

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4014684号
(P4014684)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.		F I
CO3C	8/02	(2006.01)
CO3C	4/02	(2006.01)
	CO3C	8/02
	CO3C	4/02

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平9-29480	(73) 特許権者	501479961
(22) 出願日	平成9年2月14日(1997.2.14)		フェロ ゲゼルシャフト ミット ベシュ
(65) 公開番号	特開平9-221337		レンクテル ハフツング
(43) 公開日	平成9年8月26日(1997.8.26)		Ferro GmbH
審査請求日	平成16年2月13日(2004.2.13)		ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
(31) 優先権主張番号	19605617.9		マイン グートロイトシュトラッセ 2
(32) 優先日	平成8年2月15日(1996.2.15)		15
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		Gutleutstrasse 215,
			D-60327 Frankfurt
			am Main, Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色ガラスフリット、その製造及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次のガラス組成：

K_2O	10～17	モル％、
B_2O_3	10～25	モル％、
TiO_2	15～30	モル％、
SiO_2	30～55	モル％、
Fe_2O_3	0.05～3	(総鉄) モル％及び
S	0.1～3	(総硫黄) モル％

を含有し、かつ一連の酸化物、 PbO 、 CdO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び P_2O_5 から成る不純物を含まないか、又はそれを各々0.5重量％よりも少なく含有する黒色ガラスフリット。

【請求項2】

次のガラス組成：

K_2O	10～17	モル％、
B_2O_3	10～25	モル％、
TiO_2	15～30	モル％、
SiO_2	30～55	モル％、
Fe_2O_3	0.05～3	(総鉄) モル％、
S	0.1～3	(総硫黄) モル％及び

次の成分から選択される少なくとも1成分：

Al_2O_3 5 モル%まで、

Bi_2O_3 5 モル%まで、

を含有し、かつ一連の酸化物、 PbO 、 CdO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び P_2O_5 から成る不純物を含まないか、又はそれを各々0.5重量%よりも少なく含有する黒色ガラスフリット。

【請求項3】

Fe_2O_3 0.1～1モル%及びS 0.1～2モル%を含有する、請求項1又は2に記載のガラスフリット。

【請求項4】

K_2O 13～16 モル%、

B_2O_3 18～23 モル%、

TiO_2 17～25 モル%、

SiO_2 35～50 モル%、

Fe_2O_3 0.1～1 モル%、

S 0.1～2 モル%、

Bi_2O_3 0～3 モル%及び

3重量%よりも少ない他の金属酸化物を含有する、請求項1から3のいずれか1項に記載のガラスフリット。

【請求項5】

4分間燃焼で、650℃以下、有利に590～620℃の範囲の最低熔融温度 T_s を有する、請求項1から4までのいずれか1項に記載のガラスフリット。

【請求項6】

厚さ30 μm の焼付ガラス層に関するその透過率は2%よりも少ない、請求項1から5までのいずれか1項に記載のガラスフリット。

【請求項7】

請求項1に記載の組成を有する黒色ガラスフリットを製造するために、 K_2O 10～17モル%、 B_2O_3 10～25モル%、 TiO_2 15～30モル%、 SiO_2 30～55モル%、 Fe_2O_3 0.05～3モル%に相応するモル組成を有し、かつ一連の酸化物、 PbO 、 CdO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び P_2O_5 から成る不純物を含まないか、又はそれを、ガラスフリットに対して、各々0.5重量%よりも少なく含有する金属酸化物生成性の通常ガラス原料、及び付加的に、ガラスフリット中の残量0.1～3モル%を越えるモル量の硫黄給源から成る混合物を、還元条件下で、1000～1200℃で熔融させ、熔融物を急冷させ、かつ得られる脆性物質を粉砕することを特徴とする、請求項1に記載の組成を有する黒色ガラスフリットの製法。

【請求項8】

請求項2に記載の組成を有する黒色ガラスフリットを製造するために、 K_2O 10～17モル%、 B_2O_3 10～25モル%、 TiO_2 15～30モル%、 SiO_2 30～55モル%、 Fe_2O_3 0.05～3モル%、及び次のものから選択される少なくとも1成分： Al_2O_3 5モル%まで、 Bi_2O_3 5モル%まで、に相応するモル組成を有し、かつ一連の酸化物、 PbO 、 CdO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び P_2O_5 から成る不純物を含まないか、又はそれを、ガラスフリットに対して、各々0.5重量%よりも少なく含有する金属酸化物生成性の通常ガラス原料、及び付加的に、ガラスフリット中の残量0.1～3モル%を越えるモル量の硫黄給源から成る混合物を、還元条件下で、1000～1200℃で熔融させ、熔融物を急冷させ、かつ得られる脆性物質を粉砕することを特徴とする、請求項2に記載の組成を有する黒色ガラスフリットの製法。

【請求項9】

熔融すべき混合物は、硫黄のための給源として、元素の硫黄を含有し、かつ熔融凝集物中のガス雰囲気は還元性である、請求項7又は8に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

溶融すべき混合物は、付加的に、炭素を含有する、請求項 7 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 又は 2 に記載の黒色ガラスフリットを含有する、焼付可能な基体上のガラスエナメル。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、その組成が実際に鉛及びカドミウムを含まない、黒色ガラスフリットに関する。更なる目的は、黒色ガラスフリットの製法、及び焼付可能な基体上のガラスエナメル及び他の装飾の製造のためのその使用である。

10

【0002】**【従来の技術】**

ガラス製品、特に板ガラスの装飾のために、1 種又は数種の着色剤、例えば顔料及び 1 種又は数種のガラスフリットを含有するガラス顔料が使用される。ガラス顔料は基体上への塗布後に焼付られ、ここでガラスエナメルが生じる。板ガラス上へのガラス顔料の塗布の際には、ガラス顔料の溶融性は、曲げー及び予備伸張工程の典型的条件に適応しなければならない：典型的焼付条件は約 600～650℃の温度、及び数分間の焼付時間である。

【0003】

20

特に、自動車用ガラスの分野では、極めて低い光ー及び UVー透過率を有する黒色ガラス顔料を必要とする。そのようなガラス顔料は、黒色着色剤として、少なくとも、クロム、コバルト、ニッケル及び銅の酸化物及び混合酸化物を基礎とする色素酸化物を含有する。光透過率についての典型的な値は、約 30 μm 厚さの焼付薄膜について 0.1% よりも小さい。そのような透過率は、黒色着色剤を通例 15～30 重量% 含有するガラス顔料によって達成される。着色剤は通例ガラスフリットよりも著しく高価であるので、高価な着色剤をできるだけ少量含有するガラスエナメル中でできるだけ低い透過率を示す、低い光透過率を有するガラスフリットへの要求がある。

【0004】

酸化鉄を用いる工業用ガラスの硫化物性着色は、確かに公知の褐色スルホフェライト着色をもたらすが、黒色着色をもたらさない。

30

【0005】

また、チタン含有ガラスが、これを還元条件下で溶融させる場合に、帯黄色から褐色又は青色までの色を有することが公知である。西ドイツ国特許 (DE) 第 4428234 号明細書によれば、金属珪素 0.01～0.1 重量% の存在で溶融される、 TiO_2 0.1～3 重量% を添加された低アルカリ硼珪酸ガラスを基礎とするガラス組成物は、濃い青色～黒色着色を示す。本発明の発明者が確認したように、約 20 μm 厚さの薄層のこのガラスの着色は、このガラスの使用下で、自動車用ガラス分野のための黒色ガラス顔料の製造の際の黒色着色剤の使用量を、言うに値する程減少するためには、充分ではない。

【0006】

40

欧州特許 (EP-B) 第 0482535 号明細書による、 FeO 、セレン及び CoO を基礎とする着色性成分を有するガラス組成物は、灰色にすぎず、黒色ではない。

【0007】

フロンとー及び特にリア板ガラスの場合には、導体回路の形成のために、ガラス顔料で被覆された板ガラスに銀導体ペーストでの印刷が可能でなければならない。最後に、板ガラスの焼付過程及び成形の間に、この顔料を介しての銀のガラスへの移行が避けるべきである、それというのもこの移行はフロートガラスの黄色着色を引き起すからである。自動車用ガラス分野のためのガラス顔料のもう 1 つの要求は、溶融された顔料が、いわゆるプレスー曲げー法による板ガラスの成形の際に、プレス機械と付着してはならないことにある。

50

【0008】

更に、焼付けられたガラス顔料は、電解液（1よりも小さいpH）に対する高い酸耐性を示さなければならない。最後に、ガラス顔料中に含有されるガラスフリットは、鉛及びカドミウムを含有してはならない。

【0009】

当業分野では、自動社用板ガラス上でのガラスエナメル形成のための、鉛及びカドミウムを含有しない様々なガラスフリット及びそれを含有する顔料調製物が公知である。通例、この場合には、ビスマスーアルカリ－硼珪酸ガラス又はアルカリ－亜鉛－硼珪酸ガラス又はその混合物を基礎とするフリット系が重要である。

【0010】

公知のガラスフリット系は、十分に透明であるばかりでなく、前記の適用技術的要求も部分的に満たすにすぎない：即ち、欧州特許（EP-A）第0267154号明細書による鉛及びカドミウムを含有しないガラスフリットは、 Na_2O 、 ZnO 、 B_2O_3 及び SiO_2 に基づき、かつ、若干の他の酸化物、例えば Bi_2O_3 及び Li_2O を含有する。しかし、例が示すように、 Bi_2O_3 又は Li_2O を含有するガラスフリットだけが、適用のためにガラスに要求される、明らかに650℃以下の溶融範囲を満たす。リチウム含有ガラスフリットの欠点は、これによって、これを用いてエナメル化された板ガラスの破壊強度が減少することである。

【0011】

また、欧州特許（EP-A）第0370683号明細書には、 Bi_2O_3 45～65重量%を有する透明なガラス溶融物、並びにガラスエナメルの製造のために、そのようなフリットを含有する顔料組成物が記載されているだけである。エナメル化自動車用板ガラスの製造のために、そのような顔料組成物を使用することによって、それで印刷された板ガラスの曲げ型中での付着が回避される。このことは、顔料の溶融後に始まる結晶化過程によって達成される。ビスマスを高含量で含有するガラスフリットは、確かに改善された特性を有するが、このようなフリットはビスマス含量に依存して、ビスマスの少ない又はビスマスを含有しないガラスフリットよりもずっと高価である。更に、ガラス溶融物は Li_2O 2～6重量%を含有し、このことは、特に多重印刷の際に、エナメル化ガラスの破壊強度の明らかな減少につながる。世界所有権機関（WO）第92/0429号明細書による組成物は、確かに結晶化可能なガラスフリット及び Zn_2SiO_4 を基礎とする核化剤も含有するが、このガラスエナメルの欠点は、その僅少な酸耐性である。

【0012】

例えば、米国特許（US）第4959090号明細書に記載されているような非付着性（Anti-Stick）－ガラス顔料は金属粉末を含有し、かつプレス曲げ炉中でのエナメル化曲げ板ガラスの製造のための使用に適している。それで製造されたガラスエナメルの欠点は、不十分な酸耐性である：更に、黒色が灰色又は褐色を帯びた色調に変色することになる。

【0013】

エナメル顔料上にプレスされた銀ペーストからの焼付中に出現する銀拡散の公知の問題は、欧州特許（EP-A）第0505892号明細書によれば、硫黄又は硫化物を溶解含有する、鉛を含有しないガラスフリットの使用によって解決できる；しかし、フリットは黒色ではなく、かつ、酸化亜鉛の高含量によって再び酸耐性は減少される。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、前記の黒色ガラスフリットよりも濃い黒色を呈する新規のガラスフリットを製造することである。もう1つの課題は、黒色ガラスフリットが、ガラス顔料において毒物学的観点で（ PbO 及び CdO ）、及び使用技術的観点で（例えば Li_2O 及び ZnO ）不利である成分を実際に含有しないことに向けられている。最後にもう1つの課題は、黒色ガラスフリットが自動車用板ガラスのためのガラスエナメル中で適用特性を減少せずに使用できること、及び要求される低い透過率が、前記の鉛及びカドミウムを含有しないガラスフリットの使用下におけるよりも少量のガラスフリットに添加すべき

10

20

30

40

50

着色剤を有する極めて薄い板ガラス（約 10～50 μm）で達成されることに向けられている。

【0015】

【課題を解決するための手段】

この課題は、次のガラス組成：

K_2O	10～17	モル％、
B_2O_3	10～25	モル％、
TiO_2	15～30	モル％、
Al_2O_3	0～5	モル％、
Bi_2O_3	0～5	モル％、
SiO_2	30～55	モル％、
Fe_2O_3	0.05～3	（総鉄）モル％及び
S	0.1～3	（総硫黄）モル％

を含有し、かつ一連の酸化物、 PbO 、 CdO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び P_2O_5 から成る不純物を含まないか、又はそれを各々0.5重量％よりも少なく含有する黒色ガラスフリットによって解決される。

【0016】

鉄含量を除く特許請求による組成を有するガラスフリットは、未公開の西ドイツ国（DE）特許出願第19502653.5号明細書に記載されている。この出願の公開性は本出願に含まれている。西ドイツ国特許（DE-P）第19502653.5号明細書によるガラスフリットの焼付によって得られる薄いガラス層は、やや帯黄色～有利には褐黒色である。自動車用ガラス分野のための黒色ガラスエナメルのために十分な濃度を達成するために、エナメルは黒色着色剤15～30重量％を含有しなくてはならない。既に、西ドイツ国特許（DE-P）第19502653.5号明細書による硫黄含有の組成物に、少量の鉄給源、例えば酸化鉄又は金属の鉄を添加すること、及びガラス生成の原料混合物を還元条件下で溶融させることによって、濃い黒色のガラスフリットが得られることは驚異的なことであった。本発明によるガラスフリットの濃い固有色は、鉄を含まないがその他は同一の組成のフリットに比べて、黒色着色剤量を明らかに減少させる。 FeO 、 FeS 、 Fe_2O_3 、3価一又は／及び4価のチタンを有するチタン酸 $Fe(III)$ 又は他の形として、どんな形で鉄が本発明によるフリット中に結合されているかは、今までに確認されていない。従って、特許請求による組成物中に、総鉄含量は Fe_2O_3 として記載する。実際に、元素硫黄及び硫化物の硫黄を包含する総硫黄は、同様な方法で記載する；ガラスフリットの分析の際には、総硫黄は SO_3 として理解される。

【0017】

有利なガラスフリットは、 Fe_2O_3 （総鉄）0.1～2、有利に、0.1～1モル％を含有する。総硫黄は、有利に0.1～2モル％、特に0.2～1モル％の範囲にある。

【0018】

ガラスフリットは、本発明による前記の必須及び任意の酸化物の他に、付加的に他の酸化物を含有することもできる。この他の酸化物の含量は、有利に5重量％、殊に3重量％までに限定され、それというのも、それよりも高い含量によって、物理的及び使用技術的特性が否定的に影響され得るからである。もう1つの有利な黒色ガラスフリットは、 K_2O 13～16、 B_2O_3 18～23、 TiO_2 17～25、 SiO_2 35～50、 Fe_2O_3 （総鉄）0.1～1、S（総硫黄）0.1～2（モル％で）、及び一連の前記された及び前記されていない任意の金属酸化物からのその他の金属酸化物を3重量％よりも少なく含有する。

【0019】

前記したように、本発明によるフリットは、 K_2O 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 及びSをベースとする。更に、本発明によりフリットは実際に、 PbO 、 CdO 、 P_2O_5 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 並びにアルカリ土類金属酸化物を含有しない。少量の（0.5重量％よりも少ない）自体不所望の酸化物は、一方で、ガラス製造のための使用原料

10

20

30

40

50

中の不純物として、及び他方で、使用されるガラス溶融炉中で、この不所望物質を含有するガラスの残分によって、新しいガラス組成物中に含有される。この不所望な酸化物の含量はできるだけ低く保つのが有利である。

【0020】

本発明によるガラスフリットは、一般に、DSC法(Differential Scanning Calorimetry)により測定されたガラス転移点 T_g 550℃以下を示す；有利なガラスフリットは、ガラス転移点535℃以下を有する。

【0021】

本発明によるガラスフリットは溶融して、無孔の、濃い黒色のガラス層になり得る。自動車用ガラス分野のためのガラス顔料中のガラスフリットの使用可能性に関して、プレスー 10
曲げ一法の際の付着の回避のために所望である結晶化効果が、固有の溶融過程の後に現われる。有利な本発明によるガラスフリットの最低溶融温度 T_s は、650℃以下、有利に590～620℃の範囲にある。最低溶融温度 T_s は、基体としてのガラス上で、4分間一燃焼で調べ；評価基準としては、溶融され、これで焼付られたガラスフリットの無孔性を引用する。使用に関して、より低い最低溶融温度が所望される場合には、それは、本発明によるガラスフリット及びより低い溶融温度を有する公知の無鉛ガラスフリットから成る混合物の使用によって達成される。

【0022】

実施例及び比較例から明らかなように、本発明によるガラスフリットは、類似の、しかしながら実際に鉄を含有しないガラスフリットよりも、著しく低い透過率を示す。有利な本 20
発明によるガラスフリットの焼付によって製造された、全可視範囲にわたって測定される、顔料を含有しない約30μm厚のガラス層の透過率は、2%よりも少ない。可視光の波長による透過率の依存性は僅少である。鉄を含有せず、その他は実質的に同様な組成のガラスフリットに比べて、本発明によるガラスフリットの濃い固有色は、前記の低い透過率を有するガラスエナメルを得るために、黒色着色剤の使用量を著しく減少させることができる。

【0023】

本発明による黒色ガラスフリットは、 K_2O 10～17モル%、 B_2O_3 10～25モル%、 TiO_2 15～30モル%、 SiO_2 30～55モル%、 Al_2O_3 0～5モル%、 Bi_2O_3 0～5モル%、 Fe_2O_3 0.05～3モル%に相応するモル組成を有し、かつ一連の 30
酸化物、 PbO 、 CdO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び P_2O_5 から成る不純物を含まないか、又はそれを、ガラスフリットに対して、各々0.5重量%よりも少なく含有する金属酸化物生成性の通常のガラス原料、及び付加的に、ガラスフリット中の残量0.1～3モル%を越えるモル量の硫黄給源から成る混合物を、還元条件下で、1000～1200℃で溶融させ、溶融物を急冷させ、かつ得られる脆性物質を粉碎することによって得られる。還元条件は、溶融すべき物質混合物中の容易に酸化可能な物質の存在によって、例えば特に、元素の硫黄及び／又は炭素の存在によって達成される。ガス雰囲気も還元性である、即ち、低酸素又は殆ど無酸素であるのが有利である。

【0024】

ガラスフリットの製造のための原料として、大抵は炭酸塩として使用される K_2O を除いて、有利に酸化物、要するに殊に SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 及び Bi_2O_3 が使用される。鉄含量は、金属の鉄、酸化鉄又は $Fe(II)$ —又は $Fe(III)$ —塩、例えば炭酸塩又は硫酸塩の形でバッチ中に装入され得る。硫黄の給源としては、特に有利に元素硫黄が好適である。付加的に又は選択的に、硫化物、亜硫酸塩及び寧ろ硫酸塩を硫黄給源として使用することができる。Ag—移行耐性フリットの製造のために、少なくとも一部の硫黄を元素の形で使用すべきである。ガラスバッチ中の硫黄給源の過剰は、ガラスフリット中の硫黄含量に対して、通例10%よりも多く、しばしば50～200%及びそれ以上である。

【0025】

10

20

30

40

50

アルカリ成分として、典型的には酸化カリウムだけが使用される。これは典型的な網状変換剤として溶融物の粘性を強く下げ、従って少なくとも10モル%で存在すべきである。 K_2O 含量が増せば増すほど、ガラスフリットの熱膨張係数が著しく上昇するので、上限値は17モル%に限定される。より高い K_2O 含量は、ガラス基体上でのガラスフリットの使用の際に応力変形を引き起す。ガラスフリットは、有利に K_2O 13~16モル%を含有する。硼酸によって、フリットの融点が下げられるが、特に25モル%以上の量においては、酸耐性の悪化が問題となる。 B_2O_3 18~23モル%の量が有利である。二酸化チタンの存在で、一方では、酸耐性が高められるが、他方では、15モル%を越える濃度では、ガラス溶融物の粘度は下げられる。意外にも、本発明によるガラスフリットのガラス組成物中の比較的高い二酸化チタン含量にもかかわらず、均一に、かつ早期の結晶化効果が現われずに、溶融することができる。有利な TiO_2 含量は17~25モル%である。 SiO_2 は、ガラス化剤として用いられる； SiO_2 30モル%以下の含量は、不所望な酸耐性の低下を引き起す；少なくとも SiO_2 35モル%、特に40~45モル%の含量が有利である。酸化アルミニウムは任意の成分として、ガラス組成物中に少量で含有されていてよい。酸化ビスマス存在によって、一方で化学的安定性は高められ、他方で融点は下げられる。

【0026】

本発明による焼付ガラスフリットは、意外にも、3重量%の塩酸に対する室温で5分間の作用時間後の極めて良好な酸耐性も示す。5段階の評価尺度に基づいて（1=溶解、2=擦取り可能、3=曇り、4=弱い作用、5=作用無し）本発明による焼付ガラスフリットに、3~5、有利に4~5の範囲の酸耐性が関連されう。

【0027】

本発明によるガラスフリットの予想外の有利な特性に基づき、これを濃黒色のガラスエナメル及び他のセラミック装飾の製造のために極めて良好に使用することができる。このような目的のために、ガラスフリット及び無機セラミック有色顔料を含有する顔料組成物が使用される。そのような顔料組成物は、一般に1種又は数種の本発明によるガラスフリットを35~99重量%の量で、1種又は数種の有色顔料を1~20重量%の量で、かつ、例えば、前記引用文書中に記載されているような、鉛を含まないガラスフリット1種又は数種を0~35重量%の量で含有する。自動車用ガラス分野のためのガラス顔料では、有利に酸化物系の顔料、例えばスピネルを基礎とするものが使用される。顔料組成物中には、大抵、15重量%よりも少ない量の顔料で十分である。

【0028】

顔料組成物は、基体上に、乾燥塗布で、又は有利に、顔料ペーストに変えた後に、噴霧、注型又はスクリーン印刷塗布による通常の手段の使用下で塗布され得る。顔料ペーストは、前記の顔料調製剤を、それが噴霧、注型又はスクリーン印刷可能な粘稠度を有するような量で含有する。顔料ペーストの製造のために、そのような目的のために商慣習の手段を使用する；スクリーン印刷媒体は、実際に、固体の懸濁化のために好適な液状の、有機の、有機-水性又は水性の溶剤、ポリマーの有機結合剤、及び必要に応じて、ペーストの流動性の調整のための、並びに印刷後の乾燥の促進のための助剤を含有する。

【0029】

自動車両分野のためのエナメル板ガラスの製造のために、通例、ガラス顔料をスクリーン印刷法で塗布する；乾燥後に、慣用の曲げ及び予備伸張過程の間に焼付が行なわれる。本発明による顔料ペーストは、良好な非付着性（Anti-Sticking）特性を有し、従って、これは付着の問題なしにプレス曲げ炉中で焼付することができる。そのような炉中で、焼付及び成形は特に650℃以下の温度で、有利に610~640℃の温度で、一般に2~5分間の焼付時間で行なわれる。板ガラス上に導体回路も配置すべき場合には、本発明による顔料ペーストを用いる板ガラスの印刷後に、その乾燥後、それに銀導体ペーストを、有利に同様にスクリーン印刷法で塗布する。そのように被覆された系を、1回の燃焼で焼付し、その際、導体回路はガラスエナメル層とかたく結合する。

【0030】

10

20

30

40

50

本発明による黒色ガラスフリット並びにそれで製造されたガラス顔料、焼付エナメル層及び他の装飾は、一連の卓越した特性を特徴とする：これは濃い黒色であり、特徴的な無孔溶解性を示し、かつ低い温度で焼付ることができる。完全な溶解後に初めて結晶化が出現し、このことは、自動車両分野のためのプレスー曲げー法で成形された板ガラスのためのガラスエナメル中での使用に関して重要である。もう1つの利点は、ガラスエナメル中の着色剤の含量を減らし得ることである。このフリットの色の濃さは、Co及びNiが全く又は殆ど含まれていない着色剤をガラスエナメル中に使用することも可能とさせ；従って、そのようなガラスエナメルで被覆されたガラスは、問題なく再生可能である。更に、前記の対象物は実際に鉛及びカドミウムを含有せず、このことは環境ー及び毒物学的理由から重要である。リチウム化合物が殆ど含まれていないことによって、本発明によるガラスフリットでエナメル化された板ガラスの破壊強度の減少の危険はない。さらに溶解硫黄を含有する本発明によるガラスフリットを有するガラスエナメルは、減少された銀拡散を示す。ガラス組成物は酸化ビスマス含有しないか、又はほんの少量しか含有しないので、高価な酸化ビスマスを使用しないか、又は少量しか使用しない。最後に、本発明によるガラスフリットの使用下で得られるガラスエナメル又はセラミック装飾の高い酸耐性は特筆すべきものである。

10

【0031】

【実施例】

例1～4

ガラスフリットの製造のために、本発明の本質的な、及び任意の酸化物、硫黄給源及び鉄給源を含有する慣用のガラス原料を混合した。更に、混合物に付加的に、還元剤として炭素を有効量で添加した。比較フリット並びに本発明によるフリットの製造のための成分の若干の典型的な組成（重量%）を、次の第1a表に挙げる。SiO₂、TiO₂、K₂O、B₂O₃及び鉄給源についての原料の混合比は、実際に、製造すべきフリットの各々に相応した。ガラス原料及び助剤から成る混合物のモル組成と、それから製造されたガラスフリットのそれとの間の偏差は、完全な又は部分的な燃焼による炭素及び硫黄の損失によって、並びにガラス溶解炉及びガラス原料の不純物からの残余成分の持ち込みによって生じる。各成分は約1100℃で融解して澄明な溶解物になり、この溶解物を水中に浸すことによって急冷させ、かつ顆粒を粉碎する。第1b表は、例1（＝比較例）の成分から計算された理論値の組成（重量%及びモル%）、並びにフリットの分析を包含する。

20

30

【0032】

【表1】

第1a表：フリット成分（重量％）

例番号	1	2	3	4	
	(比較例)	(本発明による)			
石英粉末	26.6	26.3	25.8	26.8	10
二酸化チタン	18.2	18.0	17.8	17.2	
苛性カリ	21.8	22.0	21.5	21.5	
硼 酸	28.2	27.8	28.2	28.5	
硫 黄	3.0	3.0	3.0	3.0	
炭 素	2.0	2.0	2.0	2.0	20
酸化鉄（II）	-	0.9	1.7	-	
鉄粉末	-	-	-	1.0	

【0033】

【表2】

第1b表：比較例のフリットの理論組成（モル％及び重量％）
及び分析

	モル％ 理論値	重量％ 理論値	重量％ 分析値	モル％ 分析値
SiO ₂	39.1	32.5	33.7	40.7
Al ₂ O ₃	-	-	0.4 *)	0.3
Na ₂ O	-	-	0.1 *)	0.1
K ₂ O	14.0	18.3	19.5	15.0
B ₂ O ₃	20.2	19.6	21.0	21.9
TiO ₂	20.4	22.6	23.6	-
SO ₃	6.3	7.0	0.7	0.6
他の物質	-	-	1.0 **)	***)
Fe ₂ O ₃	-	-	0.03 *)	***)

*) 原料及び熔融炉からの典型的不純物

**) 焼灼損失及び他の金属酸化物

***）他の物質及び Fe₂O₃ なしの算出（モル％）

【0034】

第2表は、測定されたフリット特性を包含する。

【0035】

・着色剤なしのガラスフリットから成る、640℃で4分間以内でガラス上に焼付られた30μm厚の層で、550nmの導波長で測定された、色調並びに透過率（％）。

【0036】

・DSC法によるガラス転移温度T_g、及びガラス上で4分間一燃焼の際の最低熔融温度T_s。

【0037】

・5分間の作用時間後の室温での3% HCl に対する焼付けられた顔料の酸耐性（SB）（5段階尺度：1＝溶解、2＝擦取り可能、3＝曇り、4＝弱い作用、5＝作用なし）。

【0038】

【表3】

第2表：ガラスフリットの特性

比 較 例		例		
	1	2	3	4
色 調	オリーブ色	黒 色	黒 色	黒 色
透過率 (%)	47.1	1.4	0.9	0.8
Tg (°C)	535	533	531	530
Ts (°C)	625	625	620	620
SB	4	4	4	4

10

【0039】

例5～8

20

自動車用ガラス上の黒色ガラスエナメルの製造

出発フリットとして、例1のそれ及び例3のそれを使用した。着色剤として、市販のスピネルをベースとする黒色顔料を使用した。フリット及び顔料を記載の比率で（第3表）乾燥混合させ、かつ混合機及び3本ローラー圧延機による常用のスクリーン印刷媒体（Cerd ec 80893）と共にペーストにした。得られた顔料ペーストを、62枚のT-スクリーン布を用いて、4mm-緑色ガラスの浴側面上に印刷し、130℃で乾燥させた。焼付は単一条件下で炉温660℃で4分間行った。第3表に顔料分、透過率及び酸耐性（評価尺度）を記載する。エナメル中の本発明により可能なより少ない顔料分によって、より良好な光沢を有する装飾が得られる。

【0040】

30

【表4】

第3表

例番号	フリット (No./重量部)	着色剤 (重量部)	透過率 (%)	酸耐性
5 (比較)	1 / 78	22	0.2	4
6	1 / 90	10	2.4	4
7 (本発明)	3 / 78	22	小さい 0.01	4
8	3 / 90	10	0.17	4

40

フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ゲルハルト テュンカー

ドイツ連邦共和国 オッフエンバッハ アム エンテンゼー 57

審査官 柿▲さき▼ 美陶

(56)参考文献 特開昭64-51344 (JP, A)

特開平5-85770 (JP, A)

特開平1-160845 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00-14/00