



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110099873 A

(43)申请公布日 2019.08.06

(21)申请号 201880003967.1

(22)申请日 2018.11.23

(30)优先权数据

1761391 2017.11.30 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2018/052965 2018.11.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/106264 FR 2019.06.06

(71)申请人 法国圣戈班玻璃厂

地址 法国库伯瓦

(72)发明人 J.雅马尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 黄念

(51)Int.Cl.

C03C 3/066(2006.01)

C03C 8/04(2006.01)

C03C 8/14(2006.01)

C03C 17/34(2006.01)

C03C 17/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

涂覆有薄层叠层并具有釉层的玻璃板

(57)摘要

本发明的主题是包括玻璃板的材料,在玻璃板的面之一的至少一部分上涂覆薄层叠层,所述薄层叠层包括至少一个基于氮化物的层,所述叠层在其表面的至少一部分上涂覆有包含铋的釉层,所述叠层还包括与釉层接触的称为接触层的层,该称为接触层的层基于氧化物。

1. 包括玻璃板的材料,在玻璃板的面之一的至少一部分上涂覆薄层叠层,所述薄层叠层包括至少一个基于氮化物的层,所述叠层在其表面的至少一部分上涂覆有包含铋的釉层,所述叠层还包括与釉层接触的称为接触层的层,该称为接触层的层基于氧化物。

2. 如权利要求1所述的材料,其中所述至少一个基于氮化物的层包括选自铝,硅,锆,钛的至少一种元素的氮化物,特别是基于氮化硅的层。

3. 如前述权利要求中任一项所述的材料,其中所述接触层包含选自铝,硅,钛,锆,锡的至少一种元素的氧化物,特别是基于氧化硅的层。

4. 如前述权利要求中任一项所述的材料,其中至少一个基于氮化物的层与所述接触层接触。

5. 如前述权利要求中任一项所述的材料,其中所述接触层具有至少40nm的物理厚度。

6. 如前述权利要求中任一项所述的材料,使得所述叠层包括至少一个功能层,特别是导电功能层。

7. 如前述权利要求所述的材料,其中至少一个导电功能层选自金属层,特别是银或铟层,以及透明导电氧化物的层,特别是选自氧化铟锡、掺杂的氧化锡、掺杂的氧化锌的层。

8. 如前述权利要求中任一项所述的材料,其中所述釉层基于铋锌硼硅酸盐。

9. 如前述权利要求所述的材料,其中所述釉层具有包含以下氧化物的化学组成,其重量含量在下述限度内变化:

B₂O₃ 1-10%, 特别地2-8%

SiO₂ 15-40%, 特别地20-35%

Bi₂O₃ 5-45%, 特别地10-40%

ZnO 7-25%, 特别地8-20%。

10. 如前述权利要求中任一项所述的材料,其中所述釉层是不透明的,具有黑色色调,并且在所述玻璃板的周边处形成条带。

11. 窗玻璃,其包括至少一种如前述权利要求之一所述的材料。

12. 如前述权利要求所述的窗玻璃,其为用于机动车辆车顶的窗玻璃,其中支撑薄层叠层和釉层的玻璃板的面是窗玻璃的内部面,所述玻璃板被机械增强和/或被通过层压夹层与至少一个其他玻璃板层压。

13. 制造如权利要求1至10中任一项所述材料的方法,包括在玻璃板的至少一部分面上沉积包括至少一层基于氮化物的薄层叠层,然后在所述叠层的至少一部分表面上沉积包含铋的釉层。

14. 如前述权利要求所述的方法,其中通过化学气相沉积或通过溅射来沉积薄层叠层的至少一部分。

15. 如权利要求13和14中任一项所述的方法,其中所述釉层的沉积包括在至少600°C的温度下烧制的步骤,特别是在所述玻璃板的弯曲和/或回火处理期间。

涂覆有薄层叠层并具有釉层的玻璃板

[0001] 本发明涉及包括涂覆有薄层叠层的玻璃板的材料领域。这些材料旨在形成建筑物或机动车窗玻璃或结合到建筑物或机动车窗玻璃(glazings)中。

[0002] 薄层叠层赋予窗玻璃各种性质,例如光学性质(反射层或相反的抗反射层),能量性质(阳光控制层和/或低发射率层)或导电性质(例如,用于加热的窗玻璃)。

[0003] 玻璃板有时在其表面的至少一部分上涂覆有釉层。釉是由包含至少一种颜料和至少一种玻璃料的组合物形成的矿物材料。玻璃料由具有低熔点的玻璃细颗粒组成,其在烧制热处理的作用下软化并粘附到玻璃板上。因此,形成通常不透明的矿物层,其具有高耐化学性和机械强度,其在保持颜料颗粒的同时完美地粘附到玻璃上。釉层可具有装饰性或美学功能,但也具有保护功能。釉层可以例如沉积在窗玻璃的周边以隐藏并防止紫外线辐射,聚合物密封件用于将窗玻璃固定至建筑物的承重结构或车身开口。

[0004] 某些已知的窗玻璃包括在同一面上涂覆有薄层叠层然后釉层的玻璃板。例如,在建筑领域中,窗玻璃被称为“拱肩玻璃(spandrel glass)”,用于建筑物外墙,并且其中玻璃板完全被彩色和装饰性的釉层覆盖。太阳控制层有时位于釉层下面,以便在太阳辐射的作用下限制建筑物的加热。然而,在这些应用中使用的釉不含铍,并且遇到了薄层叠层与釉层之间的相容性问题。

[0005] 另一方面,当涂覆有薄层叠层的窗玻璃必须设置含有铍的釉层时,通常首先在必须沉积釉层的位置处移除薄层叠层,例如通过研磨剂的方法,使釉与玻璃板直接接触地沉积,并避免釉层和薄层叠层之间的任何粘附问题。然而,机械磨损产生可见的划痕,包括在釉层中。此外,已经证明,直接沉积在薄层叠层上的包含铍的釉层通常会降低光学和化学抗性。或者,申请W02014 / 133929提出了使用特殊的玻璃料的想法,该玻璃料在烧制过程中能够溶解薄层叠层以便紧固到玻璃上。但是,这种方法很昂贵。

[0006] 本发明的目的是提供涂覆有薄层叠层和釉层的玻璃板,其制造成本较低,并且使得釉具有良好的光学性,粘附性和耐化学性。

[0007] 为此目的,本发明的一个主题是包括玻璃板的材料,在玻璃板的面之一(下文称为第一面)的至少一部分上涂覆薄层叠层,所述薄层叠层包括至少一个基于氮化物的层,所述叠层在其表面的至少一部分上涂覆有包含铍的釉层,所述叠层还包括一层与釉层接触的称为接触层的层,该称为接触层的层基于氧化物。

[0008] 本发明的另一主题是制造根据本发明的材料的方法,包括在玻璃板的至少一部分面上沉积薄层叠层,所述薄层叠层包括至少一层基于氮化物的层,然后在所述叠层的至少一部分表面上沉积包含铍的釉层。

[0009] 与上述申请W02014 / 133929中提出的相反,薄层叠层不会因釉的沉积而劣化。因此,根据本发明的材料以叠加的方式具有薄层的叠层,然后是釉层,釉层不与玻璃板接触。接触层的存在使得包含铍的釉层和包含至少一个氮化物层的薄层叠层能够相容,在釉烧制后没有观察到主要的光学或机械缺陷。发明人已经能够证明当包含铍的釉层与包含至少一个氮化物层的薄层叠层接触烧制时观察到的缺陷是由于在釉内出现气泡,靠近叠层和釉之间的界面。这些气泡引起釉粘附性的显著下降,改变其光学外观(特别是玻璃侧上的颜色,

即与釉相对的一侧上的颜色)并降低其耐化学性,特别是其耐酸性。接触层的使用使得可以消除气泡的出现,或者至少将这些气泡出现的温度转变到高于用于烧制釉的温度,特别是高于弯曲玻璃的温度。

[0010] 玻璃板优选是平的,特别是当材料用于建造窗玻璃时,或是弯曲的,特别是当材料用于机动车辆窗玻璃时。当沉积薄层叠层然后沉积釉层时,玻璃板通常是平的,然后可以被弯曲。玻璃通常是钠钙硅玻璃,但也可以使用其他玻璃,例如硼硅酸盐或硅铝酸盐。玻璃板优选通过浮法获得,即通过将熔融玻璃浇注到熔融锡浴上的方法获得。玻璃板可以机械增强,特别是热回火(thermally tempered)或钢化(hardened)。为此,将玻璃板在约600°C或更高的温度下加热,如果需要,该处理可以导致玻璃弯曲,然后快速冷却以在其表面产生压缩应力(compressive stresses)。釉的烧制优选在该热处理期间进行。玻璃板可以是透明的或着色的,例如绿色,蓝色,灰色或青铜色。玻璃板的厚度优选为0.7至19mm,特别是1至10mm,特别是2至6mm,或甚至2至4mm。

[0011] 玻璃板优选地在第一面的表面的至少70%,特别是80%或甚至在整个第一面的表面上涂覆有的薄层叠层。叠层优选被釉层涂覆其表面的至多40%,特别是30%,甚至20%,或甚至15%。

[0012] 术语“接触”在本文中被理解为表示物理接触。表述“基于(based on)”优选理解是指所述层包含至少50重量%的所考虑材料,特别是60%,或甚至70%,和甚至80%或90%。该层甚至可以基本上由这种材料组成或由该材料组成。表述“基本上由.....组成(essentially consist of)”应理解为表示该层可包含对其性质没有影响的杂质。术语“氧化物”或“氮化物”不一定意味着氧化物或氮化物是化学计量的。实际上,它们可以是亚化学计量的,超化学计量的或化学计量的。

[0013] 该叠层包括至少一个基于氮化物的层以及基于氧化物的接触层。

[0014] 至少一个基于氮化物的层优选包含选自铝,硅,锆,钛中至少一种元素的氮化物。它可以包括这些元素中的至少两种或三种的氮化物,例如氮化硅锆或氮化硅铝。优选地,基于氮化物的层是基于氮化硅的层,更特别是基本上由氮化硅构成的层。当通过溅射沉积氮化硅层时,它通常含有铝,因为通常用铝掺杂硅靶以加速沉积速率。

[0015] 所述至少一个基于氮化物的层优选具有2至100nm,特别是5至80nm的物理厚度。

[0016] 基于氮化物的层通常用于许多薄层叠层中,因为它们具有有利的阻挡性能,因为它们防止叠层中存在的其他层(特别是下面将描述的功能层)的氧化。然而,本发明人已经能够证明,除非接触层位于基于氮化物的层的顶部,与釉层直接接触,否则这些含铋釉的层的存在不能在粘附性,耐化学性和美观性方面获得所需的性能。

[0017] 优选地,接触层包含选自铝,硅,钛,锌,锆,锡中的至少一种元素的氧化物。接触层可包括这些元素中的至少两种或三种的氧化物,例如氧化锌锡或氧化硅铝。

[0018] 接触层有利地是基于氧化硅的层,更特别是基本上由氧化硅组成的层。当通过溅射沉积氧化硅层时,它通常含有铝,因为通常用铝掺杂硅靶以加速沉积速率。

[0019] 接触层优选具有至少40nm,或甚至50nm,和甚至80或100nm,或150或200nm的物理厚度。该厚度优选为至多2 μ m,特别是1 μ m,或甚至500nm,和甚至100nm。发明人已经证明,增加接触层的厚度使得可以改变为在更高的温度出现涂层和釉之间的界面处的气泡。因此,增加接触层的厚度有利于在含铋釉的粘附性,耐化学性和美观性方面获得良好的性能。如

下面在本说明书中详细描述,然而,较薄的厚度可以通过选择特定的釉组合物(称为“优选的组合物”)来弥补。

[0020] 优选地,至少一个基于氮化物的层与接触层接触。

[0021] 叠层优选地包括至少一个功能层,特别是导电功能层。功能层优选地位于两个电介质薄层之间,其中至少一个是基于氮化物的层。其他可能的介电层例如是氧化物或氮氧化物的层。

[0022] 至少一个导电功能层有利地选自金属层,特别是银层或铌层,以及透明导电氧化物层,特别是选自氧化铟锡,掺杂的氧化锡(例如掺杂氟或锑),掺杂的氧化锌(例如掺杂铝或镓)的层。这些层因其低发射率而特别有价值,这使得窗玻璃具有优异的隔热性能。在陆基交通工具,特别是机动车辆和铁路交通工具,或者空中或海上交通工具中安装的窗玻璃中,低辐射率的窗玻璃可以在天气炎热时向外反射一部分太阳辐射,并因此限制所述车辆的乘客舱的加热,并且在适当的情况下降低空调成本。相反,当天气寒冷时,这些窗玻璃可以保持乘客舱内的热量,并从而减少加热负荷。这同样适用于安装在建筑物中的窗玻璃。

[0023] 该叠层薄层优选包括至少一个氧化铟锡层。其物理厚度优选在30和200nm之间,特别是在40和150nm之间。该层有利地在基于氮化物的两层之间,特别是在氮化硅上。接触层优选基于氧化硅。

[0024] 薄层叠层的至少一部分可以通过各种已知技术沉积,例如通过化学气相沉积(CVD),或通过溅射,特别是通过磁场(磁控管方法)增强的溅射。

[0025] 根据一个实施方案,通过溅射,特别是磁控溅射来沉积整个薄层叠层。在该方法中,在包括待沉积的化学元素的靶附近的高真空下产生等离子体。在轰击靶时,等离子体的活性实体撕下所述元素,所述元素沉积在玻璃板上,形成所需的薄层。当该层由从靶撕裂的元素和等离子体中包含的气体之间的化学反应产生的材料组成时,该方法被称为“反应性”。该方法的主要优点在于,通过连续地使玻璃板在各种靶下运行,通常在同一装置中,可以在同一生产线上沉积非常复杂的层的叠层。

[0026] 根据另一实施方案,除了接触层之外,整个薄层叠层通过溅射,特别是磁控溅射来沉积。在这种情况下,接触层优选通过溶胶-凝胶法沉积。在后一种方法中,含有待生产层的前体的溶胶通过各种方法沉积在玻璃板上,例如喷涂,幕涂,流涂,辊涂,丝网印刷等。通过丝网印刷沉积有利地使得可以仅将溶胶施用于待由釉层涂覆的区域中。溶胶优选含有待制备层的有机金属前体,例如原硅酸四乙酯(TEOS)。然后将该层干燥,和然后退火以使其致密化。该方法使得可以获得比通过溅射方法更厚的接触层。因此,接触层的物理厚度可以是至少100nm,特别是200nm和甚至500nm,或甚至1 μ m和更大。

[0027] 釉层优选由包含至少一种颜料和至少一种铋硼硅酸盐玻璃料(优选铋锌硼硅酸盐玻璃料)的组合物形成,如本文其余部分所述。釉层优选不包含氧化铅。

[0028] 釉组合物通常还包含有机介质,旨在促进组合物在基材上的施用以及其与基材的临时粘合,并且在釉烧制过程中被消除。介质通常包含溶剂,稀释剂,油和/或树脂。在本文中,“釉组合物”被描述为用于在玻璃板上沉积湿釉层的液体组合物。术语“釉层”用于描述烧制后的最终层,而术语“湿釉层”用于描述烧制前的釉层。

[0029] 釉层优选通过丝网印刷沉积。为了做到这一点,将包括网状物(其中一些被封闭)的丝网印刷丝网定位在玻璃板上,然后将釉组合物沉积在丝网上,和然后施用刀片(blade)

以迫使釉组合物在丝网的网眼未被阻挡的区域中通过丝网而形成湿釉层。

[0030] 釉层的沉积包括烧制步骤,其优选在至少600°C和甚至650°C的温度下,和至多700°C的温度下,优选在玻璃板的弯曲和/或回火处理期间。

[0031] 颜料优选包含一种或多种氧化物,选自铬,铜,铁,锰,钴,镍的氧化物。举例来说,它们可以是铬酸铜和/或铬酸铁。

[0032] 在本发明的一个优选实施方案中,釉层基于铋锌硼硅酸盐。

[0033] 更特别地,釉层有利地具有包含以下氧化物的化学组成(“优选组合物”),其重量含量在下述限度内变化:

B ₂ O ₃	1-10%, 特别地2-8%
SiO ₂	15-40%, 特别地20-35%
Bi ₂ O ₃	5-45%, 特别地10-40%
ZnO	7-25%, 特别地8-20%。

[0034] 该组合物有利地包含至少一种碱金属氧化物,特别是氧化钾,其含量至多为5%。该组合物优选含有氧化钛(TiO₂),其含量范围为1-10%,特别是2-7%。该组合物还包含颜料,例如铬酸铜。在这种情况下,Cr₂O₃和CuO的典型含量分别为8%至20%和3%至12%。ZnO / Bi₂O₃重量比有利地为至少0.2,特别是0.2至1之间。

[0035] 釉的化学组成可通过常规化学分析方法测定,特别是由烧制的釉确定。因此,无疑是烧制的釉层的化学组成,而不是用于形成釉的玻璃料的化学组成。

[0036] 这些优选的组合物特别证明与包含至少一个氮化物层的薄层叠层相容。尽管仍然需要接触层,但已证明使用这些优选的组合物可以改变而使得至高温才出现气泡,或甚至完全消除气泡的出现,和因此在粘合性,耐化学性和光学性能方面获得优异的结果,即使是非常薄的接触层厚度的情况下。在不知道其确切原因的情况下,这些有利效果特别是由于组合物中存在最少量的氧化锌。

[0037] 优选地,釉层是不透明的,具有黑色色调。它有利地在玻璃板的周边形成条带。以这种方式,釉层能够隐藏并防止紫外线辐射,密封,连接元件或传感器。

[0038] 本发明的另一主题是窗玻璃,其包含至少一种如上所述的材料。这种窗玻璃可以是建筑窗玻璃和用于陆基,铁路,海上或空中运输车辆的窗玻璃。

[0039] 该窗玻璃特别是用于机动车辆车顶的窗玻璃,其中支撑薄层叠层和釉层的玻璃板的面是窗玻璃的内部面。玻璃板优选机械增强(特别是通过热回火)和/或通过层压夹层与至少一个其它玻璃板层压。层压夹层例如是聚乙烯醇缩丁醛(PVB)板。

[0040] 在第一实施方案中,窗玻璃,特别是用于机动车辆车顶的窗玻璃,由通常热回火的着色玻璃板构成,在窗玻璃的内部面上(其用于朝向乘客舱并与车辆乘客舱内侧接触)涂覆有叠层,该叠层在两个氮化硅层之间包含氧化铟锡层,接触层是氧化硅层,然后在玻璃板的周边沉积有釉层。

[0041] 根据该第一实施方案的变型,玻璃板还可以借助于PVB夹层与另一个玻璃板层压,其更靠近乘客舱的外部。在这种情况下,优选将至少一个玻璃板和/或PVB夹层着色。在该变型中,玻璃板优选不进行热回火。

[0042] 根据第二实施方案,窗玻璃,特别是用于机动车辆车顶的窗玻璃,由通过夹层(例如由PVB制成的夹层)与第二玻璃板层压的第一玻璃板构成,其更靠近乘客舱内部。第一玻

玻璃板在与夹层(称为面2)接触的面上涂覆有薄层叠层,该薄层叠层包括至少一个银层,然后在玻璃板的周边沉积有釉层。第二玻璃板可以在其内部面上(用于朝向车辆的乘客舱的内部并且与车辆的乘客舱的内部接触,被称为面4)涂覆有包含氧化铟锡层的叠层。优选将至少一个玻璃板和/或PVB夹层着色。玻璃板优选不进行热回火。

[0043] 以下示例性实施方案以非限制性方式说明了本发明。

[0044] 第一系列实施例:叠层包括透明导电氧化物层作为功能层

涂覆有薄层叠层的玻璃板然后通过丝网印刷釉化然后烧制釉。

[0045] 这里研究的叠层,用E1表示,是通过磁控溅射沉积的低发射率叠层,并且从玻璃板开始依次包括一层氮化硅层(30nm),一层氧化硅层(15-20nm)。一层氧化铟锡层(ITO,70-80nm),一层氮化硅层(5-10nm),和最后地氧化硅接触层(下文用X表示可变厚度)。

[0046] 对比叠层(E2)与叠层E1的不同之处在于它不包括本发明意义上的接触层,并因此以一层氮化硅层结束。

[0047] 测试各种釉组合物,其化学组成按重量计在下表1中。

[0048]

	A	B	C	D	E	F
B ₂ O ₃	7.4	6.1	3.4	3.7	4.5	4.3
SiO ₂	32.7	24.7	27.6	28.1	29.1	28.0
Bi ₂ O ₃	-	32.1	28.3	33.0	24.4	14.1
ZnO	15.9	5.0	13.3	10.8	12.4	16.3
Na ₂ O	9.9	-	-	-	-	-
TiO ₂	5.4	3.2	3.4	3.4	4.0	4.9
Al ₂ O ₃	2.2	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6
K ₂ O	2.4	2.6	2.6	2.2	2.7	2.7
Cr ₂ O ₃	16.0	16.5	12.9	11.0	12.8	17.9
MnO ₂	-	-	-	-	3.6	-
CuO	8.0	9.0	6.8	6.2	5.1	9.0
其他	0.1	-	1.0	0.8	0.6	2.2

表 1。

[0049] 釉A(对比)是基于锌的釉而不是基于铋的釉。釉B至F是包含铋的釉,更特别地基于铋锌硼硅酸盐,并因此可以在本发明的范围内使用。釉C至F还具有上述优选的组成,富含氧化铟锡。通过丝网印刷沉积釉层,湿层厚度为25μm。

[0050] 下面的表2概括了每个实施例叠层的性质所获得的结果,在适当的情况下,接触层的物理厚度,由X表示并以纳米表示,使用的釉,以及最终在釉层和叠层之间的界面处出现气泡的温度用Tx表示并以℃表示。

[0051] 通过在各种温度下烧制釉200秒并通过目测观察气泡的出现并测量烧制后釉的反射率(reflectance)来确定温度Tx。气泡的出现特别导致釉层的反射率下降。200秒的时间代表辊之间的弯曲-回火处理的时间,用于例如生产回火的整体窗玻璃。在这种情况下,代表性的弯曲温度为650℃。

[0052]

	叠层	X (nm)	釉	T _x (°C)
C1	E2	-	A	>710
C2	E2	-	B	<600
1	E1	50	B	668
2	E1	33	B	653
3	E1	45	B	662
4	E1	50	C	>710
5	E1	50	D	>710
6	E1	50	E	>710
7	E1	50	F	>710

表 2。

[0053] 以 > 710°C 表示的温度 T_x 意味着在 710°C 没有观察到起泡。因此,可能不发生起泡,或出现气泡,但在任何情况下都可能在较高温度下出现气泡。

[0054] 使用锌釉的比较例 C1 表明,即使在没有接触层的情况下,这些釉也不会产生与包含氮化物的叠层相容的问题。然而,这些釉不适用于机动车玻璃弯曲操作,因为它们能够在高温下粘附到弯曲工具上。

[0055] 比较例 C2 显示相反的是,铋釉确实引起与包含氮化物层的叠层的相容性问题,因为起泡在 600°C 之前出现。然而,弯曲或回火处理通常涉及高于该值的温度。

[0056] 根据本发明的实施例 1 至 3 表明,添加接触层使得可以将气泡的出现改变为在更高的温度情况下,特别是当该层厚时。因此,当弯曲不涉及过高的温度时,可以通过叠层和釉的这种组合获得良好的结果。窗玻璃边缘可能会出现一些缺陷,此处温度最高。

[0057] 另一方面,对于使用上述优选的釉组合物的实施例 4 至 7,在高达 710°C 的温度下未观察到起泡。因此,对于实践中使用的所有弯曲温度都获得了良好的结果。

[0058] 第二系列实施例:包含银功能层的叠层

在该系列实施例中研究的叠层是由 E3 表示的低辐射率叠层,通过溅射沉积,包括由介电层围绕的 4 个银层。叠层的最后两层(离玻璃板最远)是氮化硅层,然后是具有可变厚度的氧化硅接触层(下文用 X 表示)。

[0059] 对比叠层 (E4) 仅与叠层 E3 的不同之处在于它不包括接触层。因此,它用一层氮化硅层结束。

[0060] 测试各种釉组合物,其化学组成按重量计在下表 3 中。

[0061]

	A	H	I
B ₂ O ₃	7.4	4.1	2.8
SiO ₂	32.7	46.9	44.7
Bi ₂ O ₃	-	11.2	3.4
ZnO	15.9	4.6	22.7
Na ₂ O	9.9	-	-
TiO ₂	5.4	2.7	5.0

Al ₂ O ₃	2.2	0.7	1.1
K ₂ O	2.4	-	1.3
Li ₂ O	-	6.5	-
Cr ₂ O ₃	16.0	8.4	8.7
MnO ₂	-	5.3	-
CuO	8.0	9.0	9.7
其他	0.1	0.6	0.6

表 3。

[0062] 下面的表4概括了每个实施例叠层的性质所获得的结果,在适当的情况下,接触层的物理厚度,由X表示并以纳米表示,使用的釉,以及最终在釉层和叠层之间的界面处出现气泡的温度用Tx表示并以℃表示。

[0063] 通过在各种温度下烧制釉480秒并通过目测观察气泡的出现并测量烧制后釉的反射率来确定温度Tx。气泡的出现特别导致釉层的反射率下降。480秒的时间代表随后待层压的玻璃板的重力弯曲处理的时间。在这种情况下,代表性的弯曲温度为600℃。

[0064] 在热处理之前,在580℃下进行预处理2分钟。在工业弯曲方法中,将待层压的两块玻璃板弯曲在一起,并且在上釉玻璃板上进行这种预处理使得可以避免釉和第二玻璃板之间的粘合。

[0065]

	叠层	X (nm)	釉	Tx (°C)
C3	E4	-	A	>650°C
C4	E4	-	H	<560°C
C5	E4	-	I	<560°C
8	E3	35	H	595°C
9	E3	20	I	590°C
10	E3	50	I	615°C

表 4。

[0066] 使用锌釉的比较例C3证实,即使在没有接触层的情况下,这些釉也不会产生与包含氮化物的叠层相容的问题。然而,这些釉不能使用,因为它们引起与第二玻璃板的粘合。

[0067] 比较例C4和C5本身证实铋釉确实存在与包含氮化物层的叠层相容的问题,因为在560℃之前出现起泡。

[0068] 添加接触层(实施例8至10)使得可以在约600℃和更高的温度下升高出现气泡的温度。