻璃层叠件包括离子交换的玻璃, 该玻璃具有多种所需的性能, 包括重量低、抗冲性高和改善的声音衰减。

[0035] 在一个实施方式中, 化学 - 强化玻璃片的表面压缩应力可以为至少 300MPa, 例如至少 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 或者 800MPa, 层深度至少约为 20 μm (例如, 至少约为 20、25、30、35、40、45 或者 50 μm) 和 / 或大于 40MPa (例如, 大于 40、45 或者 50MPa) 且小于 100MPa (例如, 小于 100、95、90、85、80、75、70、65、60 或者 55MPa) 的中心张力。

[0036] 化学 - 强化玻璃片的弹性模量范围可以是 60-85GPa (例如, 60、65、70、75、80 或者 85GPa)。玻璃片和聚合物中间层的弹性模量可以影响所得玻璃层叠件的机械特性 (例如挠曲和强度) 和声性能 (例如穿透损失)。

[0037] 示例性玻璃片成形方法包括熔合拉制法和狭缝拉制法, 它们分别是下拉法以及浮法的例子。这些方法可同时用于成形化学 - 强化和非化学 - 强化玻璃片。所述熔合拉制法使用控制容器, 该控制容器包含沟槽, 用来接受熔融的玻璃原料。这些沟槽沿着沟槽的长度, 在沟槽两侧具有顶部开放的堰。当在沟槽内装入熔融材料的时候, 熔融的玻璃从堰上溢流。在重力的作用下, 熔融玻璃从控制容器的外表面流下。这些外表面向下和向内延伸, 使得它们在控制容器下方的边缘处结合。两个流动玻璃表面在此边缘处结合并熔合起来, 形成单独的流动板材。所述熔合下拉法的优点在于, 由于从沟槽溢流的两块玻璃膜会熔合在一起, 因此制得的玻璃板的任一外表面都没有与设备的任意部件相接触。因此, 熔合拉制玻璃片的表面性质不会受到这些接触的影响。

[0038] 狭缝拉制法与熔合拉制法不同。在此方法中, 将熔融的原料玻璃提供给控制容器。所述控制容器的底部具有开放的狭缝, 所述开放狭缝具有沿着狭缝的长度延伸的喷嘴。熔融的玻璃流过所述狭缝 / 喷嘴, 以连续的板材的形式通过该狭缝 / 喷嘴下拉, 并进入退火区。狭缝拉制法可以提供比熔合拉制法更薄的玻璃片, 因为通过狭缝仅仅控制了单片, 而不是将两片熔合在一起。

[0039] 下拉法制得具有均匀厚度的玻璃片, 其表面相对来说未受破坏。因为玻璃表面的强度受到表面瑕疵的量和尺寸的控制, 因此接触程度最小的完好表面具有较高的初始强度。当随后对所述高强度玻璃进行化学强化的时候, 制得的玻璃的强度可高于已经进行过磨光和抛光的玻璃。可以将下拉法制造的玻璃拉至厚度约小于 2 毫米。另外, 因为下拉法玻璃具有非常平坦光滑的表面, 可以不经高成本的研磨和抛光就用于最终应用。

[0040] 在浮法中,可以通过将熔融玻璃在熔融金属(通常为锡)床上浮动,来制造特征在于光滑表面和均匀厚度的玻璃片。在一个示例性过程中,将熔融玻璃进料到熔融锡床表面上,形成浮动带。随着玻璃带沿着锡浴流动,温度逐渐降低,直至可以将固体玻璃片从锡拉起到辊上。一旦离开浴,玻璃片可以更快地冷却并退火以降低内部应力。

[0041] 玻璃片可用于形成玻璃层叠件。如本文所限定,玻璃层叠件包括朝外的化学-强化玻璃片,朝内的非化学-强化玻璃片和在所述玻璃片之间形成的聚合物中间层。所述聚合物中间层可包含整体式聚合物片、多层聚合物片或者聚合物复合片。聚合物中间层可以是,例如,塑化聚乙烯醇缩丁醛片。

[0042] 玻璃层叠件可用于在建筑和汽车开口中提供透光性阻挡结构,例如汽车窗用玻璃。可以使用各种方法形成玻璃层叠件。在一示例性实施方式中,组装涉及铺设第一玻璃片,用聚合物中间层例如 PVB 片铺在其上,铺设第二玻璃片,以及随后裁剪超出玻璃片边缘的过量 PVB。粘结步骤可包括从界面处排出大部分的空气,并使 PVB 与玻璃片部分粘合。通常在提升的温度和压力下进行精整步骤,完成各玻璃片与聚合物中间层的匹配。在前述实施方式中,所述第一片可以是化学-强化玻璃片以及第二片可以是非化学-强化玻璃片,反之亦然。

[0043] 热塑性材料如 PVB 可用作预成形聚合物中间层。在某些实施方式中,热塑性层的厚度可以至少为 0.125 毫米(例如,0.125、0.25、0.38、0.5、0.7、0.76、0.81、1、1.14、1.19 或者 1.2 毫米)。热塑性层的厚度可以为小于或等于 1.6 毫米(例如,0.4-1.2 毫米,例如约 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1 或 1.2 毫米)热塑性层可以覆盖玻璃的大部分,或者优选的覆盖玻璃基本上所有的两个相对主表面。它也可以覆盖玻璃的边缘面。可以将与热塑性层接触的玻璃片加热至高于热塑性材料的软化点,例如比较软化点高至少 5°C 或 10°C,以促进热塑性材料与各个玻璃的结合。可以在玻璃与热塑性层在压力下接触时进行加热。

[0044] 对于商用聚合物中间层材料的选择见表 1 的总结,表 1 还提供了各产品样品的玻璃转变温度和模量。玻璃转变温度和模量数据来自供应商的技术数据表,或者使用 DSC200 差式扫描量热计(日本精工仪器公司(Seiko Instruments Corp.))或者分别通过 ASTM D638 方法分别测定玻璃转变温度和模量数据。在 ISD 中使用的丙烯酸/硅酮树脂材料的进一步说明在美国专利 No. 5,624,763 公开,且对声学改性 PVB 树脂的描述在日本专利 No. 05138840 公开,以上各文的全部内容通过引用纳入本文。

[0045] 表 1 示例性聚合物中间层

[0046]

| 中间层材料 | T _g (°C) | 模量, psi (MPa) |
|-------|------------------------|------------------|
| | | |

[0047]

| | | |
|---|-----|----------------------|
| EVA (美国康涅狄格州恩菲尔德 STR 公司 (STR Corp.)) | -20 | 750-900 (5.2-6.2) |
| EMA (美国德克萨斯州贝敦市埃克森化学公司 (Exxon Chemical Co.)) | -55 | <4,500 (27.6) |
| EMAC (美国德克萨斯州奥伦奇市雪佛龙公司 (Chevron Corp.)) | -57 | <5,000 (34.5) |
| 塑化 PVC (美国俄亥俄州埃文河市吉昂公司 (Geon Company)) | -45 | <1500 (10.3) |
| 塑化 PVB (密苏里州圣路易斯市首诺公司 (Solutia)) | 0 | <5000 (34.5) |
| 茂金属-催化的聚乙烯 (美国德克萨斯州贝敦市埃克森化学公司 (Exxon Chemical Co.)) | -60 | <11,000 (75.9) |
| 硬聚氨酯 (97 肖氏 A 硬度) | 31 | 400 |
| 半刚性聚氨酯 (78 肖氏 A 硬度) | -49 | 54 |
| ISD 树脂 (美国明尼苏达州明尼阿波利斯 3M 公司 (3M Corp.)) | -20 | |
| 吸声改性的 PVB (日本大阪市关胁 KKK 公司 (Sekisui KKK,)) | | 140 |
| Uvekol A (液态可固化树脂) (新泽西州林地公园市西特克公司 (Cytec)) | | |

[0048] 可以在玻璃层叠件中结合一层或多层聚合物中间层。多层中间层可以提供互补或不同的功能性,包括促进粘附、控制吸声、控制 UV 透射率,调色,染色和 / 或控制 IR 透射率。

[0049] 聚合物中间层的弹性模量范围可以约为 1-75MPa(例如,约为 1、2、5、10、15、20、25、50 或者 75MPa)。当加载速率为 1Hz 时,标准 PVB 中间层的弹性模量可以约为 15MPa,吸声级别 PVB 中间层的弹性模量可以约为 2MPa。

[0050] 在层叠过程中,通常将中间层加热至足以使其软化的温度,这促进了中间层与玻璃片各个表面的共形匹配。对于 PVB,层叠温度可以约为 140℃。中间层材料中的可移动聚合物链建立起了与玻璃表面的结合,这促进了粘附。提升的温度还加速了残留空气和 / 或水分从玻璃 - 聚合物界面扩散出去。

[0051] 施加压力促进了中间层材料的流动并抑制了气泡的形成,否则水蒸汽压力与界面处俘获的空气结合起来可能会导致气泡的形成。为了抑制气泡的形成,对高压釜中的组件同时加热加压。

[0052] 混合玻璃层叠件可提供有益的效果,包括噪声衰减、降低紫外光和 / 或红外光的透射率,和 / 或增加窗口的美观性。包含在所揭示的玻璃层叠件中的单片玻璃片以及所形

成的层叠件可以用以下一个或多个特征进行表征,包括组成、密度、厚度、表面形貌以及各种性质,包括光学性质、声衰减性质以及机械性质如抗冲性。本文揭示了混合玻璃层叠件的各个方面。

[0053] 所述混合玻璃层叠件可用作例如窗或者窗用玻璃,并且构造成任意合适的尺寸和大小。在一些实施方式中,玻璃层叠件的长度和宽度在 10 厘米至大于或等于 1m 之间独立地变化(例如,0.1、0.2、0.5、1、2 或 5m)。独立地,玻璃层叠件的面积可以大于 0.1m²,例如大于 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 或者 25m²。

[0054] 玻璃层叠件可以是基本平坦的或者对于某些应用是具有形状的。例如,用作挡风玻璃或者盖板时,玻璃层叠件可以成形为弯曲或者具有形状的部件。具有形状的玻璃层叠件的结构可以是简单或者复杂的。在某些实施方式中,具有形状的玻璃层叠件可以具有复杂曲率,其中,玻璃片在两个独立方向上具有不同的曲率半径。从而此类具有形状的玻璃片可以表征为具有“交叉曲率”,其中玻璃沿着平行于给定维度的轴弯曲,还沿着垂直于所述相同维度的轴弯曲。例如,通常测得的汽车天窗为 0.5m x1.0m,沿短轴的曲率半径为 2-2.5m,沿长轴的曲率半径为 4-5m。

[0055] 根据某些实施方式的具有形状的玻璃层叠件可以由弯曲因子定义,其中对于给定部件的弯曲因子等于沿给定轴的曲率半径除以该轴的长度。因此,对于沿 0.5m 和 1.0m 的各轴的曲率半径分别为 2m 和 4m 的示例性汽车天窗,沿各轴的弯曲因子是 4。具有形状的玻璃层叠件的弯曲因子范围可以是 2-8 (例如,2、3、4、5、6、7 或者 8)。

[0056] 图 2 显示了示例性具有形状的玻璃层叠件 200。所述具有形状的玻璃层叠件 200 包括在该层叠件凸面形成的外部(化学-强化)玻璃片 110,以及在该层叠件凹面上形成的内部(非化学-强化)玻璃片 120。但是,应理解,非示例性实施方式的凸面可包括非化学-强化玻璃片,而相对的凹面可包括化学-强化玻璃片。

[0057] 使玻璃层叠件弯曲或者具有形状的方法可以包括重力弯曲法、按压弯曲法及其混合。在将薄的玻璃平片重力弯曲成弯曲形状例如汽车挡风玻璃的传统方法中,将单片或多片冷的预切割的玻璃片放在弯曲夹具的刚性、预成形的的外周支承表面上。该弯曲夹具可以使用金属或者阻燃材料制得。在示例性方法中,可以使用活动连接的弯曲夹具。在弯曲之前,通常仅在数个接触点上支承玻璃。通常在玻璃钢化炉中与升高的温度接触来加热玻璃,这软化了玻璃,允许重力将玻璃弯垂或跌落至与外周支承表面一致。通常,基本上整个支承表面会与玻璃外周接触。

[0058] 一个相关的技术是按压弯曲,在该技术中,将单一平坦玻璃片加热至基本等于玻璃软化点的温度。然后在具有互补成形表面的阳模和阴模元件之间,将经过加热的玻璃片压制或者成形为所需曲率。所述模具元件成形表面可包括真空或空气喷嘴,以与玻璃片啮合。在实施方式中,所述成形表面可构造成基本上与相应的整个玻璃表面接触。或者,相对成形表面中的一个或两个可以在离散的区域或离散的接触点分别与玻璃表面接触。例如,阴模表面可以是圆形表面。在一些实施方式中,可以使用重力弯曲和按压弯曲技术的组合。

[0059] 所述玻璃层叠件的总厚度范围可为 2 毫米-5 毫米,其中外部化学-强化玻璃片的厚度可为 1 毫米或更小(例如,0.5-1 毫米,例如 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 或 1 毫米)。此外,内部非化学-强化玻璃片的厚度可为 2.5 毫米或更小(例如,1-2 毫米,例如 1, 1.5, 2 或 2.5 毫米)。在实施方式中,所述玻璃层叠件的总厚度小于 3.5 毫米(例如,小于 3.5, 3, 2.5 或

2.3 毫米)。

[0060] 表 2 显示了示例性玻璃层叠件结构,其中 GG 是化学-强化铝硅酸盐玻璃片的缩写,术语“玻璃”指非化学-强化的钠钙(SL)玻璃片,且 PVB 指聚乙烯醇缩丁醛,可选的为声学级别 PVB(A-PVB)。实施例 1-6 是发明性的,但例 A 和 B 是比较例。

[0061] 表 2 示例性玻璃层叠件结构

| 样品 | 构造 | | |
|----------|--------------|------------------|--------------|
| | 内部片 | 中间层 | 外部片 |
| 1 | 1.5 毫米 SL 玻璃 | 0.76-0.81 毫米 PVB | 0.7 毫米 GG |
| 2 | 1.5 毫米 SL 玻璃 | 0.76-0.81 毫米 PVB | 1.0 毫米 GG |
| 3 | 1.5 毫米 SL 玻璃 | 0.38-0.4 毫米 PVB | 0.7 毫米 GG |
| 4 | 1.5 毫米 SL 玻璃 | 0.38-0.4 毫米 PVB | 1.0 毫米 GG |
| 5 | 1.6 毫米 SL 玻璃 | 0.76 毫米 PVB | 0.7 毫米 GG |
| [0062] 6 | 1.6 毫米 SL 玻璃 | 0.81 毫米 PVB | 0.7 毫米 GG |
| 7 | 1.6 毫米 SL 玻璃 | 1.14 毫米 PVB | 0.7 毫米 GG |
| 8 | 1.6 毫米 SL 玻璃 | 1.19 毫米 PVB | 0.7 毫米 GG |
| 9 | 1.6 毫米 SL 玻璃 | 0.38 毫米 PVB | 0.5 毫米 GG |
| 10 | 1.6 毫米 SL 玻璃 | 0.7 毫米 PVB | 0.5 毫米 GG |
| 11 | 2.1 毫米 SL 玻璃 | 0.76 毫米 PVB | 0.7 毫米 GG |
| 12 | 2.1 毫米 SL 玻璃 | 0.81 毫米 PVB | 1.0 毫米 GG |
| A | 1.0 毫米 GG | 0.76-0.81 毫米 PVB | 1.0 毫米 GG |
| B | 1.5 毫米 SL 玻璃 | 0.76-0.81 毫米 PVB | 1.5 毫米 SL 玻璃 |

[0063] 申请人已经显示本文所述的玻璃层叠件结构具有优异的耐久性、抗冲击性、韧性以及抗刮性。正如本领域技术人员所熟知的那样,玻璃片或层叠件的强度和抗机械冲击性能受到玻璃中的缺陷(包括两个表面和内部的缺陷)的限制。当玻璃层叠件受到冲击时,冲击点受到压缩,同时冲击点周围的环或者“环带”以及受到冲击的玻璃片的相对表面处于拉伸状态中。通常,从裂纹处开始发生破坏,这常常位于玻璃表面上的最高张力点或者最高张力点附近。这可能发生在相对表面上,但是也可能发生在环内。如果在冲击事件过程中,玻璃中的裂纹被置于张力下,裂纹可能会发生扩展,并且玻璃通常会断裂。因此,优选具有高量级和深度的压缩应力(层深度)。

[0064] 因为化学强化作用,公开的混合玻璃层叠件中使用的化学-强化玻璃片有一面或两面处于被压缩的状态。在靠近玻璃表面的区域结合压缩应力,可抑制玻璃片的裂纹扩展和失效。为了使裂纹扩展并且发生失效,来自冲击的拉伸应力必须大于裂纹顶端的表面压缩应力。在一些实施方式中,化学-强化玻璃片的高压缩应力和较深层深度使得能够使用比未-化学-强化玻璃更薄的玻璃。

[0065] 在混合玻璃层叠件的情况下,所述层叠结构在响应机械冲击时,与更厚的整体式非化学-强化玻璃,或者更厚的非化学-强化玻璃层叠件相比,可进一步弯曲而不发生断裂。该增加的弯曲能够将更多能量转移到层叠件中间层,这减少了到达玻璃相对侧的能量。因此,与具有类似厚度的整体式非化学-强化玻璃或者非化学-强化玻璃层叠件相比,本文所公开的混合玻璃层叠件可以经受更高的冲击能量。

[0066] 本领域技术人员应理解,除了它们的机械性能以外,层叠结构可用于削弱声波。本

文所揭示的混合玻璃层叠件虽然使用较薄(且较轻)的结构,但可以显著地降低声波传输,所述较薄(且较轻)的结构还可以拥有许多窗用玻璃应用所必需的机械性质。

[0067] 层叠件和窗用玻璃的吸声性能通常受到窗用玻璃结构的挠性振动的影响。无意受限于理论,人的声学响应峰通常在 500-5000Hz 之间,对应的波长约为 0.1-1m (空气中)和 1-10m (玻璃中)。对于厚度小于 0.01m (<10 毫米)的窗用玻璃结构,主要通过振动和声波耦合为窗用玻璃的挠性振动来传播。层叠窗用玻璃结构可以设计成将能量从窗用玻璃挠性模式转变为聚合物中间层内的剪切应变。在采用较薄玻璃片的玻璃层叠件中,较薄玻璃的较高柔顺性允许较大的振幅,这进而可以使中间层具有较大的剪切应变。大多数粘弹性聚合物中间层材料的低剪切阻力意味着在分子链滑动和松弛的情况下,中间层会通过高剪切应变促进衰减,将其转变成热量。

[0068] 除了玻璃层叠件厚度之外,层叠件中所包含的玻璃片的特性也会影响声衰减性质。例如,化学强化玻璃片和非化学强化玻璃片在玻璃-聚合物中间层界面处可能具有小却明显的差异,这种差异有利于在聚合物层中获得较高的剪切应变。同样地,除了它们的明显组成不同之外,铝硅酸盐玻璃和钠钙玻璃具有不同的物理和机械性质,包括模量、泊松比(Poisson's ratio)、密度等,这可能导致不同的声响应。

实施例

[0069] 使用常规的单轴强度测试,如 3 点或 4 点弯曲测试来测量玻璃和陶瓷材料的强度。但是,因为所测强度取决于边缘效应和本体材料,对单轴强度测试结果的解释是具有挑战性的。

[0070] 在另一方面,双轴弯曲试验可用于提供强度评估,而不取决于边缘-诱导的现象。在双轴弯曲试验中,将玻璃层叠件支撑在靠近其外周且与其中心等距的 3 或更多点上,以及随后在层叠件的中心施加载荷。因此,最大拉伸应力的位置出现在所述层叠件的表面的中心,且优选的与其边缘情况无关。

[0071] 示例性平坦混合玻璃层叠件进行标准双轴弯曲试验(在附录 7/3 中细化的 ECE R43 人头模型测试)。如下文所进一步解释,当在非化学-强化玻璃(钠钙)侧上冲击发明性的玻璃层叠件(样品 1)时,两玻璃片都断裂。但是,当在化学-强化侧冲击样品 1 的玻璃层叠件时,所述非化学-强化玻璃片断裂,但在所测试的样品中有 50% 的化学-强化玻璃片仍然未受影响。

[0072] 在一测试中,高的负载速率导向至内部(非化学-强化)玻璃片 120。作为响应,所述内部玻璃片 120 的内部表面 124 和所述外部玻璃片 110 的外部表面 112 都处于拉伸状态。由于外部表面 112 的拉伸应力的量级大于内部表面 124 的拉伸应力,在该构造中内部表面 124 上更为适度的拉伸应力足以使非化学-强化玻璃片 120 断裂,同时外部表面 112 上升高的拉伸应力也足以使化学-强化玻璃片 110 破裂。当玻璃片破裂时,PVB 中间层变形,但是阻止人头模型冲击装置穿透玻璃层叠件。这对于 ECE R43 人头模型测试是令人满意的响应。

[0073] 在一相关测试中,冲击相反的导向外部(化学-强化)玻璃片 110。作为响应,所述外部玻璃片 110 的内部表面 114 和所述内部玻璃片 120 的外部表面 122 经受了更高量级的应力。在该构造中,在内部非化学-强化玻璃片 120 的外部表面 122 上升高的应力,致使非

化学-强化玻璃片破裂。但是,外部玻璃片 110 的内部表面 114 上适度的拉伸应力,却不足以克服在接近该化学-强化玻璃表面区域的由离子交换引起的压缩应力。在实验室的试验中,高负载速率冲击只导致所测试 6 个样品中的 2 个的化学-强化玻璃片 110 发生破裂。在其他 4 个样品中,所述非化学-强化玻璃片 120 断裂,但化学-强化玻璃片 110 仍然不受影响。所有的发明性样品都超过用于非挡风玻璃冲击标准,该冲击标准如 ECE R43 人头模型要求所列出。

[0074] 比较样品 A 和 B 也进行了双轴弯曲试验。比较样品 A 包括 1 毫米的化学-强化玻璃片 /0.76 毫米标准 PVB/1 毫米化学-强化玻璃片的对称结构,没有发生破裂,因此不符合 ECE R43 关于玻璃层叠件必须破裂的要求。

[0075] 比较样品 B 包括 1.5 毫米的钠钙玻璃片 /0.76 毫米标准 PVB/1.5 毫米钠钙玻璃片的对称结构。在双轴弯曲试验中,2 玻璃片都断裂,因此比较样品 B 通过了 ECE R43 标准(附录 7/3)。但是,无论冲击哪块玻璃片,比较样品 B 玻璃层叠件的 2 玻璃片都断裂,并因此无法提供应对外部冲击的牢固的机械抗拒性,而这在混合层叠件中实现了。还应指出,在测试中,比较样品 B 中人头模型的反弹(弹跳)大于样品 1 的,表明比较结构没有像发明性实施例那样有效的耗散能量。

[0076] 头部伤害标准(HIC)是用于评估玻璃层叠件安全性的常规标准。HIC 值是无量纲的数量,与遭受因冲击而带来的伤害的可能性相关。对于内部冲击事件,更低的 HIC 值是所需的。

[0077] 对于示例性平坦混合玻璃层叠件,在 1.6 毫米 SL/0.8 毫米 A-PVB/0.7 毫米 GG 堆叠非化学-强化侧冲击时,平均 HIC 值为 175,但在 0.7 毫米 GG/0.8 毫米 A-PVB/1.6 毫米 SL 堆叠化学-强化侧冲击时,平均 HIC 值为 381。对于汽车窗用玻璃应用,在化学-强化(外部)侧冲击时的平均 HIC 值,优选的大于在非化学-强化侧冲击时的平均 HIC 值。例如,化学-强化侧平均 HIC 值可大于或等于 400(例如,大于或等于 400, 450 或 500)且非化学-强化侧的平均 HIC 值小于或等于 400(例如,小于或等于 400, 350, 300, 250, 200, 150 或 100),从而化学-强化侧平均 HIC 值比非化学-强化侧的平均 HIC 值至少大 50(例如,至少 50, 100, 150 或 200)。

[0078] 如本文所用,单数形式的“一个”、“一种”和“该”包括复数指代对象,除非文本中另有明确说明。因此,例如,提到的一种“金属”包括具有两种或更多种这样的“金属”的例子,除非文中有另外的明确表示。

[0079] 在本文中,范围可以表示为自“约”一个具体值始,和 / 或至“约”另一个具体值止。表述这样的范围时,其例子包括自一个具体值始和 / 或至另一个具体值止。类似地,当使用先行词“约”表示数值为近似值时,应理解,具体数值构成另一个方面。应当进一步理解,各范围的终点与另一终点相关和无关时,都是有意义的。

[0080] 除非另有明确说明,否则,不应将本文所述的任何方法解释为必须按照特定的顺序进行其步骤。因此,当方法权利要求实际上没有陈述其步骤应遵循的顺序的时候,或者当权利要求或说明书中没有另外具体说明所述步骤应限于特定顺序的时候,不应推断出任何特定顺序。

[0081] 还要注意本文关于将本发明的部件“构造成”或“使其适于”是以特定的方式起作用的描述。关于这方面,将这样一个部件“构造成”或“使其适于”体现特定的性质,或者以

特定的方式起作用,这样的描述是结构性的描述,而不是对预定应用的描述。更具体来说,本文所述的将部件“构造成”或“使其适于”的方式表示该部件现有的物理条件,因此可以将其看作该部件的结构特征的限定性描述。

[0082] 对本领域技术人员显而易见的是,可以在不偏离本发明的精神和范围的情况下对本发明作出各种修改和变化。因为本领域技术人员可以结合本发明的精神和实质,对所述的实施方式进行各种改良组合、子项组合和变化,应认为本发明包括所附权利要求书范围内的全部内容及其等同内容。

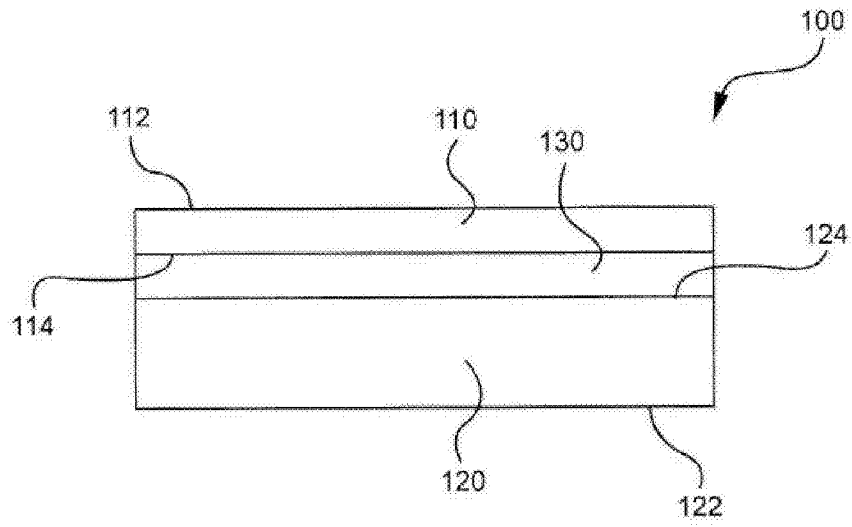


图 1

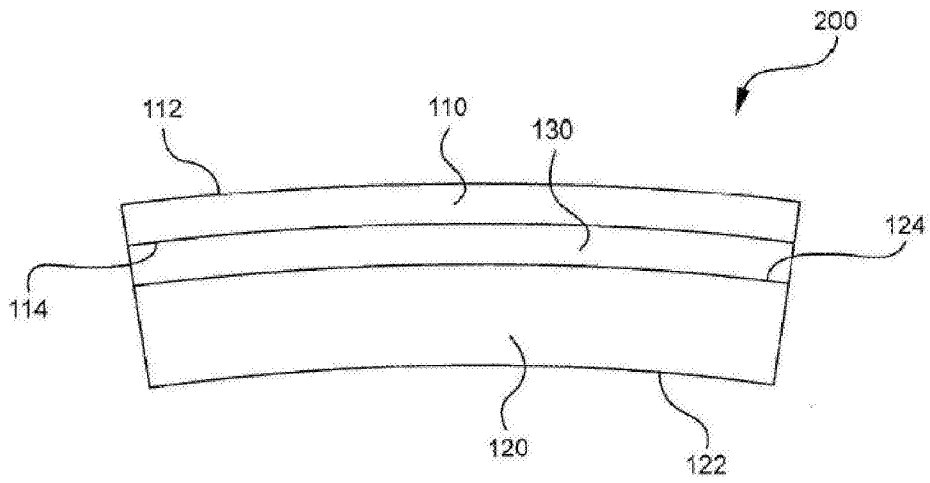


图 2