

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4594089号
(P4594089)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.		F I	
CO3B	5/173	(2006.01)	CO3B 5/173
CO3C	8/04	(2006.01)	CO3C 8/04
CO3C	8/12	(2006.01)	CO3C 8/12

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-525497 (P2004-525497)	(73) 特許権者	500374146
(86) (22) 出願日	平成15年7月30日 (2003. 7. 30)		サンゴバン グラス フランス
(65) 公表番号	特表2005-534601 (P2005-534601A)		フランス国, エフ-92400 クールブ
(43) 公表日	平成17年11月17日 (2005. 11. 17)		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(86) 国際出願番号	PCT/FR2003/002414	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02004/013056		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成16年2月12日 (2004. 2. 12)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成18年6月12日 (2006. 6. 12)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	02/09728	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成14年7月31日 (2002. 7. 31)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100111903
前置審査			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低石ぶつ含有量のガラス組成物を調製するための複数のタンクを直列に有する炉

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも2つのタンクを直列に含む炉において溶融することによりシリカを含む組成物を連続的に調製する方法であって、該タンクのそれぞれが溶融物中に浸漬された少なくとも1つのバーナーを含み、シリカとシリカ用融剤が第1タンクに導入され、該第1タンクが、該炉の他の1つ又は複数のタンクよりも高い温度に加熱される、方法。

【請求項 2】

前記シリカの少なくとも90%と、前記シリカ用融剤の少なくとも90%が前記第1タンクに導入されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記炉が希釈剤を供給され、該希釈剤の少なくとも90%が該炉の第2タンクに導入されることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記第1タンクと前記他の1つ又は複数のタンクとの温度差が、少なくとも80 であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記第1タンクが1230~1350 の温度に加熱され、前記他の1つ又は複数のタンクが最大1150 の温度に加熱されることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

最終組成物が、SiO₂を10~70wt%、Na₂Oを0.3~30wt%、B₂O₃を

5 ~ 30 wt %、並びに Si、Na 及び B 以外の金属の少なくとも 1 つの酸化物を 0.3 ~ 35 wt % 含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記最終組成物が、SiO₂を 40 ~ 70 wt %、Na₂O を 20 ~ 30 wt %、B₂O₃ を 5 ~ 15 wt %、並びに Si、Na 及び B 以外の金属の少なくとも 1 つの酸化物を 3 ~ 20 wt % 含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記金属が、クロム、コバルト、銅、ニッケル、セレン、ジルコニウム、チタン、マンガ、プラセオジウム、鉄及び亜鉛から選択されることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

10

【請求項 9】

金属の少なくとも 1 つの酸化物が、前記炉の前記第 2 タンクに導入されることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記炉が少なくとも 3 つのタンクを直列に含み、第 2 タンクが 1000 ~ 1150 の温度に加熱され、第 3 タンクが 900 ~ 1000 の温度に加熱されることを特徴とする、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記酸化物が複数の酸化状態を有し、前記第 3 タンクの 1 つ又は複数の浸漬バーナーが、該酸化物の酸化状態を前記第 2 タンクから該第 3 タンクへ進んだ後に高めるよう十分な酸化炎を有することを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

20

【請求項 12】

前記組成物が、カラーフリット、タイル用フリット又はエナメルであることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複数のタンクを直列に含む炉であって、そのタンクのそれぞれが少なくとも 1 つの浸漬されたバーナーを備え、シリカを含む組成物を効果的に、即ち、低石ぶつ含有量で以ってかつ低エネルギー消費のために溶融することのできる、複数のタンクを直列に含む炉に関する。本発明は、より詳しくはガラス組成物、例えば、ガラスフリット、特にガラスカラーフリット、又はエナメル、グレーズ及びエンゴベ、例えば、一般には黒色エナメルの組成で用いられるフリットに関し、この組成物は酸化マンガンを含むことができ、自動車用窓の周囲に配置される。エナメルは、セラミック（グレーズの場合）、ガラス又は金属製であることができる基材上にコーティングとして適用するための低融点ガラスであると想起されよう。これらの組成物は、着色剤、乳白剤、或いは他のガラスのバルク着色のため又はセラミック、金属、ガラス若しくは他の基材の表面装飾のために用いられる他の添加剤を含むしてもよいし又は含有しなくてもよい。特に、本発明により、ヨーロッパ特許第 1067100 号明細書及び同第 0883579 号明細書に記載されているエナメル用フリットの容易な製造だけでなく、該エナメルの直接的な製造も可能となる。

30

40

【背景技術】

【0002】

ガラスカラーフリットは、別のマトリックスガラス組成物に添加され、顔料などの添加剤を該マトリックス組成物に組み込むようにする特定の組成物である。通常、ガラスカラーフリットは、一般に四角い、例えば、0.5 ~ 3 cm³の体積を有するガラス塊の形態であり、この塊は、成形所、例えば、深い食器類（ガラス瓶、ボトルなど）を成形するための成形所の原料供給装置に流入するガラス溶融物に添加される。これらの固体フリットは、一般に 1250 ~ 1350 であるマトリックスのガラス溶融物に投入される。次いで、このフリットが溶融し、必要に応じて攪拌器などの均質化手段の作用下でマトリック

50

スのガラス組成物と混合される。カラーフリットは、一般に最終ガラス質量の1～5%に相当する。一般に酸化物の着色剤（又は顔料）は、直接的に底に落ちる傾向があり、またバーナーから発する強力なガスの炎の効果によって相当に飛散するので、ガラス溶融物に直接的には添加されない。ガラスカラーフリットは、マトリックスガラス内の均質化を改善し、ガスの炎の効果による如何なる飛散も防ぐので、そういうわけでガラスカラーフリットが用いられる。

【0003】

特にガラスフリット又はエナメル生成を目的とするシリカの溶融は、シリカの石ぶつ含有量を低減するために高温及び長時間の加熱を必要とする。それは高価な材料の使用を伴い、通常、低い生産性で以って実施される。このように、バーナーによって加熱されるポット（又は坩堝）での溶融によりガラスフリットを生成することが知られている。これを行うには、1200 を超える温度に16時間加熱して許容できるレベルまで石ぶつを低減するようにすることが必要である。加えて、このような技術はバッチ技術である。さらに、2つの異なる製造活動の場合、一方の組成物からもう一方の組成物への切り替えが求められるときには、ポットの洗浄に長い時間（「遷移時間」）を必要とする。なぜなら、洗浄は、先の活動からの残留物が希釈される中性ガラス（「透明ガラス」とも呼ばれる）に関して完全な製造を必要とするからである。新しい組成物の製造を開始できるのは、実際、廃棄することを意図したガラスのこの中間製造後のみである。さらには、一方で、これらのバーナーによって作り出されるガスの炎により伴われる粉末の物理的な飛散の結果、もう一方で、特に酸化物と水又は酸化物と融剤の化学反応により、炉の冷えた部分、例えば、燃焼ガス用の排気煙道にガスが凝縮する結果、材料、特に B_2O_3 及び他の酸化物がバッチ材料の質量から放出される傾向にあるので、この技術はこれらの材料の相当な損失を招く。これら2つの現象は両方とも、より不利な製造材料の予算（導入される量と最終組成物において得られる量との比較）をもたらす損失の原因となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は上記の問題を解決する。本発明に従った方法により、高生産性、低飛散及びバッチ材料の短い滞留時間で以って、石ぶつのほとんどないか又は全くないガラス組成物が得られる。さらには、一方の組成物をもう一方の組成物に切り替える遷移時間が非常に短い。特に、本発明は、一般により低い温度を用いることができ、それゆえ、より安価な材料を用いることができる。本発明が可能とする短い遷移時間によって、本発明に従った炉はまた、（ビルディング又は自動車の窓などのための）すぐに使えるエナメル、即ち、原料から直接得られ、次いで細かくつぶされたエナメルであって、先行技術の場合のように、顔料と細かくつぶされたフリットを混合することにより得られるエナメルではない、エナメルを調製するのに使用できる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、複数の反応器を直列に配置することで、石ぶつ、均質性、さらには一般的なレベルのパブリング（即ち、最終製品中に閉じ込められたままの泡の量）の点で表される最終製品の品質をなお維持しながら、反応器の温度を相当に低くすることができる。このことは、溶融されるべき材料が、酸化ホウ素、酸化亜鉛、酸化セレンなどのような揮発性成分を含有する場合に非常に有利である。というのも、この場合、温度とともに指数関数的に一般に上昇する燃焼ガスの排出が制限されるためである。それにより、燃焼ガスのスクラッピングが容易になる。

【0006】

さらに、反応器の温度がより低いことは、炉の耐熱材料の隙間に侵入するガラスがより少なくなるという利点がある。なぜなら、侵入した溶融物が低温のため耐熱材料中ですぐ固まり、炉の内側により近いレベルで隙間をブロックするからである。

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の別の利点は、ガラス、特にフリットが、耐熱材料に関して非常に侵食性であるため、低い温度レベルによって炉の寿命が延びるということにある。したがって、通常のガラス製造物、即ち、耐熱材料が熔融ガラスと接触し、絶縁体が耐熱材料の後ろに配置されたガラス製造物の使用が可能である。さらに、熔融されたガラス熔融物と接触し、冷却金属プレートをその後ろに配置した耐熱材料を含むアセンブリを使用することにある解決法を炉全体に関して又はその一部に関してのみ選択することも可能であり、この解決法は、消費量よりも寿命を優先する場合に推奨され、さらにこの解決法によって、その高い流動性のために組成物が炉から流れ出るいかなる危険も排除される。冷却は、プレートの外側部分に水を流すか、又はこのプレートに溶接されたコイル状の連続水循環配管によって達成することができる。

10

【0008】

本発明による方法は、少なくとも2つのタンク、好ましくは3つのタンクを直列に含む炉においてシリカを含む組成物を連続的に熔融することを伴い、このタンクのそれぞれは、熔融物中に浸漬された少なくとも1つのバーナーを有し、第1タンクは一般に最初よりも高い温度に加熱される。シリカとシリカ用融剤が第1タンクに導入される。一般的に言えば、フリット中のシリカのほとんど、即ち、フリット中のシリカの少なくとも80wt%、好ましくは少なくとも90wt%、好ましくはそのすべてが第1タンクに導入され、該タンクは、炉の他の1つ又は複数のタンクよりも一般に高温である。一般的に、シリカ用融剤の少なくとも80wt%、好ましくは少なくとも90wt%、さらにはそのすべてが第1タンクに導入される。

20

【0009】

浸漬されたバーナーの作用は2つの面があり、即ち、バッチ材料を加熱すること及び組成物を均質化することである。バーナーが作り出す活発な混合のため、壁に対する熔融物の摩擦及び飛散によって、熔融物の高さより低い部分だけでなく、それよりも高い部分、特に天井においても、その相当な飛散のために壁の摩耗が通常生じる。しかしながら、本発明は、必要とされる温度がより低いために、この現象の低減を有意に助長し、特に第1タンクだけが、實際上、ほとんどのシリカを熔融するため高温である場合には、以降の他の1つ又は複数のタンクはより適度な温度に加熱される。このより適度な温度のために、熔融物はより粘性であり、熔融物の飛散及び移動がより小さくなり、その結果、壁の摩耗がより少なくなる。加えて、より粘度の高い熔融物は、壁の隙間や欠陥に侵入する傾向が低いので、製造すべき組成物を変更しなければならない場合も炉のパーズがより容易になる(遷移時間がより短くなる)。一般的に言えば、第1タンクは炉の最も高い温度に加熱され、他の1つ又は複数のタンクは同じ温度か又はそれよりも低い温度である。一般に、第1タンクの後の1つ又は複数のタンクは第1タンクよりも低い温度であり、この差は、一般には少なくとも80、場合により、例えば、最大200である。

30

【0010】

第1タンクは、一般的には1000~1350、より一般的には1230~1350の温度に加熱され、炉は、1150よりも低い温度に加熱される少なくとも1つの他のタンクを含む。それゆえ、炉は、その間に少なくとも80の温度差を有する少なくとも2つのタンクを含み、第1タンクはほとんどのシリカを受け入れ、最も高温である。本発明によれば、1つだけのタンクを最も高い温度に加熱して、別のタンクをより低い温度に加熱することにより、バッチ材料を非常に低いか又はゼロでさえある最終的な石ぶつ含有量で以って効果的に熔融することができる。シリカ粒子は、主として第1タンクで熔融される。第1タンクにおいて完全に熔融しなかった粒子は、以降の少なくとも1つの他のタンクにおいて熔融される。全体として、本発明により、特に、石ぶつのないことをなお確実にしながら、高い生産性で以って、少なくとも1つのタンクが第1タンクの温度よりも低い温度で操作される場合には、必要とされる温度がより低いこと及び/又はその高い生成速度のために使用すべき高価な建築材料の量を低減することができる。

40

【0011】

第1タンクは、バッチ材料を導入するための手段を備えている。一般には、最終組成物

50

の製造に必要とされるシリカと、シリカ用融剤のほとんどがこの第1タンクに導入される。この融剤は一般には Na_2CO_3 であり、それはガラス化の際に Na_2O に転化される。 B_2O_3 などの希釈剤をこの第1タンクに導入することもできる。この第1タンクはまた、エネルギーコストを下げるために、例えば、プラスチック、石炭、使用済みオイル、タイヤ屑などの可燃性の廃物を供給することもできる。原料は、粉碎又は超微粉碎されて細かい粒子サイズを有することができる。しかしながら、バッチ材料（低石ぶつ含有量）の溶融におけるその有効性のために、炉は、比較的粗い粒子サイズを有する天然原料を供給することもできる。浸漬されたバーナーによって生じる強い攪拌のため、各タンクへの導入前に原料を混合することは必ずしも必要ではない。この利点は、例えば、燃焼排ガスによって他の原料とは別にシリカを予備加熱するのに使用でき、それによりエネルギーコストが低減される。

10

【0012】

すべてのバッチ材料を第1タンクに導入することが可能である。しかしながら、シリカ以外のバッチ材料、シリカ用融剤、及び希釈剤は、第1タンクの下流に置いた少なくとも1つのタンク、好ましくは第1タンクのすぐ後に置いたタンク、即ち、第2タンクに導入することが好ましい。シリカ以外のバッチ材料、シリカ用融剤、及び希釈剤を第1タンクの下流のタンクに添加することでこれら材料の飛散現象が低減される。なぜなら、第1タンクは炉の中で最も高温であり、これらの材料を別のタンクに導入することで、供給タンクの温度がより低いため、これらの材料の飛散が低減されるからである。

【0013】

好ましくは、希釈剤も同様に、第1タンクの下流に置いた少なくとも1つのタンク、好ましくは第1タンクのすぐ後に置いたタンク、即ち、第2タンクに添加される。このことは、第1タンクが他の1つ又は複数のタンクよりも高温である場合により特に推奨される。なぜなら、希釈剤が第1タンクに添加されると、高温のため既にかなり低いガラスの粘度がさらに低くなるからである。このことは、結果として溶融ガラスの運動が増すことにつながり、第1タンクの壁が摩耗するという問題をさらに悪化させる。希釈剤を第1タンクに導入しないことにより、より高い粘度を第1タンクにおいて維持することができる。さらには、希釈剤が第1タンクよりも低い温度で少なくとも1つの他のタンクに導入される場合には、希釈剤は、より低い温度のために、ガラスの粘度がより高い地点で導入されるので、その添加によって生じる粘度の低下はより容易に許容することができる。

20

30

【発明を実施するための最良の形態】**【0014】**

本発明はまた、少なくとも2つのタンクを直列に含む炉において溶融することによりシリカを含む組成物を連続的に調製する方法であって、該タンクのそれぞれが溶融物中に浸漬された少なくとも1つのバーナーを含み、シリカとシリカ用融剤が第1タンクに導入され、該シリカの少なくとも90%と、該シリカ用融剤の少なくとも90%が該第1タンクに導入され、該炉が希釈剤を供給され、該希釈剤の少なくとも90%が該炉の第2タンクに導入される方法に関する。

【0015】

シリカ以外のバッチ材料、シリカ用融剤、及び希釈剤は、一般には、クロム、コバルト、銅、ニッケル、セレン、ジルコニウム、チタン、マンガン、プラセオジウム、鉄及び亜鉛などの金属のうち少なくとも1つの酸化物である。これらの酸化物は、着色剤又は乳白剤として一般に作用する。

40

【0016】

最終組成物は、10~70wt%の SiO_2 、例えば、40~70wt%の SiO_2 を一般に含む。

【0017】

最終組成物は、0.3~30wt%の Na_2O 、例えば、20~30wt%の Na_2O を一般に含む。

【0018】

50

最終組成物は、5～30wt%のBa₂O₃、例えば、5～15wt%のBa₂O₃を一般に含む。

【0019】

最終組成物は一般に、Si、Na及びB以外の元素の少なくとも1つの酸化物を0.3～35wt%（例えば、3～20wt%）含み、その元素は一般に、以下の金属、即ち、クロム、コバルト、銅、ニッケル、セレン、ジルコニウム、チタン、マンガン、プラセオジウム、鉄及び亜鉛の少なくとも1つである。

【0020】

特に、ガラスカラーフリットの製造の場合には、最終組成物は、SiO₂を40～70wt%、Na₂Oを20～30wt%、B₂O₃を5～15wt%、並びにSi、Na及びB以外の金属の少なくとも1つの酸化物を3～20wt%含むことができ、その金属は一般に、以下の金属、即ち、クロム、コバルト、銅、ニッケル、セレン、ジルコニウム、チタン、マンガン、プラセオジウム、鉄及び亜鉛の少なくとも1つである。

10

【0021】

最終組成物は、1つ及び同じ金属の酸化物を複数の異なる酸化状態で含有することができる。これは、特にCr₂O₃/CrO₃混合物又はCuO/Cu₂O混合物を含有するフリットの場合である。同じ組成物中で異なる酸化状態を有する酸化物の質量比を調整することによって、最終的なフリットの着色に影響を与えることができる。本発明では、浸漬されたバーナー、より詳しくは本発明による炉の最終タンクに浸漬されたバーナーの炎の酸化特性を変化させることでこのような調整を可能としている。炎の酸化特性は、火炎用燃料の割合に対する酸化剤（空気又は酸素）の割合を調整することにより変化される。

20

【0022】

本発明による炉は、少なくとも2つのタンク、好ましくは3つのタンクを含む。炉が2つのタンクを含む場合、特にそれがガラスフリットを製造する場合には、第1タンクは1230～1350の温度に加熱され、第2タンクは900～1150の温度に加熱される。適切な場合には、いくつかの酸化物（例えば、Cu又はCrの酸化物）の酸化状態は、第2タンクで調整される。炉が3つのタンクを含む場合、特にそれがガラスフリットを製造する場合には、第1タンクは1230～1350、第2タンクは1000～1150、第3タンクは900～1000の温度に加熱することができる。適切な場合には、いくつかの酸化物（例えば、Cu又はCrの酸化物）の酸化状態は、この第3タンクで調整される。3つのタンクの炉の場合、一般には、第3タンクに材料は導入されない。

30

【0023】

したがって、一般に、本発明による炉は、少なくとも2つのタンクを直列に含み、さらには3つのタンクを直列に含み、2つのタンクはそれぞれ別の充填手段を含み、第1タンクは少なくともシリカとシリカ用融剤を充填され、第2タンクは他の材料、例えば、希釈剤及び/又は少なくとも1つの金属酸化物を充填される。

【0024】

本発明の1つの変形態様によれば、炉は少なくとも3つのタンクを直列に含み、第2タンクは1000～1150の温度に加熱され、第3タンクは900～1000の温度に加熱され、少なくとも1つの金属酸化物は炉の第2タンクに導入され、該酸化物は複数の酸化状態を有し、該第3タンクの1つ又は複数の浸漬バーナーは、酸化物の酸化状態を該第2タンクから該第3タンクへ進んだ後に高めるよう十分な酸化炎を有する。

40

【0025】

炉の種々のタンクは、例えば、それぞれ100～500リットルの作業容積（即ち、收容されるガラスの容積に等しい容積）を有することができる。特に3つのタンクの炉の場合には、第1タンクは250～350リットルの作業容積、第2タンクは150～250リットルの作業容積、第3タンクは100～200リットルの作業容積を有することができる。それぞれのタンクには、ガラスで占められた作業容積の上に、大きな自由容積、例えば、タンクの作業容積の0.3～1倍の自由容積が設けられることを推奨する。

【0026】

50

ガラスは重力によって第1タンクから最終タンクに流れる。直列の種々のタンクは、スロート又はスパウトによって接続される。

【0027】

タンクは、正方形、長方形、多角形、さらには円形断面の任意の好適な形状を有することができる。円筒形状（円形断面、円筒形の軸が垂直である）は、ガラスがより効果的に均質化されるという利点があるので好ましい（無駄な、ほとんど攪拌されない容積がより少ない）。さらにこの円筒形状には、壁のライニングを構成するのに形作られるのではない耐熱材料を使用できる、例えば、液圧バインダーによって耐火コンクリートを使用できるという利点がある。

【0028】

タンクは、その外面上を流れる水によって冷却することができるか、又は前記のプレートに溶接されたコイル状の連続水循環配管によって冷却することができる。

【0029】

本発明による炉を出た後、熔融物は、仕上げ（fining）を改善するために通常の放射加熱されたフィーダーに運ぶことができるか又は仕上げ領域に運ぶことができる。このような領域では、ガラスは、例えば、3mm～1cmの浅い深さで広げられ、効果的に脱ガスされるよう加熱される。この仕上げ工程は、一般に1050～1200で実施される。次いで、ガラスは、成形所、例えば、圧延所（フリットの製造の場合）に運ばれる。本質的に公知の圧延操作が、通常、800～950で実施され、正方形のフリットが形成される。

【0030】

したがって、本発明はまた、フィーダー又は仕上げ領域が後に続く本発明による炉を含む、ガラス組成物を調製するためのプラントに関する。

【0031】

材料はフィードスクリーを用いて導入することができる。

【0032】

本発明により、特には以下のカラーフリット組成物を製造することができる。

1. 緑黄色を与えるのに用いられる「クロム」フリット

Na_2O 25%

B_2O_3 10%

酸化クロム（ Cr_2O_3 / CrO_3 混合物） 2.9%

SiO_2 62.1%

2. 青色を与えるのに用いられる「コバルト」フリット

Na_2O 25%

B_2O_3 10%

CoO 5%

SiO_2 60%

3. 青色を与えるのに用いられる「銅」（ CuO / Cu_2O 混合物）フリット

Na_2O 25%

B_2O_3 10%

酸化銅（ CuO / Cu_2O 混合物） 14.7%

CoO 0.3%

SiO_2 50%

【0033】

「ニッケル」又は「セレン」フリットと通常呼ばれるフリットもまた、本発明によって製造することができる。

【0034】

さらに本発明によって、例えば、以下の組成を有するタイル用フリットを製造することができる。

Na_2O 1%

B_2O_3 9 %
 Al_2O_3 8 %
 CaO 6 %
 MgO 3 %
 K_2O 6 %
 ZrO_2 8 %
 ZnO 9 %
 SiO_2 50 %

【0035】

さらに本発明によって、例えば、以下のような亜鉛ガラスフリットを得ることができる

10

ZnO 18 - 30 %
 SiO_2 16 - 50 %
 B_2O_3 10 - 25 %
 Al_2O_3 1 - 4 %
 F 0 - 5 %

アルカリ金属酸化物

(通常、 Na_2O 及び/又は K_2O) 6 - 15 %

TiO_2 0 - 8 %

この組成物は、ヨーロッパ特許第1067100号明細書に記載されているように、自動車用グレージングのための黒色エナメル組成に使用される場合がある。この亜鉛フリットはまた、亜鉛とマンガンを含むエナメルを製造するため、酸化マンガンの多いガラスに添加することができる。このようなエナメルは、自動車用グレージングの周囲表面として特に有用である。しかしながら、さらに本発明により、本発明に従った炉においてエナメルを直接製造することができる。

20

【0036】

さらに本発明によって、例えば、以下のようなガラスフリットを製造することができる

Bi_2O_3 50 - 70 %
 SiO_2 15 - 30 %
 B_2O_3 1 - 13 %
 Na_2O 0.5 - 7 %
 Al_2O_3 0.5 - 7 %

30

この組成物は、ヨーロッパ特許第0883579号明細書に記載されているように、自動車用グレージングのための黒色エナメル組成に使用される場合がある。そうして、このフリットは、マンガンのエナメルを製造するため、(酸化物又は炭酸塩タイプの)マンガン誘導体に添加することができる。このようなエナメルは、自動車用グレージングの周囲表面として特に有用である。しかしながら、本発明はまた、本発明に従った炉によるマンガンエナメルの直接的な製造を可能とする。

【0037】

40

本発明により、エナメル、例えば、以下の組成、即ち、 B_2O_3 を7.7%、 Bi_2O_3 を45.5%、 SiO_2 を12.2%、 Na_2O を1.8%、 Al_2O_3 を2.8%及び MnO_2 を30%有するエナメルの直接的な製造が可能となる。

【0038】

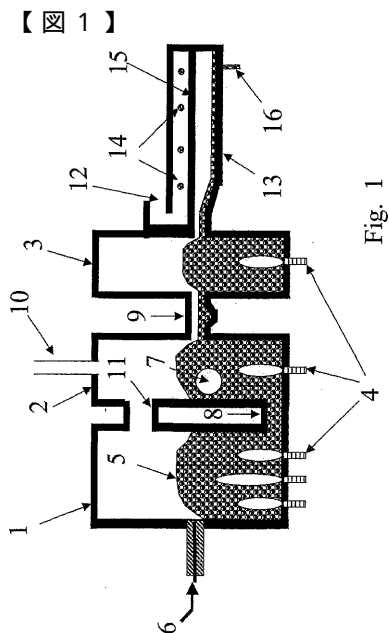
図1は、本発明による3つのタンク(1、2、3)から成る炉を示している。これらのタンクは浸漬バーナー4を備え、そこからのガスによりガラスの塊を泡立たせる。ガラスの高さは5により示される。シリカとシリカ用融剤が6において第1タンクに導入される。希釈剤と着色用酸化物が7において第2タンクに導入される。ガラスが第1タンクからスロート8を介して第2タンクに流れ、第2タンクからスパウト9を介して第3タンクに流れる。第2タンクは燃焼ガスを除去するための煙道10を備えている。ガラスは第3タ

50

ンクを出て、領域 13 において仕上げ工程を受ける。この領域は、耐火性ストーン 15 を通してバーナー 14 により間接的に加熱される。このような配置はまた、減量の低減に寄与する。バーナー 14 からの燃焼ガスは開口 12 を介して排出される。そうして最終的なフリット組成物は、圧延所（図示せず）に運ぶため 16 で取り出される。

【 0 0 3 9 】

この炉の構成において、クロムガラスフリットの製造の範囲内で、第 1 タンクは 1 2 5 0 、第 2 タンクは 1 1 0 0 、第 3 タンクは 1 0 0 0 に加熱することができる。第 3 タンクは、とりわけ、第 3 タンクの炎の酸化特性を変化させることにより酸化クロムの酸化状態を調整するのに利用できる。



フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ジャック, レミ

フランス国, エフ - 6 0 1 9 0 エストリー サン - デニス, アブニュ ドゥ フランドル, 3 9

(72)発明者 ジャンボワヌ, ピエール

フランス国, エフ - 7 8 3 0 0 ポワッシー, リュ ドゥ シャムボージー, 2 3

(72)発明者 パルミエリ, ピアジオ

フランス国, エフ - 6 0 2 0 0 コンピーニュ, パティマン ベ, レシダンス ル ピュイ デュ
ロイ, シャルル ファロー, 5

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 米国特許第 0 4 8 7 7 4 4 9 (U S , A)

米国特許第 0 3 1 7 0 7 8 1 (U S , A)

特開昭 6 3 - 2 8 5 1 3 6 (J P , A)

特開昭 5 8 - 1 9 9 7 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C03B 1/00- 5/44

C03B 8/00- 8/04

C03B 19/12-20/00