(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3941153号
(P3941153)
(45)発行日　平成19年7月4日(2007.7.4)　(24)登録日　平成19年4月13日(2007.4.13)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| C03C 8/14 | (2006.01) | C03C | 8/14 | |
| B60J 1/00 | (2006.01) | B60J | 1/00 | M |
| C03C 17/04 | (2006.01) | C03C | 17/04 | A |

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平9-94131
(22)出願日　平成9年4月11日(1997.4.11)
(65)公開番号　特開平10-87340
(43)公開日　平成10年4月7日(1998.4.7)
審査請求日　平成15年4月28日(2003.4.28)
(31)優先権主張番号　特願平8-91114
(32)優先日　平成8年4月12日(1996.4.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　原田　和男
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　臼井　寛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　真鍋　恒夫
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　山崎　直也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セラミックカラー組成物およびガラス板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

無機成分が着色耐熱性顔料粉末５～４０重量%、亜鉛含有ガラスの粉末６０～９５重量%、耐火物フィラー粉末０～１０重量%とからなり、前記ガラスは重量%表示で本質的に、

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | ３０～６０、 |
| ZnO | ８～６０、 |
| $B_2O_3$ | ０～　５、 |
| $Li_2O$ | ０～２０、 |
| $Na_2O$ | ０～２０、 |
| $K_2O$ | ０～２０、 |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | ０．１～２０、 |
| MgO+CaO+SrO+BaO | ０～２０、 |
| $Bi_2O_3$ | １～４０、 |
| $TiO_2$ | ０～１０、 |
| F | ０～　５、 |

からなり、$Li_2O$、$Na_2O$および$K_2O$のうち少なくとも$Li_2O$を含む２種以上を含み、鉛およびカドミウムのいずれも含まないセラミックカラー組成物。

【請求項２】

前記ガラスが$Li_2O$を０．１～１０重量%含有する請求項１記載のセラミックカラー

組成物。
【請求項３】
前記ガラスの粉末が、５００～７００℃に１０分間保持する熱処理により結晶を析出するものである請求項１または２記載のセラミックカラー組成物。
【請求項４】
前記熱処理により析出する結晶がリチウム亜鉛シリケートである請求項３記載のセラミックカラー組成物。
【請求項５】
請求項１、２、３または４記載のセラミックカラー組成物が焼き付けられているガラス板。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、鉛、カドミウムを含まず、亜鉛を含有するセラミックカラー組成物に関し、特に耐酸性に優れたセラミックカラー組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
セラミックカラー組成物の代表的な用途例としては自動車用窓ガラス向けがある。これは、自動車の窓ガラス周辺または中央部にペースト化したセラミックカラー組成物を、スクリーン印刷し、乾燥した後、曲げ加工のためのガラス板加熱工程にて焼き付けるもので、自動車用セラミックカラーペーストとして普及している。
【０００３】
このセラミックカラーペーストはガラス周辺部に焼き付けることにより、着色不透明層を形成し、ウレタンシーラントの紫外線による劣化を防止することまたは電熱線の端子等が車外から透視できないようにすることの目的で用いられている。
【０００４】
かかるセラミックカラーペーストを構成する組成物としては、低融点ガラスの粉末に種々の耐熱性着色顔料を混ぜたものが知られている。かかる低融点ガラスとしてはこれまで一般に鉛、カドミウム等を含有するものが用いられ、公知である（特開平１－１６０８４５など）。
【０００５】
一方、鉛およびカドミウムを含有せず、亜鉛をフラックス剤として含有するガラスの粉末も公知である（特開昭５６－５３４８、特開昭５６－５３４９、特開昭６０－１８６４３８、特開平２－１０２１４７、特開平５－３３９０２９、米国特許明細書第４９７０１７８号、米国特許明細書第５２５２５２１号）。
【０００６】
しかしこれらのガラス粉末を用いたセラミックカラー組成物は充分な耐酸性を有していない。したがって、ペースト化してガラス板に焼き付けられたセラミックカラー組成物は酸により浸食されやすく、たとえば酸性の雨水の影響によりこのセラミックカラー膜の色調が変化したり、膜はがれ等の発生が懸念されるため、工業的実用化が困難であった。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、従来技術の有していた上記課題を解消し、鉛、カドミウムを含まず、耐酸性に優れたセラミックカラー組成物の提供およびガラス板の提供を目的とする。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明は、無機成分が着色耐熱性顔料粉末５～４０重量％、亜鉛含有ガラスの粉末６０～９５重量％、耐火物フィラー粉末０～１０重量％とからなり、前記ガラスは重量％表示で本質的に、
$SiO_2$ ３０～６０、

| | |
|---|---|
| ＺｎＯ | ８～６０、 |
| $B_2O_3$ | ０～　５、 |
| $Li_2O$ | ０～２０、 |
| $Na_2O$ | ０～２０、 |
| $K_2O$ | ０～２０、 |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | ０．１～２０、 |
| ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ | ０～２０、 |
| $Bi_2O_3$ | ０～４０、 |
| $TiO_2$ | ０～１０、 |
| Ｆ | ０～　５、 |

からなるセラミックカラー組成物である。

また、本発明のセラミックカラー組成物の好ましい態様においては、前記ガラスは重量％表示で本質的に、

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | ３０～６０、 |
| ＺｎＯ | ８～６０、 |
| $B_2O_3$ | ０～　５、 |
| $Li_2O$ | ０～２０、 |
| $Na_2O$ | ０～２０、 |
| $K_2O$ | ０～２０、 |
| $Li_2O+Na_2O+K_2O$ | ０．１～２０、 |
| ＭｇＯ＋ＣａＯ＋ＳｒＯ＋ＢａＯ | ０～２０、 |
| $Bi_2O_3$ | １～４０、 |
| $TiO_2$ | ０～１０、 |
| Ｆ | ０～　５、 |

からなる。

また、前記セラミックカラー組成物が焼き付けられているガラス板である。

【０００９】

【発明の実施の形態】

かかるガラスの組成限定理由は次のとおりである。

$SiO_2$ は、ガラスのネットワークフォーマーであり、また耐薬品性、耐熱性を向上するためにも必須である。その含有量が３０重量％（以下、単に％という）未満ではガラス化できないおそれがある。この観点では、３２％以上が好ましい。一方、６０％超ではガラス軟化点が高くなりすぎ、たとえばセラミックカラー組成物の汎用用途である自動車用ガラスの曲げ加工温度で焼き付けることが難しくなる。この観点では、$SiO_2$ の含有量は好ましくは５０％以下である。

【００１０】

ＺｎＯはフラックス剤として作用し、ガラスの熔融性を向上するためにも必須である。その含有量が８％未満では高温時のガラスの流動性が低下し、ガラス板を曲げ加工する温度でガラス板に焼き付けることが難しくなるおそれがある。この観点では、好ましくは９％以上である。一方、６０％超ではガラス化しにくくなる傾向がある。この観点では、ＺｎＯの含有量は好ましくは４５％以下である。

【００１１】

$B_2O_3$ は必須ではないが、フラックス剤として作用し、ガラスの熔融性を向上させるために含有することができる。しかし、５％超では耐酸性を著しく低下させる。また、$B_2O_3$ の添加は焼成時の結晶化の速度をゆるやかにして、緻密なセラミックカラー層を得るために効果的である。このためには、０．１％、特に０．５％以上 $B_2O_3$ を含有することが好ましい。

【００１２】

$Na_2O$、$K_2O$、$Li_2O$（以下、$R_2O$）はフラックス剤として用いる。本発明のガラスでは、合量で０．１％以上含有する。効果を確実にするためには、合量で５％以上含

有することが好ましい。一方、合量で２０％超では、耐酸性が低下するおそれがある。この観点では、１５％以下であることが好ましい。また、$R_2O$の含有量はそれぞれ２０％以下とする。それぞれ、好ましくは０．１～１５％、特に好ましくは０．１～１０％である。

【００１３】

本発明におけるガラスにおいて、特に$Li_2O$の添加は結晶化挙動ひいては耐酸性に大きく影響する。つまり、$Li_2O$は本ガラス組成域で、熱処理によるリチウム亜鉛シリケート結晶の析出を促す効果があり、またこの結晶を析出させることがセラミックカラー組成物の耐酸性向上につながる。また、$Li_2O$の添加量により結晶の析出温度および析出量が制御できる。

【００１４】

かかる観点から、$R_2O$については、このうち少なくとも$Li_2O$を含む２種以上を含むことが好ましく、これらの割合は求められる耐酸性、熱膨張係数、焼結温度に応じて適宜決めうる。$Li_2O$は上記範囲内で特に好ましくは０．３～５％である。

【００１５】

また、必須ではないが、焼結性、耐酸性、熱膨張係数を調整するために、アルカリ土類酸化物ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ（以下ＲＯ）の成分を添加できる。特に、セラミックカラー組成物とそれを焼き付ける基体との熱膨張係数との差が小さいと、これらの複合体の強度が高くなる。したがって、基体の種類によってＲＯの種類や量を適宜選択する。たとえば、基体がソーダライムシリカガラスの場合はＭｇＯの添加が効果的である。これらは合量で２０％以下とする。これを超えると、軟化点および熱膨張係数が高くなりすぎ、組成物の焼結性および組成物と基体からなる複合体の強度低下を招くおそれがある。好ましくは、合量で１０％以下である。

【００１６】

$Bi_2O_3$は必須ではないが、フラックス剤として作用し、ガラスの熔融性を向上させるために含有することができる。この観点で、$Bi_2O_3$は１％以上、特に５％以上含有することが好ましい。また、得られるガラス粉末の高温時の流動性を向上するため、セラミックカラーペーストと基体との密着性を向上する効果もある。コスト低減と耐酸性向上の観点から含有量は４０％以下とする。好ましくは３０％以下である。なお、前記本発明のセラミックカラー組成物の好ましい態様においては、$Bi_2O_3$は１％以上である。

【００１７】

$TiO_2$は必須ではないが、ガラス粉末の結晶化時の核形成剤となり、結晶性を制御できるため含有することができる。ただし、焼結性、耐酸性を損なわないために含有量は１０％以下、好ましくは５％以下とする。

【００１８】

さらに、必須ではないが、Ｆを添加できる。Ｆは軟化点を下げ、高温時の流動性を高めるため、焼結性を向上させる効果がある。耐酸性を損なわないため、含有量は５％以下とする。

【００１９】

上記成分の他に$Al_2O_3$、$La_2O_3$、$ZrO_2$、$SnO_2$、$P_2O_5$等の成分を焼結温度、熱膨張係数等の調整に、ガラスの均質性を損なわない範囲で１０％以下、好ましくは５％以下適宜含有させうる。

【００２０】

次に、本発明のセラミックカラー組成物の構成について説明する。

ガラス粉末の含有量が、６０重量％未満ではガラス板を曲げ加工する温度でガラス板に焼き付けることが難しくなり、９５重量％超では着色耐熱性顔料粉末の含有量が相対的に少なくなり所望の濃さが得られない。

【００２１】

一方で、着色耐熱性顔料粉末の含有量は５重量％未満では所望の濃さが得られず、４０重量％超では相対的にガラスの量が少なくなりすぎ、ガラス板を曲げ加工する温度でガラス

板に焼き付けることが難しくなる。望ましくは１０～３８重量％である。かかる着色耐熱性顔料としては鉄マンガンの酸化物を主体とするもの、銅クロムの酸化物を主体とするもの、コバルトクロムの酸化物を主体とするものが例示される。

【００２２】

また、耐火物フィラー粉末は必須ではないが、この耐火物フィラー粉末を１０重量％以下含有することにより熱膨張係数の制御、流動性の制御ができる。耐火物フィラー粉末の含有量が１０重量％超ではガラス分が少なくなりすぎ、ガラス板を曲げ加工する温度でガラス板に焼き付けることが難しくなるおそれがある。かかる耐火物フィラーとしては、α－アルミナ、α－石英、ジルコン、コーディエライト、ホルステライトまたはチタン酸ビスマスが例示される。

【００２３】

車両用窓ガラスとして本発明のセラミックカラー組成物を用いる場合のガラス粉末は、５００～７００℃の温度域で結晶を析出する結晶性ガラスであることが好ましい。曲げ加工時に、結晶が析出すると、見かけ上粘度が高くなりプレス型へのセラミックカラー組成物の付着を防止できるためである。ここでいう結晶性ガラスとは、室温ではガラス状態にあり、５００～７００℃に１０分間保持する熱処理により結晶を析出するものをいう。

【００２４】

この観点では、前述のように、本発明におけるガラス粉末の成分として、$Li_2O$を含有するようにして、焼成時にリチウム亜鉛シリケートの結晶が析出させることが好ましい。

【００２５】

特に、車両用窓ガラスとしては、通常の窓等に使用されるガラス板、すなわち、$SiO_2$：６８～７４重量％、$Al_2O_3$：０．５～２重量％、ＣａＯ：７～１２重量％、ＭｇＯ：２～５重量％、$Na_2O$：９～１５重量％の組成を有するソーダライムシリカガラス板に焼き付けられるのに適したものになるように、焼結温度、結晶化温度、熱膨張係数などを調整することが好ましい。

【００２６】

すなわち、本発明で用いるガラスのガラス転移点は５５０℃以下であることが好ましい。また、４００℃以上であれば、ガラス板の曲げ加工温度域で焼成でき、より好ましい。

【００２７】

さらに、５０～３５０℃の平均熱膨張係数は$６５\times１０^{-7}$～$１００\times１０^{-7}$／℃、特に$７０\times１０^{-7}$～$９５\times１０^{-7}$／℃であることが好ましい。

【００２８】

また、ガラス粉末の結晶化温度を車両用の窓ガラスであるソーダライムシリカガラス板の曲げ加工する温度域にあたるように調整すれば、ガラス板を加熱曲げ加工する際にガラス粉末の一部が結晶化し、見かけ上粘度が高くなりプレス型へのセラミックカラー組成物の付着を防止できる。

【００２９】

前記の各材料の重量平均粒径は、０．１～１０μｍの範囲が好ましい。重量平均粒径が０．１μｍ未満では実質的に生産性が悪く、高価となる。一方、１０μｍ超ではペーストのスクリーン印刷性が悪くなる。より望ましくは１～６μｍである。

【００３０】

本発明のセラミックカラー組成物を使用する場合は以下のようにする。まず、かかるセラミックカラー組成物に有機ビヒクルを含有させペースト化する。有機ビヒクルとしては通常使用されるエチルセルロース、アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂またはブチラール等の高分子をα－テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート、フタル酸エステル等の溶媒に溶解したものが使用される。

【００３１】

次いで、ペースト化したセラミックカラー組成物を被膜形成すべき基体（通常はソーダライムシリカガラス等のガラス板）面の所望の部位にスクリーン印刷等の塗布手段により塗布する。塗布する部位は、たとえば、自動車用ガラス板であれば、フロントガラス、サイ

ドガラス、リアガラスの周縁部である。

【００３２】

次いで、必要に応じて、このセラミックカラー層の少なくとも一部を覆って銀ペーストの層を形成する。かかるセラミックカラー組成物を塗布した基体は、乾燥され、次いで加熱炉に搬入され加熱される。この加熱温度は５００～６２０℃であり、この温度でセラミックカラー組成物および銀ペーストを塗布した場合は銀ペーストが基体に融着する。

【００３３】

次いで、基体をさらに６００～７００℃の温度に保持することにより、好ましくは融着したセラミックカラー組成物のガラスが結晶化し、セラミックカラー組成物が基体に焼き付けられる。

【００３４】

自動車用の窓ガラス用途の場合は、次いで、基体たるガラス板は常法により炉内に設けられたプレス装置または真空吸着成形装置等の成形装置により曲げ加工される。この際、プレス装置、真空吸着成形装置等の型は、通常ガラス繊維の布で覆われたステンレス鋼が使用され、ガラス板はこの布を介して圧接される。

【００３５】

【実施例】

表１、表２のガラス組成欄に示すガラス組成（単位：重量％）となるように原料を調合・混合し、１３００～１４００℃の温度にて熔融してガラス化し、結晶性ガラスを得た。次いでこの結晶性ガラスを、ボールミルで粉砕し重量平均粒径約２．５μｍのガラス粉末とした。

【００３６】

このガラスの特性を表１、表２のガラス転移点（単位：℃）、熱膨張係数（単位：×１０$^{-7}$／℃）、および酸中での重量減少（単位：％）の欄に示す。なお、ここで熱膨張係数とはガラス粉末焼成後の５０～３５０℃の平均熱膨張係数を示しており、酸中での重量減少とは、ガラス粉末を直径５ｍｍ、高さ３０ｍｍの円柱形に成形して６５０℃、１０分間で焼成することにより焼結し、これを１規定硫酸に２４時間浸漬して、浸漬後の重量減少を示している。好ましい重量減少は１０％以下、特に好ましくは５％以下である。

【００３７】

次にこのガラス粉末、黒色耐熱性顔料粉末（日本フェロー社製、３０２Ａ）およびフィラー（本実施例の場合はジルコン）を表１、表２のペースト組成欄に示す重量比率で混合した。

【００３８】

次いで、この混合粉末８０重量部に対し、１０重量％のエチルセルロースを溶解したα－テルピネオール溶液を２０重量部の割合で加えて混練し、３本ロールミルにより均質分散を行い、所望のペースト粘度に調整し、ペースト状のセラミックカラー組成物を得た。なお、例１３、１４は本発明の範囲外のものである。

【００３９】

こうして得られたペースト状のセラミックカラー組成物を、ソーダライムシリカガラス板（厚さ３．５ｍｍ、１０ｃｍ角）の全面にスクリーン印刷した後、乾燥し、それを６５０℃で焼成した。焼成後のセラミックカラー膜をＸ線回折で分析したところ、すべての例について、リチウム亜鉛シリケートの結晶が生成していた。

【００４０】

さらに、これらのセラミックカラー膜付きガラス板を０．１規定硫酸に浸漬し、４０℃で２４時間保持した後取り出し、セラミックカラー膜の表面性状を肉眼で観察して耐酸性を評価した。評価基準として、○印は試験前後でセラミックカラー膜表面の色調に変化が観察されなかった場合、×印は試験前後でセラミックカラー膜表面の色調変化が激しくガラス板からのはがれも観察される場合、をそれぞれ示す。

【００４１】

表１、表２より明らかなように、本発明によるセラミックカラー組成物は耐酸性に優れ

る。なお、例６、例１２は参考例である。

【００４２】

【表１】

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ガラス組成 | | | | | | | | |
| $SiO_2$ | 34.3 | 38.3 | 33.9 | 33.7 | 33.9 | 41.9 | 34.6 | 33.5 |
| ZnO | 33.8 | 37.7 | 33.4 | 33.2 | 29.3 | 41.3 | 29.8 | 33.0 |
| $B_2O_3$ | − | 2.0 | − | − | − | − | − | − |
| $Li_2O$ | 2.5 | 2.8 | 1.2 | 0.6 | 2.5 | 0.8 | 1.3 | 1.2 |
| $Na_2O$ | 5.2 | 5.7 | 7.6 | 8.8 | 5.1 | 11.0 | 7.8 | 7.5 |
| $Bi_2O_3$ | 24.2 | 13.5 | 23.9 | 23.7 | 23.9 | − | 24.4 | 23.6 |
| MgO | − | − | − | − | − | − | 2.1 | − |
| SrO | − | − | − | − | 5.3 | − | − | − |
| $TiO_2$ | − | − | − | − | − | 5.1 | − | − |
| $P_2O_5$ | − | − | − | − | − | − | − | − |
| F | − | − | − | − | − | − | − | 1.2 |
| ガラス転移点 | 470 | | 477 | 487 | 465 | | 480 | 445 |
| 熱膨張係数 | 87 | | 89 | 89 | 85 | | 88 | 86 |
| 酸中での重量減少 | 8.4 | | 3.7 | 9.0 | 4.7 | | 3.6 | 5.8 |
| ペースト組成 | | | | | | | | |
| ガラス | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 耐熱性顔料 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 耐酸性試験 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【００４３】

【表２】

| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ガラス組成 | | | | | | |
| $SiO_2$ | 32.3 | 32.3 | 33.4 | 41.0 | 36.6 | 34.7 |
| ZnO | 31.9 | 31.9 | 32.9 | 40.3 | 39.7 | 41.8 |
| $B_2O_3$ | 3.4 | 3.4 | 3.5 | 4.3 | 8.5 | 13.4 |
| $Li_2O$ | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 2.2 | 6.0 | 3.3 |
| $Na_2O$ | 7.3 | 7.3 | 7.5 | 10.8 | 9.2 | 6.8 |
| $Bi_2O_3$ | 22.8 | 22.8 | 18.9 | − | − | − |
| MgO | − | − | − | − | − | − |
| SrO | − | − | − | − | − | − |
| $TiO_2$ | − | − | − | − | − | − |
| $P_2O_5$ | − | − | 1.4 | − | − | − |
| F | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.4 | − | − |
| ガラス転移点 | 445 | | 435 | 455 | 468 | 452 |
| 熱膨張係数 | 86 | | 84 | 90 | 80 | 79 |
| 酸中での重量減少 | 1.7 | | 4.8 | 4.9 | 39 | 55 |
| ペースト組成 | | | | | | |
| ガラス | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 耐熱性顔料 | 30 | 25 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| フィラー | − | 5 | − | − | − | − |
| 耐酸性試験 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

【００４４】
【発明の効果】
本発明のセラミックカラー組成物は、ＺｎＯと$SiO_2$を含有し、ガラス成形温度で結晶化し、耐酸性にも優れるので、ガラス板のプレス曲げ加工工程でプレス型との融着を生じることがなく、鉛等の環境汚染物質を含まない、耐酸性に優れた車両用窓ガラス等の曲面ガラス板を低コストで製造できる。
【００４５】
本発明は自動車用窓ガラス用途のみならず、かかるセラミックカラー組成物を焼き付けられる物品に対しても使用できる。たとえば建築用材料等にも適用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６０－１８６４３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０４５１３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２３４５４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０９７６３３（ＪＰ，Ａ）
I.W.DONALD, Preparation, properties and chemistry of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings, Journal of Materials Science, １９９３年 6月 1日, vol.28, p.2841-2886

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