



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106457778 B

(45)授权公告日 2018.03.30

(21)申请号 201680000863.6

(72)发明人 J.哈根 F.曼茨

(22)申请日 2016.05.10

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106457778 A

代理人 刘维升 林森

(43)申请公布日 2017.02.22

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

15167777.0 2015.05.15 EP

B32B 17/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.09.14

B32B 27/42(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/060475 2016.05.10

B60J 1/10(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/184732 DE 2016.11.24

B60J 10/30(2016.01)

(73)专利权人 法国圣戈班玻璃厂

(56)对比文件

地址 法国库伯瓦

EP 2639032 A1, 2013.09.18,

CN 104159861 A, 2014.11.19,

CN 103562152 A, 2014.02.05,

EP 0576179 A1, 1993.12.29,

审查员 王东辰

权利要求书2页 说明书9页 附图4页

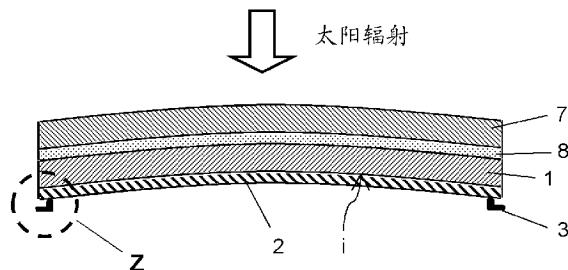
(54)发明名称

具有热辐射反射涂层和安装在其上的固定-或密封元件的玻璃板

(57)摘要

本发明涉及用于分离内室与外部环境的玻璃板，其至少包含-基底(1)，-在基底(1)的内室侧的表面(i)上的热辐射反射涂层(2)，其具有至少一个含透明导电氧化物(TCO)的功能层(2a)且其最上层(2b)含有二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)，和-在热辐射反射涂层(2)上的聚合物固定-或密封元件(3)。

A - A'



1. 用于分离内室与外部环境的玻璃板, 其至少包含
  - 基底(1),
  - 在基底(1)的内室侧的表面(i)上的热辐射反射涂层(2), 其具有至少一个含透明导电氧化物的功能层(2a)且其最上层(2b)含有二氧化硅, 和
  - 在热辐射反射涂层(2)上的聚合物固定-或密封元件(3)。
2. 根据权利要求1的玻璃板, 其中固定-或密封元件(3)设置为与热辐射反射涂层(2)直接接触。
3. 根据权利要求1的玻璃板, 其中在热辐射反射涂层(2)和固定-或密封元件(3)之间设置不透明覆盖印刷物(5)。
4. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中聚合物固定-或密封元件(3)包含密封唇、用于固定所述玻璃板的胶粘带或用于将安装件固定在所述玻璃板上的胶粘剂。
5. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中固定-或密封元件(3)含有聚氨酯、聚烯烃、多硫化物、聚氧化烯、橡胶、聚丙烯酸酯、苯乙烯/丁二烯-嵌段共聚物、乙烯-丙烯-二烯-橡胶和/或热塑性弹性体。
6. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中固定-或密封元件(3)含有热-、水分-或UV-固化聚合物。
7. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中基底(1)含有玻璃。
8. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中在热辐射反射涂层(2)和固定-或密封元件(3)之间施加底漆(4)。
9. 根据权利要求8的玻璃板, 其中底漆(4)含有多异氰酸酯、反应性硅烷、甲基丙烯酸酯和/或聚氨酯。
10. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中功能层(2a)至少含有掺氟氧化锡、掺锑氧化锡和/或氧化铟锡。
11. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中最上层(2b)具有20nm至150nm的厚度。
12. 根据权利要求5的玻璃板, 其中所述橡胶是天然橡胶、腈橡胶、苯乙烯-丁二烯-橡胶、丁二烯-丙烯腈-橡胶、乙烯-丙烯-二烯-橡胶或硅酮橡胶。
13. 根据权利要求12的玻璃板, 其中所述硅酮橡胶是室温交联硅酮橡胶、高温交联硅酮橡胶、过氧化交联硅酮橡胶或加成交联-硅酮橡胶。
14. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中固定-或密封元件(3)含有水分反应性热熔胶或热固化胶粘剂。
15. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中固定-或密封元件(3)含有聚氨酯-预聚物、聚酯、聚烯烃、聚酰胺或它们的混合物或共聚物。
16. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中固定-或密封元件(3)含有聚氨酯、硅酮、聚丙烯酸酯和聚氧化烯或它们的混合物。
17. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中基底(1)含有钠钙玻璃。
18. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中功能层(2a)具有40nm至200nm的厚度。
19. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中功能层(2a)具有70nm至150nm的厚度。
20. 根据权利要求1至3任一项的玻璃板, 其中最上层(2b)具有40nm至100nm的厚度。
21. 制造具有热辐射反射涂层和聚合物固定-或密封元件的玻璃板的方法, 其中:

- (a) 将热辐射反射涂层(2)施加到基底(1)的内室侧的表面(i)上,其中所述涂层(2)具有至少一个含透明导电氧化物的功能层(2a)和含有二氧化硅的最上层(2b),和  
(b) 将聚合物固定-或密封元件(3)安装在所述涂层(2)上。
22. 根据权利要求21的方法,其中在方法步骤(a)和(b)之间在所述涂层(2)上施加底漆(4)。
23. 根据权利要求21或22的方法,其中所述涂层(2)在方法步骤(a)和(b)之间用清洁溶液处理,该清洁溶液含有硅烷、表面活性剂、醇、酮或它们的混合物。
24. 根据权利要求1至20任一项的玻璃板作为车玻璃或车玻璃的部件的用途。
25. 根据权利要求1至20任一项的玻璃板作为机动车顶玻璃的部件的用途。

## 具有热辐射反射涂层和安装在其上的固定-或密封元件的玻璃板

[0001] 本发明涉及具有热辐射反射涂层和安装在其上的固定-或密封元件的玻璃板，其制造方法及其用途。

[0002] 机动车的内室可在夏天在高的环境温度和猛烈直接太阳辐射下剧烈变热。如果外温比机动车内室中的温度低，这特别出现在冬天，则冷玻璃充当前乘客感觉不舒适的散热器。还必须提供高加热功率的空调，以避免由于车玻璃的内室冷却。

[0003] 热辐射反射涂层(所谓的低辐射涂层)为人所知。此类涂层反射巨大量的尤其红外范围内的太阳辐射，这在夏天导致车辆内室的加热减小。当该涂层施加在玻璃板的朝向车辆内室的表面上时，该涂层此外减少变热的玻璃板向车辆室内发射长波热辐射。此类涂层还在冬天的低外温下减少内室向外部环境的热量辐射。

[0004] 车玻璃通常配备有固定-或密封元件。对此的实例是用于将该玻璃板固定在车辆车身上的胶粘带(Kleberaupe)、用于将玻璃板和车辆车身之间的缝隙密封的密封唇或为了打开窗或后视镜而安装安装件例如把手的胶粘剂。可制造该固定-或密封元件并然后胶粘到玻璃板上或还可特别地直接挤出到该玻璃板上。用于聚合物元件的挤出方法例如由DE 196 04 397 C1、DE 42 32 554 C1和DE 39 30 414 A1已知。

[0005] 这些固定-或密封元件在车玻璃的情况下通常施加在与低辐射涂层相同的表面上，即内室侧表面上。这可能产生问题，因为这些低辐射涂层与玻璃板表面性质的改变相关联，特别是影响玻璃板的粘附和吸附性能。由此不利地影响对批量制造必需的固定-或密封元件的可再现和稳定安装。此外，低辐射涂层的存在可使固定-或密封元件在玻璃板上的粘附变弱。

[0006] 为了对付这一问题，可以将玻璃板的在其上应安装固定-或密封元件的区域的低辐射涂层设计为无涂层。因此，可例如稍后从玻璃板的在其上应设置胶粘带或密封唇的环形边缘区域除去涂层或在施加该涂层时就通过遮蔽技术排除涂层。但这使玻璃板的制造变得困难。

[0007] 欧洲专利EP 2 639 032 B1公开了具有氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )覆盖层的低辐射涂层，其实现固定-或密封元件的直接施加。该低辐射涂层含有基于例如镍或银的功能层，它们是用于低辐射涂层的典型材料，如例如由US 20110146172 A1、EP 1 218 307 B1、EP 2 247 549 A2、EP 877 006 B1、EP 1 047 644 B1和EP 1 917 222 B1已知。该低辐射涂层与 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -覆盖层相容。

[0008] 还已知例如来自WO 2013/131667 A1的基于透明导电氧化物(TCO)的低辐射涂层。与基于镍的低辐射涂层相反，它们的优点在于是透明的并因此可用于特定窗玻璃的透视。与基于银的低辐射涂层相反，它们的优点在于是抗腐蚀的并因此可用在玻璃板的暴露于大气影响的表面上。但是，基于TCO的低辐射涂层与EP 2 639 032 B1所提出的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -覆盖层不相容，因为它们由于与TCO-层的折射率之差导致涂层的太差的降反射(Entspiegeln)，以致只能严重损失光学品质才能用于透明玻璃板。

[0009] 本发明的目的在于提供具有基于TCO的低辐射涂层的改进的玻璃板，其中固定-或

密封元件安装在该低辐射涂层上,以及在于该玻璃板的制造方法。

[0010] 根据本发明,本发明的目的通过根据权利要求1的具有热辐射反射涂层的玻璃板实现。优选的实施方案来自从属权利要求。

[0011] 本发明的玻璃板被设置用于分离内室与外部环境。为此,将该玻璃板优先用于开口,特别是窗开口中。该玻璃板或其基底的被设置在安装位置处朝向内室的表面在本发明范围内被称为内室侧表面。

[0012] 本发明的玻璃板特别是窗玻璃。在一个优选的实施方案中,该玻璃板是车玻璃,特别是机动车玻璃,例如轿车、载重汽车和火车的玻璃。对于此类玻璃板,广泛使用聚合物固定-或密封元件。该玻璃板可例如是顶玻璃、挡风玻璃、侧玻璃或后窗玻璃。在本发明的一个特别优选的方案中,该玻璃板是顶玻璃、挡风玻璃或前侧玻璃,因为对于这一应用需要透明涂层,这通过本发明的基于TCO的涂层得以确保。本发明也同样可用于建筑领域,以使本发明的玻璃板也可为建筑玻璃,例如多功能玻璃。

[0013] 本发明的玻璃板包含至少一个基底、在基底的内室侧表面上的热辐射反射涂层和在热辐射反射涂层上或上方(上面)的聚合物的,特别是弹性体固定-或密封元件。根据本发明,该热辐射反射涂层存在于基底的内室侧表面和固定-或密封元件之间。该固定-或密封元件因此与基底的内室侧表面具有比热辐射反射涂层更大距离。在此,该固定-或密封元件可在本发明的一个实施方案中直接,即与热辐射反射涂层直接接触地设置在热辐射反射涂层上或上方。在一个可选的实施方案中,该固定-或密封元件不与热辐射反射涂层直接接触地设置在热辐射反射涂层上或上方,以使在热辐射反射涂层和固定-或密封元件之间具有玻璃板的另一组件,例如不透明覆盖印刷物或底漆。

[0014] 在内侧表面上的热辐射反射涂层也可称为低辐射涂层——其在夏天减少玻璃板的热辐射向内室的发射,且在冬天减少热向外部环境的辐射。该热辐射反射涂层具有至少一个含透明导电氧化物(TCO)的功能层。通常,该涂层除了功能层外还具有一个或多个介电层,其用于降反射或用作阻隔层。根据本发明,最上层含有二氧化硅(SiO<sub>2</sub>),在该最上层上安装固定-或密封元件。该最上层在本发明的范围内是层堆叠中具有与基底最大距离的那层。

[0015] 本发明人已认识到,基于SiO<sub>2</sub>的层一方面与基于TCO-的低辐射涂层相容,因为其具有合适的折射率并确保足够的降反射。本发明的涂层不由于反射效应不合意地降低玻璃板的透明度。另一方面,当基于SiO<sub>2</sub>的层用作层堆叠的最上层时,其能使固定-或密封元件安装在所述涂层上。固定-或密封元件的粘附不由于本发明的涂层而显著受损。在固定-或密封元件区域中除去涂层因此是多余的。特别地,将固定-或密封元件直接安装为与基于SiO<sub>2</sub>的层直接接触可以得到改进。这是本发明的一个重大优点。

[0016] 本发明的涂层具有另一个重大优点:它是可印制的。该玻璃板包括涂层可以毫无问题地配备有车辆建造中常见的不透明覆盖印刷物。此类覆盖印刷物通常由(例如在丝网印刷法中)施加在玻璃板上并焙烧的搪瓷构成。在一个优选的实施方案中,该玻璃板配备有此类不透明覆盖印刷物,其设置在热辐射反射涂层和固定-或密封元件之间。本发明人已认识到,此类覆盖印刷物可直接施加到具有基于SiO<sub>2</sub>的最上层的本发明的涂层上。其它覆盖层如例如EP 2 639 032 B1所提出的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-覆盖层在印制时导致例如形成气泡或印刷油墨粘附不足之类的问题。所述固定-或密封元件无问题地粘附在覆盖印刷物上。

[0017] 因此,本发明不需要为了安装固定-或密封元件而部分除去涂层就能实现制造玻璃板,无论是通过将固定-或密封元件直接安装在该涂层上或通过将覆盖印刷物施加到该涂层上,在该覆盖印刷物上再安装固定-或密封元件。

[0018] 所述固定-或密封元件优选是经挤出的。其优选直接挤出在玻璃板上,但也可以在挤出之后固化并然后固定在玻璃板上。

[0019] 合适的聚合物固定-或密封元件是本领域技术人员本身已知的。所述优选挤出的固定-或密封元件可特别是或包含:

[0020] - 密封唇

[0021] 密封唇在车辆领域中是特别常见的。它设置在玻璃板的边缘区域中且沿着一个或多个侧边,并从侧边突出。密封唇封闭玻璃板和车辆车身之间的缝隙,由此减小行车噪音。密封唇也可设想用于其它应用。

[0022] - 用于固定玻璃板的胶粘带

[0023] 胶粘带是胶粘剂的条带,其施加在边缘区域中且在玻璃板表面上基本上呈环形,并能使玻璃板胶粘到窗开口中。此类胶粘带同样在车辆领域中特别常见,但也可用于其它玻璃板。

[0024] - 用于将安装件固定在玻璃板上的胶粘剂

[0025] 安装件也是在车辆领域中特别常见的,例如后视镜、传感器或相机、把手、包封件。

[0026] 在一个优选的实施方案中,所述固定-或密封元件含有聚氨酯、聚烯烃、多硫化物、聚氧化烯,橡胶,如天然橡胶、腈橡胶(NBR)、苯乙烯-丁二烯-橡胶、丁二烯-丙烯腈-橡胶、乙烯-丙烯-二烯-橡胶,硅酮橡胶,如RTV-(室温交联)硅酮橡胶、HTV-(高温交联)硅酮橡胶、过氧化交联硅酮橡胶或加成交联硅酮橡胶,聚丙烯酸酯、苯乙烯/丁二烯-嵌段共聚物(SBS)、乙烯-丙烯-二烯-橡胶(EPDM)和/或热塑性弹性体(TPE)。这些材料特别适合用于密封唇或类似的非粘附性应用。

[0027] 在另一个优选的实施方案中,固定-或密封元件含有热-、水分-或UV-固化聚合物,特别是水分反应性热熔胶,如聚氨酯-预聚物、聚酯、聚烯烃、聚酰胺或它们的混合物或共聚物,或热固化胶粘剂,如聚氨酯、硅酮、聚丙烯酸酯和聚氧化烯(环氧树脂)或它们的混合物。这些材料特别适合用于粘附性应用,如胶粘带或用于安装件的胶粘剂。

[0028] 在一个优选的实施方案中,在固定-或密封元件下方,即在热辐射反射涂层和固定-或密封元件之间施加底漆。由此改进固定-或密封元件的粘附。当底漆含有多异氰酸酯、反应性硅烷、甲基丙烯酸酯和/或聚氨酯时,实现特别好的结果。

[0029] 所述基底含有或优选由玻璃,特别是钠钙玻璃构成,其常作为窗玻璃。该基底也可含有其它玻璃种类,如石英玻璃、硼硅玻璃或铝硅玻璃,或塑料,特别是刚性清晰塑料,优选聚碳酸酯(PC)或聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。该基底可为清晰且透明的,也可为着色或染色的。该基底可为平面的(如在建筑领域中或在公交车、火车或拖拉机的大面积玻璃中常见)或在空间的一个或多个方向上弯曲的(如在机动车领域中,特别是在轿车中常见)。

[0030] 该基底的厚度可在宽范围内变化并因此在具体情况中极好地与需求匹配。优选地使用标准厚度为1 mm至10 mm,优选1.4 mm至6 mm的玻璃板。该基底的大小可在宽范围内变化并依据本发明的用途。该基底例如在车辆建造和建筑领域中具有200 cm<sup>2</sup>至高达20 m<sup>2</sup>的常见面积。

[0031] 在一个优选的实施方案中,该基底是复合玻璃的一部分。该复合玻璃包含外玻璃板和内玻璃板,它们通过热塑性中间层相互接合。外玻璃板在本发明的范围内是指在安装位置处被设置朝向外部环境的玻璃板。内玻璃板在本发明的范围内是指被设置朝向内室的玻璃板。该基底是复合玻璃的内玻璃板。该基底的内室侧表面因此也是复合玻璃的内室侧表面。所述外玻璃板优选由玻璃,特别是钠钙玻璃构成,并具有例如1 mm至10 mm,优选1.4 mm至6 mm的厚度。所述热塑性中间层通常通过尤其含聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)或聚氨酯(PU)的热塑性薄膜形成。该中间层的常见厚度为0.3 mm至1.0 mm,例如0.76 mm。复合玻璃作为车玻璃是特别惯常的,通常作为挡风玻璃或顶玻璃,越来越多地也作为后窗玻璃或侧玻璃。

[0032] 所述基底还可通过间隔件与第二玻璃板接合成为绝缘玻璃,其中基底可选地用作外玻璃板或内玻璃板。

[0033] 所述功能层具有针对热辐射,特别是针对红外辐射的反射性能,并根据本发明含有至少一种TCO。优点是这些材料的高的光学透明度和化学耐受性。该功能层优选至少含有氧化铟锡(ITO)、掺氟氧化锡(SnO<sub>2</sub>:F)、或掺锑氧化锡(SnO<sub>2</sub>:Sb),特别是ITO。由此实现在辐射率和涂层性能方面特别好的结果。该功能层材料的折射率优选为1.7至2.5(在550 nm的波长下测量)。该功能层优选含有至少90重量%的TCO,特别优选至少95重量%,非常特别优选至少99重量%。该功能层可由TCO构成或还具有掺杂物。

[0034] 本发明的玻璃板的辐射率可通过功能层的厚度来影响。功能层的厚度优选为40 nm至200 nm,特别优选70 nm至150 nm,非常特别优选100 nm至130 nm,例如大约120 nm。在该范围内,功能层一方面足够厚,以确保有利的辐射率,且另一方面足够薄,以承受住机械变形如弯曲或预应力而不受损。

[0035] 所述功能层也可含有其它透明导电氧化物,例如混合氧化铟锌(IZO)、掺镓或掺铝氧化锌、掺铌氧化钛、锡酸镉或锡酸锌。

[0036] 本发明的涂层的最上层含有SiO<sub>2</sub>。其优点在于,最上层由于其折射率用作抗反射层。由此提高经涂覆的基底的透明度,以使玻璃板也适合作为窗玻璃。作为用于基于TCO的功能层的抗反射层,原则上也可考虑其它氧化物材料,例如氧化钛(TiO<sub>2</sub>)或氧化锌锡(ZnSnO)。根据本发明的SiO<sub>2</sub>的选择除了合适的折射率n < 1.7外还令人惊奇地确保本发明的聚合物固定-或密封元件和不透明覆盖印刷物方面的粘附性能。

[0037] 所述最上层优选含有至少90重量%,特别优选至少92重量%的SiO<sub>2</sub>。该功能层可由纯SiO<sub>2</sub>构成或还具有掺杂物,特别是铝(SiO<sub>2</sub>:Al)、硼(SiO<sub>2</sub>:B)、锡(SiO<sub>2</sub>:Sn)、钛(SiO<sub>2</sub>:Ti)、锆(SiO<sub>2</sub>:Zr)或铪(SiO<sub>2</sub>:Hf)。

[0038] 所述最上层优选具有20 nm至150 nm,特别优选40 nm至100 nm的厚度。这就降反射性能和粘附性能而言特别有利。

[0039] 在一个有利的实施方案中,在所述功能层下方设置粘附层。该粘附层产生沉积在粘附层上方的层在基底上的持久稳定粘附。如果基底由玻璃构成,该粘附层进一步阻止由基底扩散出的离子,特别是钠离子富集在与功能层的临界区域中。此类离子可导致腐蚀和功能层的低粘附。该粘附层因此就功能层的稳定性而言特别有利。

[0040] 所述粘附层材料优选具有基底折射率范围内的折射率。该粘附层材料优选具有比功能层材料更小的折射率。该粘附层优选含有至少一种氧化物,特别优选TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和/或

ZnSnO<sub>x</sub>, 非常特别优选SiO<sub>2</sub>。该粘附层优选具有10 nm至150 nm, 特别优选15 nm至50 nm, 例如大约30 nm的厚度。这就本发明的涂层的粘附和避免离子从基底扩散到功能层而言特别有利。

[0041] 在一个有利的实施方案中, 在所述功能层和最上层之间设置阻隔层, 其适合于在玻璃板的变形工艺(例如弯曲或退火)过程中阻止和减少功能层的不受控氧化。该阻隔层优选含有氮化硅(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、氮化锆(Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)或氮化铝(AlN), 特别优选氮化硅(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。该阻隔层的厚度优选为5 nm至30 nm, 特别优选10 nm至20 nm。由此实现特别好的结果。该阻隔层可具有掺杂物, 例如铝、锆、铪、钛或硼。

[0042] 本发明的玻璃板的内室侧辐射率优选为小于或等于30%, 特别优选小于或等于25%。内室侧辐射率在此表示给出玻璃板在安装位置处相比于理想热辐射器(黑色物体)而言向例如建筑物或车辆的内室释放多少热辐射的量度。辐射率在本发明的范围内理解为根据标准EN 12898在283 K下的标准辐射度。

[0043] 本发明还包括制造具有热辐射反射涂层和聚合物固定-或密封元件的玻璃板的方法, 其中:

[0044] (a) 将热辐射反射涂层施加到基底的内室侧表面上, 其中所述涂层具有至少一个含透明导电氧化物(TCO)的功能层和含有二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)的最上层, 和

[0045] (b) 将聚合物固定-或密封元件安装在所述涂层上。该热辐射反射涂层包括含SiO<sub>2</sub>的最上层在安装固定-或密封元件之前不剥除。

[0046] 在方法步骤(a)中施加涂层通过本身已知的方法, 优选通过磁场辅助阴极溅射进行。这就基底的简单、快速、成本有利和均匀涂覆而言特别有利。该阴极溅射在例如由氩气构成的保护气体气氛中或在反应性气体气氛中例如通过添加氧气或氮气进行。各个层也可以通过本领域技术人员已知的其它方法施加, 例如通过蒸发或化学气相沉积(CVD)、通过等离子体辅助化学气相沉积(PECVD)或通过湿化学法。

[0047] 所述玻璃板可在施加热辐射反射涂层之后进行温度处理。在此, 将具有本发明的涂层的基底加热到至少200°C, 特别优选至少300°C的温度。通过该温度处理, 特别改进功能层的结晶度。由此明显改进可见光透射和针对热辐射的反射性能。如果玻璃板应弯曲, 该温度处理还可在弯曲工艺过程中进行。常见弯曲温度为500°C至700°C。温度处理可选地还可借助激光辐射进行。

[0048] 在一个有利的实施方案中, 在方法步骤(a)和(b)之间在所述涂层上施加底漆, 由此可进一步改进固定-或密封元件的粘附。该底漆直接施加到基于SiO<sub>2</sub>的最上层上。该底漆优选以溶液形式使用毡或海面施加到待胶粘的表面上。温度优选为10 °C和40 °C之间。相对空气湿度优选为20 %和80 %之间。通风时间优选为30秒至3天。施加的底漆的大小和面积依据稍后待固定的固定-或密封元件的大小。该底漆例如施加为2 cm<sup>2</sup>至100 cm<sup>2</sup> 的面积。

[0049] 在一个优选的实施方案中, 所述涂层在方法步骤(a)和(b)之间使用清洁溶液处理。如果应使用底漆, 该清洁在施涂底漆之前进行。该清洁溶液优选含有硅烷、表面活性剂、醇、酮或它们的混合物。

[0050] 在一个特别有利的实施方案中, 该涂层——任选在施涂底漆之前——通过活化清洁处理。在该活化清洁中, 将表面清洁并且化学活化。该活化清洁既可以在单独的清洁和活化步骤中也可以在一个步骤中进行。在清洁步骤中, 将附着的污物和生产所致的残留物除

去。在活化步骤中,将表面用表面活性物质改性。这例如可通过加成反应性基团进行。用于玻璃基底的反应性基团的实例是硅烷,特别是有机硅烷衍生物。具有合适的离去基团如醇的硅烷可与最上层的游离Si-O-表面进行化学键合。这种硅烷的实例是烷基三甲氧基硅烷和烷基三乙氧基硅烷,例如异辛基三甲氧基硅烷(C11H26O3Si / CAS号[化学文摘登记号]34396-03-7)、辛基三甲氧基硅烷(C11H26O3Si / CAS号3069-40-7)、十八烷基三甲氧基硅烷(C21H46O3Si / CAS号3069-42-9)、十八烷基三乙氧基硅烷(C24H52O3Si / CAS号7399-00-0)和/或它们的混合物。经涂覆的表面的疏水性还可通过加成疏水性或亲水性基团来调节和改变。具有长烷基链的硅烷例如十八烷基三甲氧基硅烷(C21H46O3Si / CAS号3069-42-9)的加成产生疏水性表面。亲水性表面通过加成极性硅烷例如3-氨基丙基三甲氧基硅烷(C6H17N03Si / CAS号13822-56-5)或N-(羟基乙基)-N-甲基氨基丙基三甲氧基硅烷(C9H23N04Si / CAS号330457-46-0)产生。因此可根据稍后使用的固定-或密封元件来控制涂层的表面性能。根据稍后使用的固定-或密封元件,还可以使用亲水性和疏水性硅烷的混合物。

[0051] 所述活化清洁优选在一个步骤中通过施涂由清洁剂和表面改性物质制成的溶液进行。该溶液可在短暂作用时间之后使用毡或海绵擦去。

[0052] 所述涂层可用等离子体活化和清洁。如果这样安排,这在施涂底漆之前进行。等离子体理解为部分离子化的气体。在所述表面上通过离子化气体产生分子碎片,其产生表面与所用固定-或密封元件的更高粘附能力。

[0053] 优选通过直接挤出将固定-或密封元件施加在涂层上。在此,使挤出喷嘴在玻璃板上方引导。挤出的材料通过挤出喷嘴直接施加到玻璃板上并在该处固化。用于直接挤出固定-或密封元件的方法是本领域技术人员本身已知的。

[0054] 可选地,该固定-或密封元件也可首先挤出并固化,然后例如借助胶粘剂或双面胶带安装在涂层上。

[0055] 在分子水平上,例如通过活性聚合、链聚合、缩聚、加聚或在热塑性弹性体情况下通过加热和随后冷却来形成密封或型材条。为了改进弹性性能,还可接着例如通过温度升高、空气湿度、氧气添加进行聚合物交联。

[0056] 如果该固定-或密封元件含有水分反应性热熔胶,则该施涂优选在80°C至200°C的温度下进行。该水分反应性热熔胶可通过相应的经调温的喷嘴施加。

[0057] 热固化胶粘剂在室温(25 °C)下含有可流动的有机和/或无机聚合物以及它们的共聚物和混合物。如果固定-或密封元件含有热固化胶粘剂,则对于有机和/或无机聚合物的交联而言需要比室温提高的50°C至300°C的温度。

[0058] 用于胶粘的固化的时间取决于所用胶粘剂。该胶粘在热处理之后就已具有高的加工强度,以使接合的部件甚至在达到最终强度之前就可包装。

[0059] 本发明进一步包括本发明的玻璃板作为车玻璃或车玻璃的部件,优选作为机动车顶玻璃或作为机动车顶玻璃的部件,特别是用于轿车(PKW)的用途。该玻璃板还可用作挡风玻璃、后窗玻璃或侧玻璃。

[0060] 下面借助附图和实施例进一步阐述本发明。附图是示意图且不按比例。附图绝不限制本发明。

[0061] 图1展示具有热辐射反射涂层的本发明的玻璃板的一个实施方案的内室侧表面的

俯视图，

- [0062] 图2展示沿着A-A'通过根据图1的玻璃板的切面，
- [0063] 图3展示来自图2的部分Z的放大图，
- [0064] 图4展示本发明的玻璃板的另一个实施方案的部分Z的放大图，
- [0065] 图5展示通过具有本发明的热辐射反射涂层的一个实施方案的基底的横切面，
- [0066] 图6展示本发明方法的第二实施方案的详细流程图，且
- [0067] 图7展示经涂覆的具有不同功能层和不同最上层的玻璃板的反射度图表。
- [0068] 图1、图2和图3各展示本发明玻璃板的一个详细图。该玻璃板是机动车的顶玻璃并设计为层压玻璃(复合玻璃)。它由用作内玻璃板的本发明的基底1和通过热塑性中间层8与其相接合的外玻璃板7构成。外玻璃板7和基底1由钠钙玻璃构成并具有各自2.1 mm的厚度。热塑性中间层8由0.76 mm厚的PVB薄膜形成。如在机动车领域中常见地，顶玻璃具有曲率。
- [0069] 基底1的背离外玻璃板7的表面是基底1和顶玻璃的内室侧表面i。其在安装位置处被设置朝向车辆内室。内室侧表面i完全配备有热辐射反射涂层2。涂层2含有基于氧化铟锡(ITO)的功能层并具有基于SiO<sub>2</sub>的层作为最上层。通过设置在内室侧表面i上，涂层2充当所谓的低辐射涂层。
- [0070] 本发明的最上层实现聚合物固定-或密封元件3的直接安装。在安装之前在固定-或密封元件3区域中除去涂层2因此可有利地省去。在一个示例性实施方案中，具有涂层2的表面i使用底漆4预处理并将固定-或密封元件3作为其上挤出的密封唇形式形成。该密封唇直接在玻璃板表面上固化，并除了通过底漆外不通过其它胶粘层来安装在玻璃板上。该密封唇突出到玻璃板的侧边外，并在装入机动车车身之后将玻璃板和车身之间的缝隙封闭，由此可特别地减少行车噪音。

[0071] 图4展示本发明的玻璃板的一个可选实施方案的详细图。固定-或密封元件3在此不直接施加在涂层2上。取而代之，在涂层2上施加由黑色搪瓷制成的不透明覆盖印刷物5，如在机动车玻璃的边缘区域中常见那样。固定-或密封元件3又通过底漆4施加在覆盖印刷物5上。在此，优点还在于建立基于SiO<sub>2</sub>的最上层，其实现涂层2的印制。

[0072] 图5展示具有本发明的热辐射反射涂层2的基底1的一个实施例。涂层2是一叠薄层，其从基底1开始由粘附层2c、功能层2a、阻隔层2d和最上层2b构成。具有示例性材料和层厚度的层次序示于表1中。

[0073] 表1

附图标记		材料	厚度
2b		SiO <sub>2</sub> :Al	70 nm
2d	2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> :Al	10 nm
2a		ITO	120 nm
2c		SiO <sub>2</sub> :Al	35 nm
1		玻璃	2.1 mm

[0075] 粘附层2c由掺铝的SiO<sub>2</sub>构成。其改进其上施加的层与基底1的粘附。功能层2a由ITO构成并具有针对热辐射的反射性能。阻隔层2d由掺铝的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>构成。其阻止经涂覆的玻璃板的温度处理(如例如在玻璃板弯曲或层压时出现)过程中的功能层2a腐蚀。最上层2b又由掺铝的SiO<sub>2</sub>构成。最上层2b一方面充当抗反射层，其提高经涂覆的玻璃板的透明度。其另一方面实现聚合物固定-或密封元件3或不透明覆盖印刷物5的直接安装。

[0076] 图6示例性展示本发明方法的两个实施方案。

[0077] 图7展示热辐射反射涂层2依赖于功能层2a和最上层2b的反射度RLc的模拟。这些模拟对比由 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{SiO}_2$ 制成的最上层2b的降反射作用。基于银的功能层2a可通过最大约50 nm厚度的基于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的最上层2b极有效地实现降反射(图7c)。由现有技术已知,基于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的最上层实现聚合物固定-或密封元件3的直接安装。由这些模拟得出,此类基于 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的最上层2b与基于TCO的功能层2a的组合不导致极有效的降反射——对此适合的是基于 $\text{SiO}_2$ 的本发明的最上层2b(图7a、b)。

#### [0078] 实施例1 -粘附性能

[0079] 制造本发明的测试玻璃板和对比玻璃板,其具有含ITO功能层2a的热辐射反射涂层2和安装在其上的聚合物密封层作为密封元件3。在本发明的测试玻璃板上的涂层2与对比玻璃板上的涂层2的区别仅仅在于最上层2b的材料:根据本发明在此使用 $\text{SiO}_2$ ,在对比玻璃板中使用 $\text{TiO}_2$ 。具有密封元件3的玻璃板通过温度-、水分-和盐处理进行人工老化。随后借助手动拉拔测试检验密封元件3的粘附:将密封元件3切断直至基底1,然后沿着其扩展方向拉拔。随后根据DIN EN ISO 10365目视评估断裂图样。内聚断裂(在密封元件3内的断裂)是可接受的,而粘附断裂(整个密封元件3从涂层2脱离)是不可接受的。

[0080] 结果示于表2中。可明确看出,本发明的最上层2b在所有情况中产生好的粘附特性,而在对比玻璃板的情况下仅仅在四分之一的情况下如此。

#### [0081] 表2

#### [0082]

最上层2b	内聚断裂(可接受)	粘附断裂(不可接受)
$\text{SiO}_2$	100%	0%
$\text{TiO}_2$	25%	75%

[0083] 因此,并非所有适合作为抗反射层的最上层2b适用于聚合物密封元件3的直接施加。这通过根据本发明选择基于 $\text{SiO}_2$ 的最上层2b得以实现。这一结果对于本领域技术人员而言意料之外且令人惊奇。

#### [0084] 实施例2 -可印制性

[0085] 制造本发明的测试玻璃板和对比玻璃板,其具有含ITO功能层2a的热辐射反射涂层2和印制在其上的黑色搪瓷作为不透明覆盖印刷物5。本发明的测试玻璃板上的涂层2与对比玻璃板上的涂层2的区别仅仅在于最上层2b的材料:根据本发明在此使用 $\text{SiO}_2$ ,在对比玻璃板中使用 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

[0086] 将该搪瓷在各种温度下施加在经涂覆的玻璃板上。随后目视评估覆盖印刷物5(表面和沿着断裂边)。观察总结于表3中。

#### [0087] 表3

#### [0088]

最上层2b	T=615 °C	T=650 °C	T=700 °C
$\text{SiO}_2$	好结果	好结果	好结果
$\text{Si}_3\text{N}_4$	非常高的多孔率和粗粒度,非常差的烧结	高的多孔率和粗粒度,差的烧结	形成大气泡,搪瓷脱离

[0089] 结果表明,本发明的 $\text{SiO}_2$ 最上层2b与不透明覆盖印刷物5相容,但是已知的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 最上层并不相容。这一结果对于本领域技术人员而言意料之外且令人惊奇。

#### [0090] 附图标记列表:

- [0091] (1) 基底
- [0092] (2) 热辐射反射涂层
- [0093] (2a) 2的功能层
- [0094] (2b) 2的最上层
- [0095] (2c) 2的粘附层
- [0096] (2d) 2的阻隔层
- [0097] (3) 固定-或密封元件
- [0098] (4) 底漆
- [0099] (5) 不透明覆盖印刷物
- [0100] (7) 外玻璃板
- [0101] (8) 热塑性中间层
- [0102] (i) 内室侧表面
- [0103] A - A' 切线
- [0104] Z 放大的部分

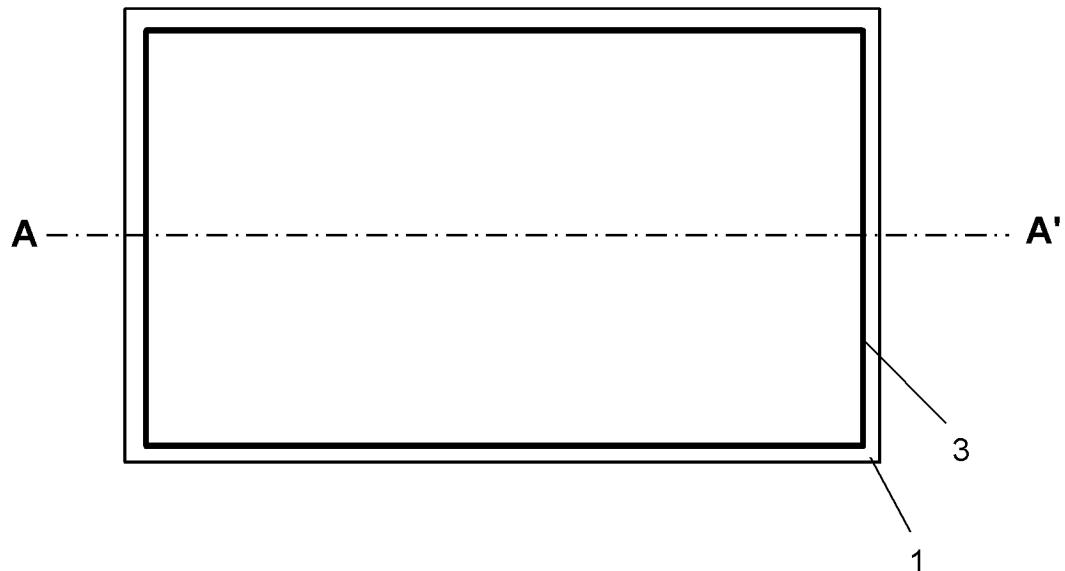


图 1

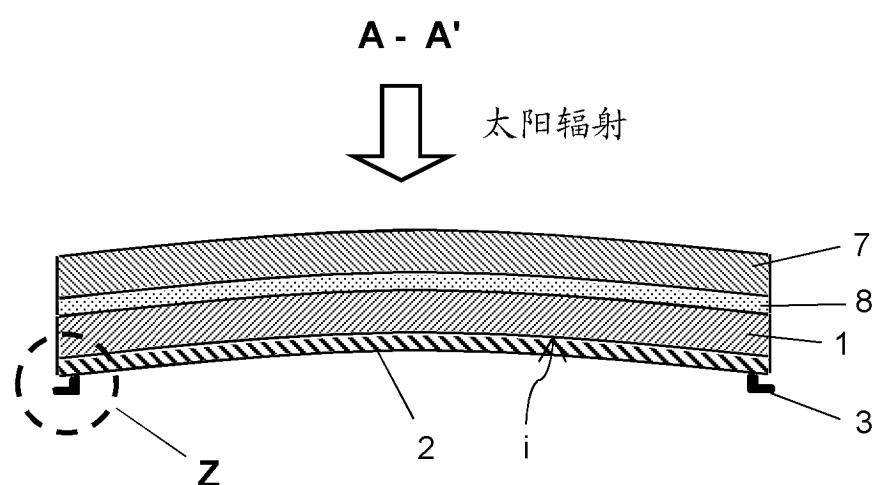


图 2

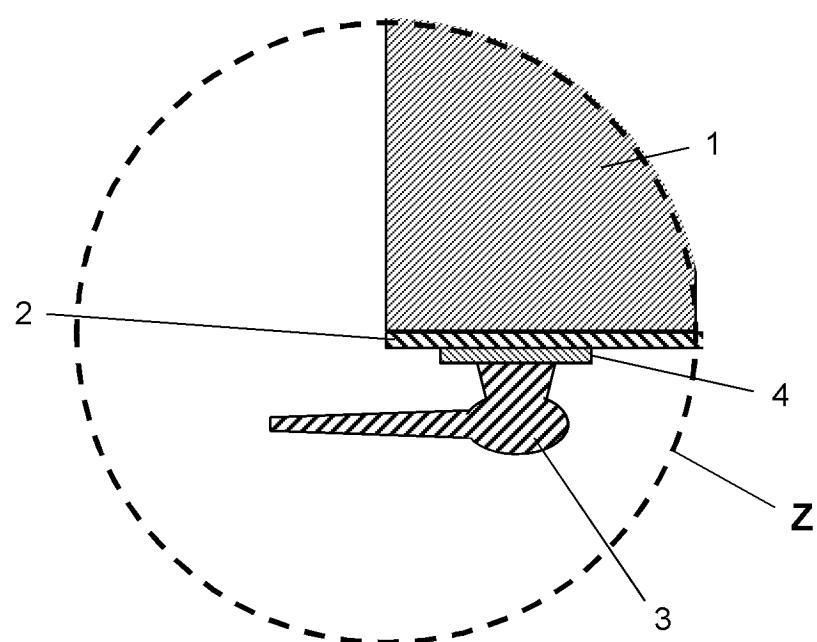


图 3

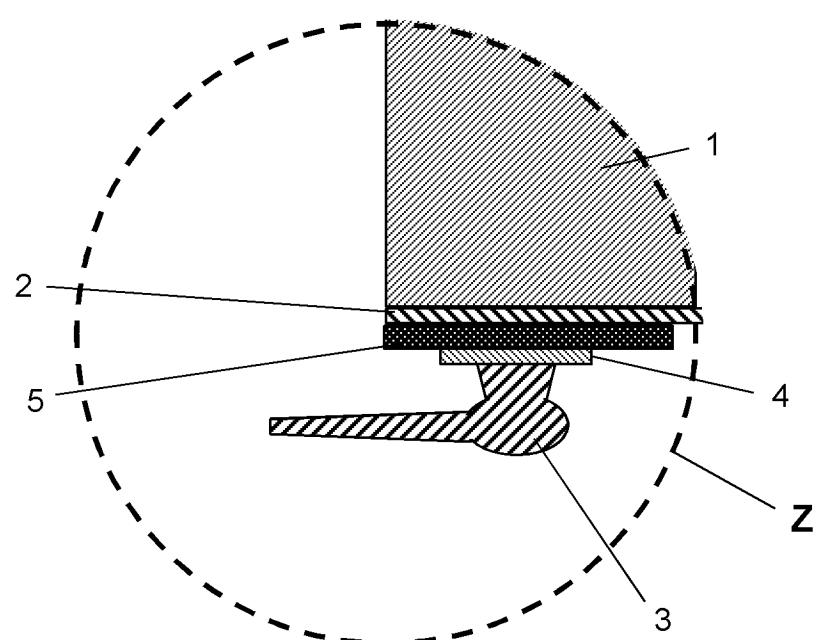


图 4

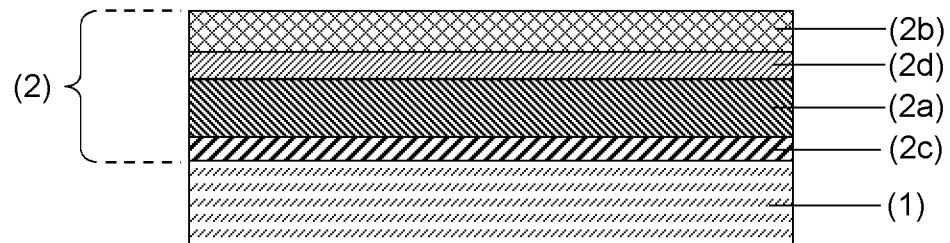


图 5

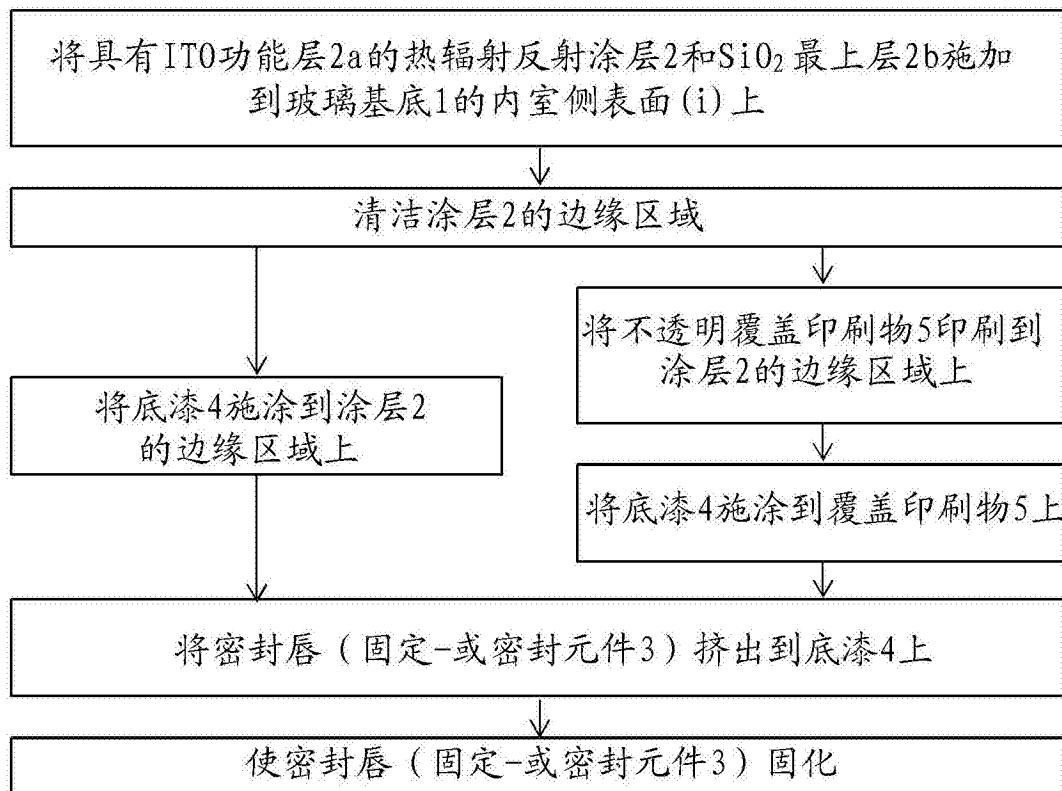


图 6

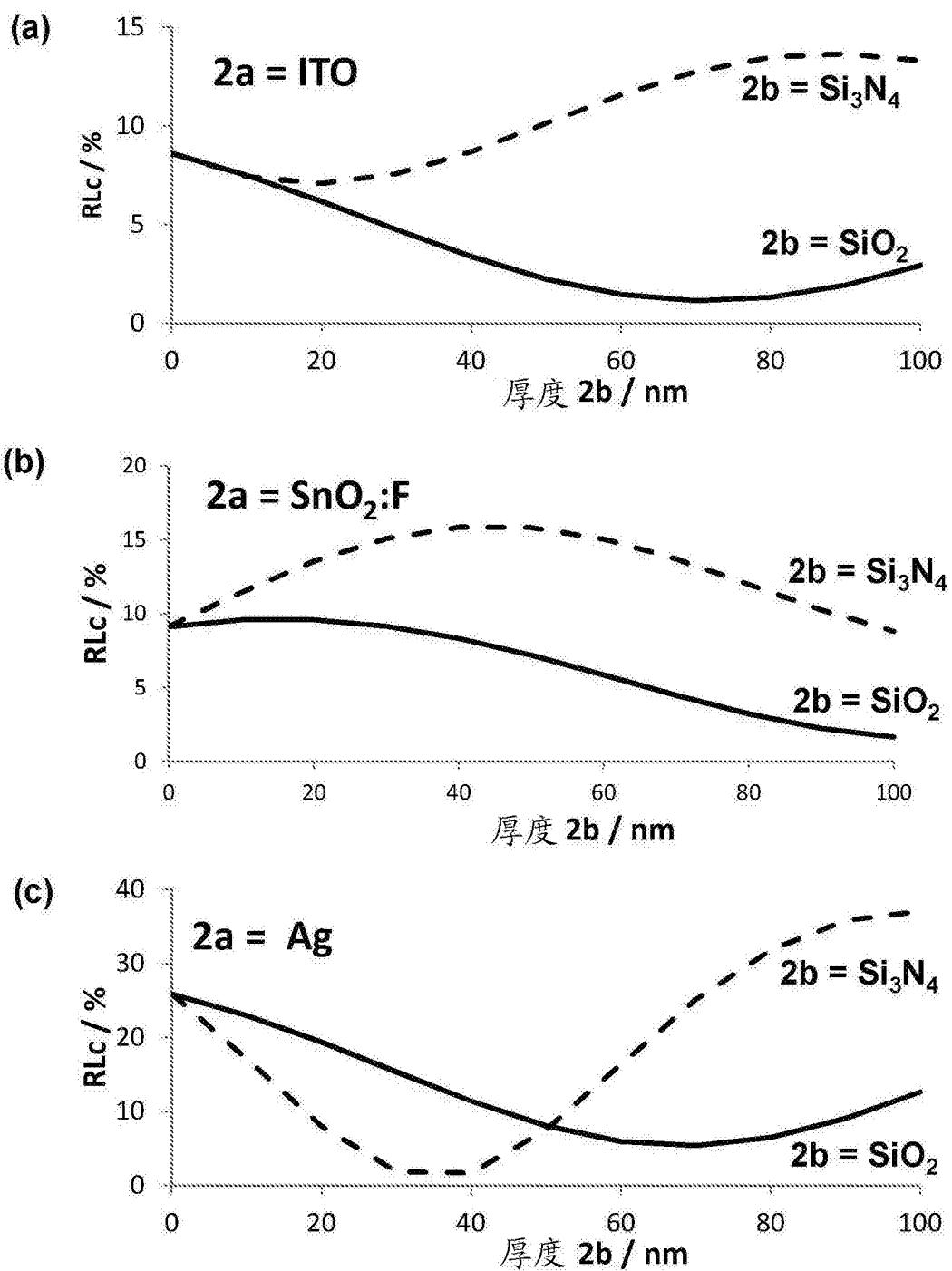


图 7