

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4347796号
(P4347796)

(45) 発行日 平成21年10月21日(2009.10.21)

(24) 登録日 平成21年7月24日(2009.7.24)

(51) Int. Cl. F I
CO3C 8/20 (2006.01) CO3C 8/20
CO3C 10/02 (2006.01) CO3C 10/02

請求項の数 14 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-505281 (P2004-505281)	(73) 特許権者	503468695
(86) (22) 出願日	平成15年5月12日 (2003.5.12)		フエロ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2005-525286 (P2005-525286A)		アメリカ合衆国 オハイオ州 44114
(43) 公表日	平成17年8月25日 (2005.8.25)		クリーブランド、レイクサイド アベニ
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/014843		ュー 1000
(87) 国際公開番号	W02003/097545	(74) 代理人	100092901
(87) 国際公開日	平成15年11月27日 (2003.11.27)		弁理士 岩橋 祐司
審査請求日	平成17年11月17日 (2005.11.17)	(72) 発明者	スリダーラン、スリニバサン
(31) 優先権主張番号	10/146, 488		アメリカ合衆国、オハイオ州、44136
(32) 優先日	平成14年5月15日 (2002.5.15)		、ストロングスビル、パイン レイクス
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドライブ 14073
(31) 優先権主張番号	10/408, 737	(72) 発明者	ブロンスキ、ロバート、P.
(32) 優先日	平成15年4月7日 (2003.4.7)		アメリカ合衆国、オハイオ州、44133
(33) 優先権主張国	米国 (US)		、ノース ロイヤルトン、ノッティンガム
			パークウェイ 11841
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐久性ガラスエナメル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固形分を含む鉛フリー且つカドミウムフリーのガラスエナメル組成物であって、固形分がガラス成分を含み、ガラス成分が、

- 11 ~ 52 重量%の SiO₂ と、
- 10.2 ~ 40 重量%の TiO₂ と、
- 30 ~ 74 重量%の Bi₂O₃ + ZnO と、
- 8 重量%以下の B₂O₃ と、
- 14 重量%以下の BaO + SrO と、を含み、

前記 Bi₂O₃ がガラス成分の 5 ~ 74 重量%であり、前記 ZnO がガラス成分の 4

【請求項2】

請求項1記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、ガラス成分が、

- 14 ~ 35 重量%の SiO₂ と、
- 11 ~ 35 重量%の TiO₂ と、
- 33 ~ 74 重量%の Bi₂O₃ + ZnO と、
- 6 重量%以下の B₂O₃ と、
- 10 重量%以下の BaO + SrO と、を含み、

前記 Bi₂O₃ がガラス成分の 8 ~ 74 重量%であり、前記 ZnO がガラス成分の 3

10

20

5重量%以下である、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項3】

請求項1又は2記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、ガラス成分が、さらに、下記の群から選ばれる1種以上の任意の酸化物を合計で35重量%以下含む、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物：

アルカリ金属酸化物、全てのアルカリ金属酸化物の合計は、ガラス成分の25重量%未満；

アルカリ土類金属酸化物、全てのアルカリ土類金属酸化物の合計は、ガラス成分の25重量%未満；

La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び ZrO_2 、全ての La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び ZrO_2 の合計は、ガラス成分の25重量%未満；

Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 NiO 、 Co_2O_3 、及び CeO_2 、全ての Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 NiO 、 Co_2O_3 、及び CeO_2 の合計は、ガラス成分の30重量%未満；

SnO 、 In_2O_3 、及び MoO_3 、全ての SnO 、 In_2O_3 、及び MoO_3 の合計は、ガラス成分の20重量%未満；

Al_2O_3 、 Al_2O_3 はガラス成分の15重量%未満；

V_2O_5 、 V_2O_5 はガラス成分の25重量%未満；ならびに

Sb_2O_3 、 Sb_2O_3 はガラス成分の15重量%未満。

【請求項4】

請求項1～3の何れかに記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、ガラス成分が、さらに、下記の群から選ばれる1種以上の任意の酸化物を0.1～30重量%含む、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物：

アルカリ金属酸化物、全てのアルカリ金属酸化物の合計は、ガラス成分の13重量%未満；

アルカリ土類金属酸化物、全てのアルカリ土類金属酸化物の合計は、ガラス成分の20重量%未満；

La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び ZrO_2 、全ての La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び ZrO_2 の合計はガラス成分の20重量%未満；

Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 NiO 、 Co_2O_3 、及び CeO_2 、全ての Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 NiO 、 Co_2O_3 、及び CeO_2 の合計は、ガラス成分の25重量%未満；

SnO 、 In_2O_3 、及び MoO_3 、全ての SnO 、 In_2O_3 、及び MoO_3 の全ての合計は、ガラス成分の15重量%未満；

Al_2O_3 、 Al_2O_3 はガラス成分の15重量%未満；

V_2O_5 、 V_2O_5 はガラス成分の25重量%未満；ならびに

Sb_2O_3 、 Sb_2O_3 はガラス成分の15重量%未満。

【請求項5】

請求項1～4の何れかに記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、固形分が、さらに、無機顔料、フィラーならびにチタン酸塩結晶種からなる群から選ばれる1種以上を含む、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項6】

請求項1～5の何れかに記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、ガラス成分が、2種以上のガラス原料の組み合わせを含む、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項7】

請求項1～6の何れかに記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、485～780の温度で焼成したとき、該組成物が、残留ガラス中に分散した結晶を含むエナメル層を形成し、該結晶の主な部分がチタン酸ピスマスを含む、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

請求項 7 記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、86 の $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液に 144 時間暴露したときに除去されるのが、エナメル層の 70 重量%未満である、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項 9】

固形分を含む鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物であって、固形分がガラス成分を含み、ガラス成分が、焼成によりチタン酸塩結晶を形成する 1 種以上の第 1 ガラス原料 50 ~ 90 重量%と、焼成によりチタン酸塩結晶を形成しない 1 種以上の第 2 ガラス原料 10 ~ 50 重量%と、を含み、ガラス成分中のガラス原料は、共同して、

ガラス成分の 11 ~ 52 重量%の SiO_2 と、
 ガラス成分の 3.4 ~ 40 重量%の TiO_2 と、
 ガラス成分の 30 ~ 85 重量%の $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ と、
 ガラス成分の 8 重量%以下の B_2O_3 と、
 ガラス成分の 1.4 重量%以下の $\text{BaO} + \text{SrO}$ と、を含み、

前記 Bi_2O_3 はガラス成分の 5 ~ 7.5 重量%であり、前記 ZnO はガラス成分の 4.5 重量%以下である、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項 10】

請求項 9 記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、485 ~ 780 の温度で焼成したとき、該組成物が、残留ガラス中に分散した結晶を含むエナメル層を形成し、該結晶の主な部分がチタン酸ビスマスを含む、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、ガラス成分中のガラス原料が、共同して、

ガラス成分の 1.4 ~ 3.5 重量%の SiO_2 と、
 ガラス成分の 5 ~ 3.5 重量%の TiO_2 と、
 ガラス成分の 3.3 ~ 7.4 重量%の $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ と、
 ガラス成分の 6 重量%以下の B_2O_3 と、
 ガラス成分の 1.0 重量%以下の $\text{BaO} + \text{SrO}$ と、を含み、

前記 Bi_2O_3 はガラス成分の 8 ~ 7.4 重量%であり、前記 ZnO はガラス成分の 3.5 重量%以下である、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 の何れかに記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、ガラス成分中のガラス原料が、さらに、共同して、下記の群から選ばれる 1 種以上の任意の酸化物を合計で 3.5 重量%以下含む、鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物：

アルカリ金属酸化物、全てのアルカリ金属酸化物の合計は、ガラス成分の 2.5 重量%未満；

アルカリ土類金属酸化物、全てのアルカリ土類金属酸化物の合計は、ガラス成分の 2.5 重量%未満；

La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び ZrO_2 、全ての La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び ZrO_2 の合計は、ガラス成分の 2.5 重量%未満；

Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 NiO 、 Co_2O_3 、及び CeO_2 、全ての Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 、 NiO 、 Co_2O_3 、及び CeO_2 の合計は、ガラス成分の 3.0 重量%未満；

SnO 、 In_2O_3 、及び MoO_3 、全ての SnO 、 In_2O_3 、及び MoO_3 の合計は、ガラス成分の 2.0 重量%未満；

Al_2O_3 、 Al_2O_3 はガラス成分の 1.5 重量%未満；

V_2O_5 、 V_2O_5 はガラス成分の 2.5 重量%未満；ならびに

Sb_2O_3 、 Sb_2O_3 はガラス成分の 1.5 重量%未満。

【請求項 13】

請求項 9 ~ 12 の何れかに記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物において、前記固形分が、さらに、無機顔料、フィラー及びチタン酸塩結晶種からなる群から選ばれる 1 種以上を含む鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物。

【請求項 14】

ガラス部分の上で 485 ~ 780 の温度で溶融してエナメル層を形成する請求項 9 ~ 13 の何れかに記載の鉛フリー且つカドミウムフリーガラスエナメル組成物を有するガラス部分であって、

前記エナメル層は、 SiO_2 を含む残留ガラス中に分散した、チタン酸亜鉛結晶を含んでいてもよいチタン酸ビスマスの結晶を含み、

86 の 0.1N H_2SO_4 溶液に 144 時間暴露したときに除去されるのが、該ガラスエナメルコーティング層の 70 重量%未満である、ガラス部分。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラスエナメル組成物を提供する。特に、本発明は、焼成により、チタン酸亜鉛結晶を含んでもよいチタン酸ビスマスを部分的に結晶化するガラスエナメル組成物を提供する。

【背景技術】

【0002】

比較的低温で溶融する部分的に結晶化するガラスエナメル組成物は、例えば、不透明暗色のエナメル帯をフロントウインド、サイドウインド、リアウインドなどの自動車用ガラスの外縁部分に形成するのに用いられる。これらの不透明暗色エナメル帯は、通常約 1.5 cm から約 15.0 cm の幅であり、適用したガラス部分の審美的外観を著しく高め、また、ガラスごしの日光の透過を遮って、下にある接着剤が紫外線により劣化するのを防ぐ。さらには、これらの不透明着色エナメル帯は、リアガラスの除霜システムの銀含有母線と配線接続を車両の外側から見えないように隠すことのできるものが好ましい。

【0003】

Gettys らの米国特許第 4,882,301 号において言及されているように、自動車用途のガラス部分は、しばしば、フラットで平坦な表面とは違って、様々な程度の曲率で作製される。与えられたガラス部分を湾曲したい場合、そのガラスを約 700 前後の温度に加熱し、その後多くの適当な鑄造あるいは加圧成形技術の何れかを用いて曲げ応力や湾曲応力をかける。該温度あるいはその付近で、そのガラス部分を望むように曲げることができ、ガラス部分の表面は、ガラスを曲げあるいは湾曲させるのに用いる装置のプレスヘッドとの接触、あるいは曲げ工程の間ガラス部分をピックアップして移送するのに用いる真空ヘッドとの接触により生じるマーキングや欠陥に対抗するだけの十分な硬さを維持している。

【0004】

数年前、特定組成のガラスエナメル組成物が、ガラスの平坦部分に塗布、焼成して、そのガラス部分の曲げあるいは成形工程と同時に不透明暗色エナメル帯を形成できることが見出された。前記米国特許第 4,882,301 号のように、これらのガラスエナメル組成物はガラス部分が曲げあるいは成形工程の準備として予備加熱される温度で溶融して部分的に結晶化する能力を有していなければならなかった。エナメルの部分的な結晶化が、ガラスの曲げ工程及び移送工程の間にプレスヘッドや真空ヘッドにエナメルが貼りつくことを防ぐ高密度で硬い保護層を形成すると考えられる。

【0005】

一般的に言えば、このような自動車用途における使用に好適な従来のガラスエナメル系は、5 つの大まかなカテゴリーあるいはタイプのうちの一つに当てはまる。第 1 のカテゴリーは、焼成により部分的に結晶化する鉛及び / 又はカドミウムベースのエナメル系に関連する。米国特許第 4,882,301 号に記載のようなガラスエナメル系は、このタイ

10

20

30

40

50

プの代表的なものである。

【0006】

第2のカテゴリーは、焼成によりエナメルの部分結晶化を促進する結晶種材料を含有する、鉛フリー且つカドミウムフリーのエナメル系に関連する。Rudererらの米国特許第5,153,150号、Rudererらの米国特許第5,208,191号、Sakoskeの米国特許第5,677,251号、Sakoskeらの米国特許第5,714,420号、Sakoskeの米国特許第5,753,685号、及びSakoskeの米国特許第5,783,507号に記載のようなガラスエナメル系は、このタイプの代表的なものである。

【0007】

第3のカテゴリーは、多量の Bi_2O_3 を含み、 ZnO をほとんど含まない、部分的に結晶化する鉛フリー且つカドミウムフリーのエナメル系に関連する。Murkensの米国特許第5,203,902号、及びManabeらの米国特許第5,578,533号、及びSridharanらの米国特許第6,105,394号に記載のようなガラスエナメル組成物は、このタイプの代表的なものである。

【0008】

第4のカテゴリーは、多量の ZnO を含み、 Bi_2O_3 をほとんど含まない、部分的に結晶化する鉛フリー且つカドミウムフリーのエナメル系に関連する。Rudererらの米国特許第5,306,674号、Anquetilらの米国特許第5,350,718号、Emlemdiらの米国特許第5,504,045号、Heitmannらの米国特許第5,707,909号、及びHaradaらの米国特許第5,817,586号に記載のようなガラスエナメル組成物は、このタイプの代表的なものである。

【0009】

第5のカテゴリーは、 Bi_2O_3 と ZnO との両方を必須成分として含む、部分的に結晶化する鉛フリー且つカドミウムフリーのエナメル系に関連する。Robertsonの米国特許第5,252,521号、Ryanの米国特許第5,616,417号及びPunchakの米国特許第5,629,247号に記載のようなガラスエナメル系はこのタイプの代表的なものである。

【0010】

近年改良されてきてはいるが、自動車用ガラス用途に使用される公知の鉛フリー且つカドミウムフリーのガラスエナメル系の化学的耐久性は満足いくものではない。従って、酸、水及びアルカリに対して優れた化学的耐久性を発揮する鉛フリー且つカドミウムフリーのエナメル組成物が必要とされている。このようなエナメル組成物は、熔融できなければならず、また、好ましくは、プレスヘッドあるいは真空ヘッドに貼りつかないように、成形工程の準備としてガラス部分が予備加熱される温度で部分的に結晶化することができなければならない。さらには、このようなエナメル組成物は、紫外線防止に有効であるべきであり、また、リアガラスの除霜システムのオーバープリント母線及び配線接続から銀やそれに続く外観がうつるのを阻止するのに有効であるべきである。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、部分的に結晶化し、且つ比較的低い焼成温度でも熔融するガラスエナメル組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明にかかるガラスエナメル組成物は、ガラス成分(glass component)を含む固形分を含み、ガラス成分は、好ましくは1種又はそれ以上のガラス原料(glass frits)を含む。本発明の第1の好適な実施態様において、ガラス成分は、重量で、約11%~52%の SiO_2 と、10.2%~約40%の TiO_2 と、約5%~74%の Bi_2O_3 と、約45%以下の ZnO と、約8%以下の B_2O_3 と、約14%

10

20

30

40

50

以下の $BaO + SrO$ と、を含み、 Bi_2O_3 と ZnO との合計は、ガラス成分の約 30% ~ 約 74% である。

【発明の効果】

【0013】

概念的には、本発明にかかるガラスエナメル組成物は、焼成により、主としてチタン酸ビスマスでありチタン酸亜鉛を含んでもよい結晶を形成するという、ガラスエナメルの全く新しいカテゴリーを構成する。本発明にかかる組成物を用いて形成されるエナメル層は、酸ならびに他の化学的薬剤に対して優れた耐久性を発揮し、それは公知の部分的に結晶化する鉛フリー且つカドミウムフリーのガラスエナメル系を用いて形成されるエナメル層の酸耐久性をはるかに上回る。

10

ガラス成分の SiO_2 含有量が比較的低くても、非ケイ酸塩である、チタン酸亜鉛を含んでもよいチタン酸ビスマスタイプの結晶が焼成中に形成及び成長し、残留したガラス (residual glass) 中にほとんどの SiO_2 が濃縮された状態で残る。これが、該エナメルがこのような優れた耐酸性を発揮する理由であると考えられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の前記及び他の特徴は以下に詳細に記載されており、特に、請求項において示されている。以下の記載は、本発明のある代表的な実施態様を詳細に説明するものであるが、これらは本発明の原理を採用してよい多様な方法のほんのいくつかを示すものである。

【0015】

20

本発明は、焼成により残留ガラスと非ケイ酸塩結晶とを形成する、部分的に結晶化する鉛フリー且つカドミウムフリーのガラスエナメル組成物を提供する。本明細書を通して、また、添付の請求項中で用いているように、“鉛フリー且つカドミウムフリー” という語句は、鉛あるいは PbO 、カドミウムあるいは CdO を故意に全く組成物中に添加しないことを意味し、該組成物が、焼成により、約 0.5 重量%未満の PbO あるいは CdO を含むことを意味する。非ケイ酸塩結晶の主な部分はチタン塩結晶であり、好ましくはチタン酸亜鉛を含んでもよいチタン酸ビスマスである。本明細書を通して、また、添付の請求項において、“主な部分” との用語は、焼成エナメル中の全結晶の 50 重量%以上を意味する。結晶重量は、通常の X 線回折法により決定することができ、これは公知の方法である。

30

【0016】

本発明にかかるガラスエナメル組成物は、好ましくはガラス成分を含む固形分を含む。本明細書ならびに添付の請求項において使用しているように、“固形分 (solids portion)” との用語は、焼成後に残るガラスエナメル組成物分を意味する。本発明の第 1 の好適な実施態様において、ガラス成分は、好ましくは、重量で、約 11% ~ 約 52% の SiO_2 と、10.2% ~ 約 40% の TiO_2 と、約 5% ~ 約 74% の Bi_2O_3 と、約 8% 以下の B_2O_3 と、約 14% 以下の $BaO + SrO$ と、約 45% 以下の ZnO と、を含み、 Bi_2O_3 と ZnO との合計は、ガラス成分の約 30% あるいは約 33% から約 74% までである。さらに好ましくは、本発明の第 1 実施態様にかかるガラス成分は、重量で、約 14% ~ 約 35% の SiO_2 と、約 11% ~ 約 35% の TiO_2 と、約 8% ~ 約 74% の Bi_2O_3 と、約 35% 以下の ZnO と、約 6% 以下の B_2O_3 と、約 10% 以下の $BaO + SrO$ と、を含み、 Bi_2O_3 及び ZnO の合計は、ガラス成分の約 33% ~ 約 74% である。

40

【0018】

ガラス成分は、さらに、焼成によるチタン酸亜鉛を含んでもよいチタン酸ビスマス結晶と残留ガラスの色及び他の性質を調節するために、合計で約 35 重量%以下、より好ましくは約 0.1 重量% ~ 約 30 重量%の他の任意の酸化物を含むことができる。好ましくは、このような他の任意の酸化物として、次のものが挙げられる：

約 25% 以下、より好ましくは約 13% 以下のアルカリ金属酸化物 (例えば、 Li_2O 、 Na_2O 、及び K_2O) ;

50

約 15% 以下、より好ましくは約 13% 以下の Al_2O_3 ;

合計で約 25% 以下、より好ましくは合計で約 20% 以下のアルカリ土類金属酸化物 (例えば、 BaO 、 SrO 、 CaO 、及び MgO)、 $BaO + SrO$ の合計はガラス成分の 14 重量% 以下、より好ましくは 10 重量% 以下 ;

約 25% 以下、より好ましくは約 10% 以下の V_2O_5 ;

約 15% 以下、より好ましくは約 8% 以下の Sb_2O_3 ;

合計で約 25%、より好ましくは合計で約 20% 以下の、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、及び ZrO_2 のいずれか 1 種あるいはこれらの組み合わせ ; 及び

合計で約 20% 以下、より好ましくは合計で 15% 以下の、 SnO 、 In_2O_3 及び MoO_3 のいずれか 1 種またはこれらの組み合わせ。

本発明の第 1 実施態様にかかるガラス成分は、さらに、合計で約 30% 以下、より好ましくは合計で約 25% 以下の Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 NiO 、 Co_2O_3 、及び CeO_2 からなる群から選ばれる着色酸化物の 1 種あるいはこれらの組み合わせを、任意に含むことができる。本発明の両方の実施態様において、ガラス成分中の着色酸化物と全ての他の任意の酸化物との合計は、好ましくはガラス成分の約 35 重量% 以下、より好ましくは約 30 重量% 以下である。

【0019】

本発明にかかるガラスエナメル組成物のガラス成分は、1 種のガラス原料を含むことができ、あるいは、前記全ての酸化物組成を得るために、非結晶化ガラス原料を含むいくつかのガラス原料の混合物を含むことができるということが理解されるだろう。好ましい実施態様は、少なくとも 2 つのガラス原料の組み合わせを含むガラス成分を含み、このガラス成分は、重量で、焼成によりチタン酸塩結晶を形成する第 1 ガラス原料の 1 種以上を約 50% ~ 約 90% と、焼成によりチタン酸塩結晶を形成しない第 2 ガラス原料の 1 種以上を約 10% ~ 約 50% と、を含み、ガラス成分中の全ガラス原料の成分合計は、重量で、約 11% ~ 約 52% の SiO_2 と、3.4% ~ 約 40% の TiO_2 と、約 5% ~ 約 75% の Bi_2O_3 と、約 45% 以下の ZnO と、約 8% 以下の B_2O_3 と、約 14% 以下の $BaO + SrO$ と、を含み、ガラス原料中の Bi_2O_3 と ZnO との合計量は、重量で、ガラス成分の約 30% ~ 約 85% である。より好ましくは、第 1 ガラス原料及び第 2 ガラス原料の成分合計は、重量で、約 14% ~ 約 35% の SiO_2 と、約 5% ~ 約 35% の TiO_2 と、約 8% ~ 約 74% の Bi_2O_3 と、約 6% 以下の B_2O_3 と、約 10% 以下の $BaO + SrO$ と、約 35% 以下の ZnO と、を含み、ガラス原料中の Bi_2O_3 と ZnO との合計量は、重量で、ガラス成分の約 33% ~ 約 74% である。さらには、ガラスエナメル組成物の固形分は、1 種以上の無機顔料をさらに含むことができ、例えば、銅クロム黒、鉄コバルトクロム黒、鉄ニッケルマンガンクロム黒、ビスマスマンガンなど、ガラス成分と相互作用してチタン酸塩結晶を析出させる及び / 又は着色させることができるものが挙げられる。これら無機顔料は、ガラスの一部ではなく、無機顔料として添加される。

【0020】

本発明にかかるガラスエナメル組成物は、約 485 ~ 約 780、より好ましくは約 520 ~ 約 725 の温度で、通常約 5 分間、焼成することができる。焼成時間は、本来重大ではなく、焼成スケジュールの範囲は、形成されるエナメル層の基質ならびに厚みに依存して決定できることが理解されるだろう。自動車用ガラスの曲げ用途において用いる場合、焼成は通常約 685 で約 5 分間行う。

【0021】

焼成により、本発明にかかるガラスエナメル組成物は、チタン酸亜鉛を含んでよい主としてチタン酸ビスマスの結晶を形成する。焼成エナメル中におけるチタン酸ビスマス及び / 又はチタン酸亜鉛の量比は、主に、焼成時にガラス成分中に存在する Bi_2O_3 及び / 又は ZnO 量に依存する。チタン酸亜鉛を含んでよい主にチタン酸ビスマスの結晶に加えて、条件が合えば、より少ない量の他の結晶型 (例えば、遷移金属のチタン酸塩、ケイ酸ビスマス、ケイ酸亜鉛、ホウ酸ビスマス、ホウ酸亜鉛) が焼成により形成してもよい。

【0022】

ガラス成分の組成に依存して、様々な異なるタイプのチタン酸塩結晶を、焼成により、形成することができる。例えば、ガラス成分が適当な量の Bi_2O_3 、 TiO_2 及び V_2O_5 を含む場合、斜方晶系ビスマス-バナジウムチタン酸塩結晶($6.5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$)が焼成により形成してよい。 V_2O_5 がない場合、立方晶系チタン酸ビスマス結晶($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$)、斜方晶系チタン酸ビスマス結晶($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$)、あるいは立方晶系と斜方晶系のチタン酸ビスマス結晶の両方の組み合わせが形成してよい。さらに、ガラス成分が適当な量の ZnO を含む場合、六方晶系チタン酸亜鉛($\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$)及び/又は立方晶系チタン酸亜鉛結晶($2\text{ZnO} \cdot 3\text{TiO}_2$)が、チタン酸ビスマス結晶の他に、形成してもよい。本発明にかかるガラスエナメル組成物の固形分は、さらに、焼成によりチタン酸塩結晶の急速な形成を促進するために、種材料(例えば、チタン酸ビスマス等)を含有してもよいことが理解されるであらう。

10

【0023】

本発明にかかるガラスエナメル組成物を用いて形成されるエナメル層は、公知の部分的に結晶化する鉛フリー且つカドミウムフリーのガラスエナメルを用いて形成されるエナメル層の耐酸性をはるかに上回る。詳細な理論に結び付くものではないが、出願人は、主にチタン酸塩である結晶が焼成の間に形成及び成長することにより、 TiO_2 及び Bi_2O_3 及び/又は ZnO は残留ガラスからは完全になくなるが、 SiO_2 はなくなる、と推察する。チタン酸塩結晶が成長すると、結晶を取り巻く残留ガラス中の SiO_2 の相対濃度が、元のガラスの SiO_2 濃度よりも高くなる。一般的に言えば、 SiO_2 に富む残留ガラスは、公知の部分的に結晶化する鉛フリー且つカドミウムフリーのガラスエナメル系のケースのようにケイ酸塩結晶の形成により SiO_2 が完全になくなってしまった残留ガラスよりも、化学的な攻撃に対してかなり耐性が高い。

20

【0024】

ガラス成分の他に、本発明にかかるガラスエナメル組成物の固形分は、さらに1種以上の無機顔料を含んでもよい。前記のように、最終的なエナメル層に所望の色を与えるのに、及び/又はガラス成分と相互作用してチタン酸塩結晶の形成を促進する材料を与えるのに十分な着色酸化物(例えば Co_3O_4 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 CuO)をガラス成分が含まない場合、無機顔料を用いることができる。適当な無機顔料の例としては、商品名K-393で販売されている銅クロム黒、商品名V792で販売されている鉄ニッケルマンガンクロム黒、及び商品名F-6340で販売されている鉄コバルトクロム黒が挙げられ、これらは全てFerro Corporation(クリアブランド、オハイオ)より販売されている。使用の際、無機顔料は、通常、エナメル組成物の固形分重量の約40%未満、より好ましくは約30%未満を占める。

30

【0025】

本発明にかかるガラスエナメル組成物の固形分は、さらに、1種以上のフィラーを含むことができる。適当なフィラーの例としては、アルミナ(Al_2O_3)、微粒子ケイ素粉末などの母線被覆制御剤(bus bar hiding control agents)(約3重量%以下)、ジルコン、コージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、ウイレマイト($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$)、ベータ-ユークリプタイト(LiAlSiO_4)、 FeO や二酸化ケイ素(SiO_2)などの遷移金属酸化物が挙げられる。フィラーは、通常、エナメル組成物の固形分重量の約30%未満、より好ましくは20%未満である。

40

【0026】

本発明にかかるガラスエナメル組成物は、また、さらに、ガラスエナメル組成物のガラス部分あるいは他の適当な基材への適用を容易にする適当なピヒクルあるいはキャリアを含んでもよい。特別の用途に依存して、本発明にかかるガラスエナメル組成物は、スラリー、ペースト、インクジェット印刷可能なインク、あるいは熱可塑性ペレットとして適用することができる。

50

【 0 0 2 7 】

自動車用ガラスの部分に不透明な暗色帯を形成するのに使用する場合、本発明にかかるガラスエナメル組成物は、好ましくは適当なビヒクルあるいはキャリア中に固形分を分散させることにより形成され、ビヒクルあるいはキャリアは、好ましくは溶媒と樹脂とを含む。可能な適当な溶媒の例としては、ケロセン、ジブチルフタレート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ヘキシレングリコール及び高沸点アルコール及びアルコールエステルなどの他の溶媒とともに、アルファ - 又はベータ - テルピネオールあるいはその混合物などのテルペンが挙げられる。各用途に対して要求される望ましい粘度及び揮発性とするために、これら及び他の溶媒の様々な組み合わせとして構わない。可能な適当な樹脂の例としては、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ウツドロジン、エチルセルロースとフェノール樹脂との混合物、低級アルコールポリメタクリル酸エステル及びエチレングリコールモノアセテートモノブチルエーテルが挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

状況に応じて、ビヒクルあるいはキャリアは、また、ガラス部分にエナメル組成物を適用し易くするために、チキソトロップ剤ならびに湿潤剤を含んでもよい。可能な適当なチキソトロップ剤の例としては、有機ベースのチキソトロップ剤、例えば、硬化ヒマシ油及びその誘導体、エチルセルロースなどが挙げられる。可能な適当な湿潤剤の例としては、脂肪酸エステル、例えばN - タロウ - 1 , 3 - ジアミノプロパンジオレエート、N - タロウトリメチレンジアミンジアセテート、N - ココトリメチレンジアミン、ベータジアミン類、N - オレイルトリメチレンジアミン、N - タロウトリメチレンジアミン、及びノ又はN - タロウトリメチレンジアミンジオレエートが挙げられる。

20

【 0 0 2 9 】

ガラス成分は、好ましくは、少なくとも固形分の約30重量%である。より好ましくは、ガラス成分は、少なくとも固形分の約60重量%である。最も好ましくは、ガラス成分は、固形分の約70重量% ~ 約100重量%である。

【 0 0 3 0 】

本発明にかかるガラスエナメル組成物は、好ましくはスクリーン印刷あるいは他の通常行われる適用技術によって、ガラス部分に適用される。その後、好ましくは、ガラス部分は約485 ~ 約780、最も好ましくは約520 ~ 約725の温度に加熱され、その後所望の形状に成形される。一般的には、エナメルの焼成ならびにガラス部分の成形あるいは造形工程は、同時にあるいは実質的に同時に行われる。このような成形は、FIBERFRAX耐火繊維などの材料で被覆されたヘッドを含むプレス装置を利用して行ってもよい。FIBERFRAXは、Stemcor Corporation (クリーブランド, オハイオ) の耐火繊維の登録商標である。

30

【 0 0 3 1 】

成形工程の間、耐火繊維はガラスエナメル組成物の適用層に接触するが、くっつきはしない。出願人は、耐火繊維がエナメルにくっついたり、及びノ又は、エナメル組成物によって生じる残留エナメル仕上げ表面の破裂や障害の原因となることを防止するのに、加熱の間に生じるチタン酸亜鉛を含んでよいチタン酸ビスマスの結晶化が役立つと考える。同様に、ガラスを移送するのに利用される真空ヘッドも、FIBERFRAX耐火繊維のような耐火繊維で被覆され、出願人は、耐火繊維がエナメル組成物にくっついたり、及びノ又は、残留エナメル仕上げ表面の破裂や障害の原因となることを防止するのに、加熱の間に生じる結晶化が役立つと考える。

40

【 0 0 3 2 】

以下の実施例は、本発明を例を挙げて説明することのみを意図するものであり、請求項に無理に限定するように解釈されるべきではない。

【 実施例 1 】

【 0 0 3 3 】

ガラスA ~ Mを、下記表1に示す重量%組成を有するように、通常ガラス作製技術を用いて調製した。ガラスA、B及びCは、主にチタン酸塩の結晶を析出せず、よって単独

50

で見ると、本発明の範囲のガラス成分を提供するものではない。ガラスD～Mは、単独で見れば、本発明の範囲のガラス成分を提供する。

【表1】

ガラス	構成成分(重量%)							
	SiO ₂	TiO ₂	Bi ₂ O ₃	ZnO	Li ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	他の酸化物
A	21.3	--	70.3	2.4	0.5	1.0	--	Nb ₂ O ₅ - 3.1 BaO - 1.4
B	19.0	--	54.1	2.1	1.8	--	--	Nb ₂ O ₅ - 2.8 BaO - 2.2 MnO ₂ - 13.5 Cr ₂ O ₃ - 4.5
C	21.5	2.4	70.8	2.4	0.5	1.0	--	BaO - 1.4
D	21.0	4.6	69.2	2.3	0.5	1.0	--	BaO - 1.4
E	28.2	12.1	48.4	--	1.6	4.9	4.8	--
F	20.2	20.1	48.4	--	1.6	4.9	4.8	--
G	15.9	8.4	62.8	5.1	1.1	3.4	3.3	--
H	16.8	8.9	66.5	--	0.6	3.6	3.6	--
J	32.1	23.3	8.8	24.2	1.4	4.4	5.8	--
K	28.3	19.8	23.1	18.2	1.2	4.2	5.2	--
L	14.6	7.7	57.5	--	0.6	3.1	3.0	Cr ₂ O ₃ -13.5
M	16.0	8.5	63.3	---	0.6	3.4	3.4	CuO - 4.8

【実施例2】

【0034】

実施例1のガラスA～Mをそれぞれ平均粒子径約2～約6ミクロンのサイズに粉砕し、その後、C31メディウム(Ferro Corporation, クリーブランド, オ

10

20

30

40

50

ハイオより入手可能)中に分散し、高剪断混合機で約10分間混合した。メディウムに対する固形分の重量比は約7.5であった。得られたペーストを、それぞれ5cm×10cm×3mm厚の自動車用フロントガラス試験片(スズ側)の上に、160メッシュスクリーンを用いて、ウェット印刷厚約1~約1.5ミル(mils)でスクリーン印刷した。ガラスコーティングを、強制送風炉(forced air oven)中、約185°Fで約30分間乾燥し、その後、約1250°Fに維持した炉内で約5分間加熱処理した。室温(約25)に冷却後、焼成ガラスコーティングのX線回折パターンをCu K-アルファ線を用いて測定し、1250°F加熱処理の間にガラスコーティング中に析出したとすれば、その結晶材料の型を決定した。

【0035】

結果を下記表2に示す。表2において“BS”は立方晶系ケイ酸ビスマス($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)結晶を意味する;“BT2”は立方晶系チタン酸ビスマス($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$)結晶を意味する;“B2T3”は斜方晶系チタン酸ビスマス($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$)結晶を意味する;そして、“Z2T3”は立方晶系チタン酸亜鉛($2\text{ZnO} \cdot 3\text{TiO}_2$)結晶を意味する。溶融ガラスコーティングについて、表2に示す様々な溶液中での化学的耐久性も、記載の所定時間内(1~144時間)で27cm²当たりのmg減量として試験した。図1は、ガラスA~Mの0.1N H₂SO₄(1.43pH、86)中での比較耐久性を、時間の関数としての%重量減で説明する図である。

【表2】

ガラス	結晶型	%重量減					
		H ₂ O @ 80°C 100 Hrs.	H ₂ SO ₄ 0.1N 25°C 2 Hrs.	HNO ₃ 10% (wt) 25°C 1 Hr.	HCl 10% (wt) 25°C 1Hr.	Citric Acid 10% (wt) 25°C 1 Hr.	H ₂ SO ₄ 0.1 N 86°C 144 Hrs.
A	BS	3.5	0.8	1.5	20	2.7	100
B	結晶形成なし	3.8	3.5	3.3	8.6	3.5	100
C	BS	2.0	1.7	1.8	26.9	1.7	96
D	BT2+BS	3.1	2.5	7.4	3	2.5	82
E	BT2+B2T3	0.1	0.3	0.6	0.2	0.5	<1
F	BT2+ B2T3	0.1	0.1	0.4	0.3	0.4	<1
G	B2T3+BT2	0.3	0.5	13.2	5	0.1	25.9
H	B2T3+BT2	0.1	0.3	0.3	0.7	0	32.7
J	Z2T3	1.1	6.3	2.4	4.9	1	9.8
K	Z2T3	1.2	0.4	0.2	0.1	0.2	27.2
L	BT2+B2T3+ チタン酸Cr	0.2	0.1	0.1	0.3	0	9.0
M	B2T3	0.1	0.3	0	1.1	0	50.9

【実施例3】

【 0 0 3 6 】

ガラスエナメル組成物 1 ~ 5 は、それぞれ下記表 3 に示す重量部で構成成分を混合して調製した。ガラス B、H、K、L、及び M は、実施例 1 のものであった。O - 1 7 4 9 B 顔料は銅マンガ鉄無機顔料、K 7 5 1 顔料は銅クロムマンガ鉄無機顔料、ならびに V 7 9 2 顔料はニッケルクロムマンガ鉄無機顔料であり、C 3 1 は自動車用ガラスエナメルメディウムである。これらはそれぞれ Ferro Corporation (クリーブランド、オハイオ) より入手可能である。

【表 3】

構成成分	エナメル 1	エナメル 2	エナメル 3	エナメル 4	エナメル 5
O-1749B 顔料	17.5	--	--	--	17.5
K751 顔料	--	5	5	5	--
V792 顔料	--	12.5	12.5	12.5	--
ガラス B	40	40	10	40	--
ガラス H	--	--	--	--	80
ガラス K	40	--	--	--	--
ガラス L	--	40	70	--	--
ガラス M	--	--	--	40	--
C31 メディウム	17.4	17.4	17.4	17.4	17.4

10

20

【実施例 4】

【 0 0 3 7 】

実施例 3 のガラスエナメル 1 ~ 5 をそれぞれ別々に 5 c m × 1 0 c m × 3 m m 厚の自動車用フロントガラス試験片 (スズ側) の上に、1 6 0 メッシュスクリーンを用いて、ウェット印刷厚約 1 ~ 約 1 . 5 ミルでスクリーン印刷により適用した。これらのガラスエナメルは、強制送風炉中、約 1 8 5 ° F で約 3 0 分間乾燥し、その後、約 1 2 5 0 ° F に維持した炉内で約 2 ~ 8 分間加熱処理した。エナメルがけした試験片を室温 (約 2 5) まで冷却し、実施例 2 で概説したのと同様に、化学的耐性試験に供した。この試験結果を下記表 4 に示す。

【表 4】

30

エナメル	%重量減					
	H ₂ O @ 80°C 100 Hrs.	H ₂ SO ₄ 0.1N 25°C 2 Hrs.	HNO ₃ 10% (wt) 25°C 1 Hr.	HCl 10% (wt) 25°C 1Hr.	Citric Acid 10% (wt) 25°C 1 Hr.	H ₂ SO ₄ 0.1 N 86°C 144 Hrs.
1	18.3	14.1	3.6	3.1	9.1	34.8
2	7.2	3.7	1.9	1.4	1.1	68.0
3	7.0	3.8	3.5	1.7	3.1	21.9
4	2.2	0.5	1.8	5.5	0.3	100
5	1.9	2.9	6.0	0.7	1.4	37.1

10

20

追加の利点ならびに変更は、当業者にとって容易であろう。従って、より広範な態様における本発明は、ここに示され記載された特定の詳細な代表的実施例に限定されるものではない。よって、添付の請求項ならびにこれとの同等物により定義される一般的な発明の概念の精神あるいは範囲から逸脱せずに、様々な変更を行ってよい。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】図1は、86 に加熱した0.1N H₂SO₄ 溶液中への浸漬時間の関数として、様々な部分的結晶化ガラスエナメル組成物の%重量減を示す図である。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョイス、アイバン、H .
アメリカ合衆国、オハイオ州、44236、ハドソン、ブルー ヘロン ドライブ 2725
- (72)発明者 コーン、ジョージ、C .
アメリカ合衆国、ペンシルバニア州、15108、コロオボリス、フォレスト グローブ ロード
57
- (72)発明者 アンクティル、ジェローム
フランス、バルルデユク、55000、ブルバール ドゥ ラ ロシェル、93ビス

審査官 増山 淳子

- (56)参考文献 特開2000-211942(JP,A)
特開2000-154038(JP,A)
特開平02-180730(JP,A)
特開平06-234547(JP,A)
特開平07-144933(JP,A)
特開平08-034640(JP,A)
特開平10-087340(JP,A)
特開2000-154036(JP,A)
特開2000-154037(JP,A)
特開2000-302480(JP,A)
特開2002-020140(JP,A)
特開2002-362940(JP,A)
特開2002-338299(JP,A)
特開2003-104754(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00 - 14/00
INTERGLAD