

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4443766号
(P4443766)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 17/04 (2006.01)

C O 3 C 17/04 A

C O 3 C 8/02 (2006.01)

C O 3 C 8/02

請求項の数 17 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-564913 (P2000-564913)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月13日 (1999.8.13)
 (65) 公表番号 特表2002-522348 (P2002-522348A)
 (43) 公表日 平成14年7月23日 (2002.7.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB1999/001485
 (87) 国際公開番号 W02000/009458
 (87) 国際公開日 平成12年2月24日 (2000.2.24)
 審査請求日 平成18年7月19日 (2006.7.19)
 (31) 優先権主張番号 98/10385
 (32) 優先日 平成10年8月13日 (1998.8.13)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 501059442
 ユーロケラ
 フランス国 F-77640 ジュアール
 ボワト ポスタル 1
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 ブーヌ, リオネル
 フランス国 F-77300 フォンテネ
 ブロー ブールヴァール クレヴァーキュ
 ラン 19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 装飾ガラスセラミックプレートおよび対応する装飾方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$\pm 15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (20-700) の間の低熱膨張係数を有するガラスセラミックプレートおよび該プレートの表面上の装飾を備えた装飾ガラスセラミックプレートであって、該装飾が、10から35重量%の顔料を含有するビトリファイドガラスフリットから構成され、

ガラスフリットの組成が、酸化物の重量%で計算して、70-82%の SiO_2 、12-18%の B_2O_3 、1-3%の Al_2O_3 、多くても5%の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ および多くても1.2%の少なくとも1つの清澄剤から実質的になり、かつ該ガラスフリットが、 $30-40 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (0-300) の熱膨張係数、および少なくとも750 の軟化点を有し；

前記装飾ガラスセラミックプレートが、少なくとも120 MPa の破壊係数を有することを特徴とする装飾ガラスセラミックプレート。

【請求項 2】

前記ガラスフリットが、 $30-35 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (0-300) の熱膨張係数を有することを特徴とする請求項 1 記載の装飾ガラスセラミックプレート。

【請求項 3】

前記ガラスフリットが、少なくとも775 の軟化点を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の装飾ガラスセラミックプレート。

【請求項 4】

前記フリットを構成するガラスがソーダカリホウケイ酸塩であることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の装飾ガラスセラミックプレート。

10

20

【請求項 5】

前記ガラスフリットの組成が、酸化物の重量%で計算して、76-81%の SiO_2 、14.4-15.5%の B_2O_3 、2-2.7%の Al_2O_3 、2.3-3.2%の Na_2O 、1-1.5%の K_2O 、0-1%の $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ から実質的になることを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の装飾ガラスセラミックプレート。

【請求項 6】

前記ガラスセラミックプレートが $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (20-700) の範囲の熱膨張係数を有することを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の装飾ガラスセラミックプレート。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の装飾ガラスセラミックプレートから成るレンジ上面。

【請求項 8】

$\pm 15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (20-700) の間の低熱膨張係数を有するガラスセラミックプレートを装飾する方法であって、

65から90重量%のガラスフリットおよび10から35重量%の顔料の混合物を製造し、ここで、該ガラスフリットは、 $30-40 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (0-300) の熱膨張係数、および少なくとも750 の軟化点を有し、さらに該ガラスフリットの組成が、酸化物の重量%で計算して、70-82%の SiO_2 、12-18%の B_2O_3 、1-3%の Al_2O_3 、多くても5%の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ および多くても1.2%の少なくとも1つの清澄剤から実質的になり；

該ガラスフリットと顔料との混合物をガラスセラミックプレートの表面上またはガラスセラミック前駆体であるガラスプレートの表面上に施し、

該ガラスフリットと顔料との混合物により被覆された前記プレートを焼成し、必要に応じて、前記ガラスプレートをガラスセラミックプレートに転化させ、該ガラスフリットと顔料との混合物中のガラスフリットをガラス質化させ、生成された装飾の前記ガラスセラミックプレートとの付着性を提供し、

該焼成されたプレートを冷却して、少なくとも120MPaの破壊係数を有する装飾ガラスセラミックプレートを得る、
各工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項 9】

前記ガラスフリットが、 $30-35 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (0-300) の熱膨張係数を有することを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記ガラスフリットが、少なくとも775 の軟化点を有することを特徴とする請求項 8 または 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記ガラスフリットと顔料との混合物をガラスセラミックプレートの表面上に施し、次いで、該ガラスフリットと顔料との混合物を920-960 の範囲にある温度で約15分間に亘り熱処理することを含む請求項 8 から 10 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

前記ガラスフリットと顔料との混合物を、 $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (20-700) の範囲の熱膨張係数を有するガラスセラミックプレートの表面上に施すことを含む請求項 8 から 11 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

前記ガラスフリットと顔料との混合物をガラスセラミック前駆体ガラスプレートの表面上に施し、次いで、以下のスケジュール：

一般的にガラスの転移範囲の近くに位置する、核形成範囲まで50-80 / 分の速度での温度上昇、

約15-25分で核形成範囲 (670-800) の温度上昇、

約15-30分で結晶化温度 (900-960) までの温度上昇、

10-25分間に亘る結晶化温度の維持、および
周囲温度への急冷

にしたがって、前記前駆体ガラスプレートおよびその上に施された前記ガラスフリットと
顔料との混合物を熱処理することを含む請求項8から10いずれか1項記載の方法。

【請求項14】

請求項8から13いずれか1項記載の方法を実施するのに有用なエナメルであって、10
から35重量%の顔料と、 $30-40 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (0-300)の熱膨張係数、および少なくとも75
0 の軟化点を有する65から90重量%のガラスフリットとから構成され、該ガラスフリッ
トの組成が、酸化物の重量%で計算して、70-82%の SiO_2 、12-18%の B_2O_3 、1-3%の
 Al_2O_3 、多くても5%の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ および多くても1.2%の少なくとも1つの清澄
剤から実質的になることを特徴とするエナメル。

10

【請求項15】

前記ガラスフリットが、 $30-35 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (0-300)の熱膨張係数を有することを特徴
とする請求項14記載のエナメル。

【請求項16】

前記ガラスフリットが、少なくとも775 の軟化点を有することを特徴とする請求項1
4または15記載のエナメル。

【請求項17】

前記ガラスフリットの組成が、酸化物の重量%で計算して、76-81%の SiO_2 、14.4-1
5.5%の B_2O_3 、2-2.7%の Al_2O_3 、2.3-3.2%の Na_2O 、1-1.5%の K_2O 、0-1%の $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ から実質的になることを特徴とする請求項14から16いずれか1項記
載のエナメル。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、装飾ガラスセラミックプレート並びにそのようなプレートを得る方法、すなわ
ち、ガラスセラミックプレートを装飾する方法に関する。そのようなプレートは特にレン
ジの上面 (cooktop) として特に用いられる。

【0002】

本発明の別の目的は、特に、前記装飾方法の実施に有用なエナメルである。

【0003】

ガラスセラミックプレートにより画成される調理表面は、レンジ上面として用いられる場
合、軟化または歪みなく調理に用いられる高温に耐えられなければならないだけでなく、
そのプレートの一部または数カ所のみが加熱されるという事実から生じる大きな温度差に
耐えなければならない。これにより、この分野において、ゼロまたはゼロに近い、すなわ
ち、 $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ に等しく、好ましくはゼロの熱膨張係数を有するガラスセラミッ
クプレートの使用に至った。

30

【0004】

これらの特徴を有するガラスセラミックは、よく知られており、文献に広く記載されてい
る。米国特許第5,070,045号 (Comte等) には、その主結晶相がベータ石英結晶相であるそ
のようなガラスセラミックが記載されている。本発明によれば、排他的ではないがとりわ
け、そのようなガラスセラミックに使用することを意図した装飾材料が開発された。その
材料は、フランス国特許出願第9709912号に記載されているもののような他の低膨張ガラ
スセラミックに使用できるようなものである。

40

【0005】

ガラスセラミックプレートは、レンジ上面としての機能的観点からは非常に満足のいくも
のであることが証明されているが、美的感覚の理由については、それらのプレートの上側
表面を装飾するのが望ましいことが分かった。

【0006】

エナメル装飾は、実施するのが最も容易であることが証明されており、その結果、最も一
般的に用いられている装飾方法である。この技術の主要な点が当業者になじみのあるもの

50

であるが、これはフランス国特許出願公開第2701473号の導入部分に要約されている。

【0007】

発生する最初の問題は、装飾のガラスセラミックとの適合性である。実際に、ガラスセラミックと装飾との間の熱膨張には一般的に差がある。もちろん、膨張の差により、その装飾を含むプレートの機械的強度が低下する。

【0008】

ガラスセラミックには、満足以上の固有の機械的強度を有し、実際に用いられているこの材料の破壊係数(MOR)は約180MPaである。しかしながら、実際の装飾されたプレートの機械的強度はまだ十分であるが、その強度は著しく減少し、より高い値を得るのが望ましいことが明らかになり、特に、少なくとも120MPa、好ましくは、少なくとも約130MPaの破壊係数(MOR)を有する装飾ガラスセラミックプレートを得るのが望ましいことが明らかとなった。

10

【0009】

装飾プレートの美的感覚の一面および機械的強度の問題とは別に、レンジ上面は、食品による汚れに耐性を示さなければならず、洗浄が容易でなければならず、かつ金属製の用具との接触による傷跡を防ぐために滑らかな表面を有さなければならない。これらの必要条件のために、可能性のある装飾材料が厳しく制限される。

【0010】

例えば、理論的な候補には、結晶化して低膨張結晶相、特にベータ石英結晶相を生成するガラスフリットがあった。これらの結晶化フリットにより構成されるコーティングは非常に満足な破壊係数(MOR)を有するが、金属製の用具により残される傷跡、および洗浄の容易さについて言うと、結晶により許容できない表面粗さが生じるので、それらの表面特性は劣っている。

20

【0011】

フランス国特許出願公開第2701473号に対応する米国特許第5,326,728号(Boury等)には、装飾材料の製造に用いられるエナメルが記載されている。これら材料は満足であることが証明されているが、さらに改良された装飾材料を製造する努力が行われている。特に、これらの努力は、プレートの膨張係数により適合性のある装飾の膨張係数を得ることに向けられてきた。これは、装飾製品の機械的強度をより高くするためであり、その強度はより高い破壊係数(MOR)により表される。

30

【0012】

したがって、本発明の目的は、改良された装飾を含み、120MPaよりも大きい破壊係数(MOR)を有すると同時に、レンジ上面として使用されるような製品の様々な他の必要条件(上述した必要条件を参照)を満たし、装飾における融通性が大きく、ガラスフリットと所望の装飾効果を提供できる顔料との混合物を含む改良装飾を有するガラスセラミックプレートを提供すること;並びに、特に、ガラスをガラスセラミックに転化するためにガラスプレートを焼成している最中に、焼成して付着性のある装飾を製造できる装飾材料(エナメル)を提供すること;並びに、そのようなガラスセラミックプレートを装飾する方法を提供することにある。

【0013】

本発明は実際に、 $\pm 15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (20-700)の間の、好ましくは、ゼロに近い(すなわち、 $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (20-700)に等しい)低熱膨張係数を有するガラスセラミックプレート、およびそのプレートの表面上の装飾を含む装飾ガラスセラミックプレートであって、該装飾が10から35重量%の顔料を含有するビトリファイド(vitrified)ガラスフリット(90から65重量%のフリット)から構成され、少なくとも120MPaの破壊係数(MOR)を有する装飾ガラスセラミックプレートに関する。

40

【0014】

好ましくは、装飾ガラスセラミックプレートは、その主結晶相がベータ石英の固溶体であり、好ましくは、 $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (20-700)の熱膨張係数を有するガラスセラミックにより構成される。

50

【0015】

本発明はまた、特に調理用途のための装飾レンジ上面を製造するための、ガラスセラミックプレートを装飾する方法であって、該ガラスセラミックプレートが低い（上述参照）、好ましくはゼロに近い（上述参照）熱膨張を有し、該方法が、

- 65から90重量%のガラスフリットおよび10から35重量%の含有量の混合物を製造し、ここで、該ガラスフリットは $30-40 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ （0-300）（好ましくは、 $30-35 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ （10-300））の熱膨張係数および少なくとも750（好ましくは、少なくとも775）の軟化点を有する；
 - ガラスセラミックプレートの表面上またはガラスセラミック前駆体のガラスプレートの表面上に該ガラスフリットと顔料との混合物を施し；
 - 該ガラスフリットと顔料との混合物により被覆された該プレートを焼成し、必要に応じて該ガラスプレートをガラスセラミックプレートに変換させ、該ガラスフリットと顔料との混合物中のガラスフリットをガラス質化（vitrify）し、生成された装飾を前記ガラスセラミックと付着させ；
 - 少なくとも120 MPaの破壊係数を有する装飾ガラスセラミックプレートを得るために該焼成されたプレートを冷却する；
- 各工程を含む方法に関する。

10

【0016】

本発明は、ガラスセラミックプレート用の改良装飾材料を製造するために行われた研究から導かれた。特に、その主結晶相がベータ石英結晶相であり、ゼロに近い、好ましくは、 $0 \pm 3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ （20-700）の熱膨張係数を有するガラスセラミックプレートに適した材料が求められた。本発明による装飾材料は、この必要条件を満たすが、そのような用途には限定されず、低い、すなわち、 $0 \pm 15 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ （20-700）の範囲にある熱膨張係数を有する他のガラスセラミックに効果的に使用することができる。

20

【0017】

従来技術にしたがって用いられる装飾材料は一般的に、ガラスフリット中に分散された顔料を含む。該顔料は、その材料に色を与え、不透明にするが、前記ガラスはガラスセラミックとのそれらの相互の結合および付着を確実にする。フリットに適したガラスが、米国特許第5,326,728号において出願人により記載されており、約 $55 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ （0-300）の熱膨張係数および約675の軟化点を有するポロアルミノシリケートガラス（以下の表IIの組成Aを参照のこと）からなる。

30

【0018】

高い機械的強度を有する装飾ガラスセラミックを製造するための研究の過程において、装飾ガラスセラミックプレートの機械的強度を増大させるために特に重要な2つの要因が明らかになった。第1の要因は、ガラスフリットの熱膨張係数の低下に関し、これは、結晶化できるフリットにより達成できる。しかしながら、上述したように、この手法は、結晶により生じる粗い表面は金属製の用具により生じる傷跡がつきやすく、洗浄するのが難しいという事実のために有益ではないことが明らかとなり、これは、食品調理の業界では重大な欠点となる。このような失敗から、結晶化しないガラスフリットへの研究に導かれた。予期せずに発見されたもう一方の重要な要因は、装飾とガラスセラミック基板との間の界面を横切って生じるイオン拡散を制限するのが重要であることである。

40

【0019】

アルカリ金属イオンの移行現象がよく知られている。それらのイオンの存在は制限されているにもかかわらず、他の問題を生じずには、前記フリットからアルカリ金属イオンの存在を除去できないことが示された。そこで、高軟化点により裏付けられる高粘度のガラスのフリットを用いることが重要であるのが明らかとなった。実際に、このことにより明らかに、アルカリ金属イオンが熱処理中に移行する傾向が阻害される。

【0020】

本発明による装飾材料は、65から90重量%のガラスフリット中に分散された10から35重量%の顔料から実質的になる。適切な効果を得るためには、少なくとも10重量%の顔料が必

50

要であり、約35重量%までの顔料を含むことができる。一般的に、期待する装飾効果を得るために、そのような顔料を約20重量%より多く含む必要はない。

【0021】

任意の市販の顔料を個々にまたは組合せて用いることもできる。用いられる特定の顔料は、所望の不透明度および特定の色、または所望の別の装飾効果に依存する。

【0022】

以下の表Iは、個々の顔料の2つの実施例および使用できる組合せの実施例を示す。各々の場合、顔料は、以下のように定義された85重量%のガラスフリットと、15重量%の量で混合されている。表Iは顔料を、それらの供給源、主構成元素および焼成後の被膜の色により同定している。

10

【0023】

【表1】

表I

混合物	顔料	主成分	色
1	—	TiO ₂	白
2	FA9150(Bayer)	Ti, Sb, V	茶
3	X928(CERDEC)	Co, Al	黒
	B768(CERDEC)	Cr, Co, Ni, Fe	
	EV1092(CERDEC)	Co, Cr	

20

本発明による装飾に用いられるガラスフリットは都合よくは、 $30-40 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (0-300)、好ましくは、高くは $35 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ の熱膨張係数、および少なくとも750、好ましくは、少なくとも775の軟化点を有する。この軟化点において、ガラスの粘度は $10^{6.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ($10^{7.5}$ ポアズ)である。

【0024】

このように含まれるガラスは一般的に、ソーダカリホウケイ酸塩である。実際に、そのようなガラスが上述した特徴を有することが観察された。

30

【0025】

該ガラスの組成は都合よくは、酸化物の重量%で計算して、70-82%のSiO₂、12-18%のB₂O₃、1-3%のAl₂O₃、多くても5%のNa₂O + K₂Oおよび多くても1.2%の少なくとも1つの清澄剤から実質的になる。特に好ましい変更例によれば、該組成は、76-81%のSiO₂、14.4-15.5%のB₂O₃、2-2.7%のAl₂O₃、2.3-3.2%のNa₂O、1-1.5%のK₂O、0-1%のAs₂O₃ + Sb₂O₃ (+は(および/または)を意味する)から実質的になる。

【0026】

以下の表IIは、上述した米国特許第5,326,728号からのガラスフリットの組成(A)と本発明による好ましいガラスフリットの組成(B)との比較を示す。それらの組成は、ガラスバッチの重量%で示されている。

40

【0027】

【表2】

表II

	A	B
SiO ₂	41.8	78.3
B ₂ O ₃	27.4	14.75
Al ₂ O ₃	18.7	2.25
Li ₂ O	2.6	-
Na ₂ O	0.8	2.6
K ₂ O	3.4	1.25
CaO	2.8	-
ZrO ₂	2.5	-
As ₂ O ₃	-	0.85
軟化点 (°C)	676	780
熱膨張係数 (K ⁻¹ (0-300))	55×10 ⁻⁷	34×10 ⁻⁷

10

ガラスフリットは、適切な出発材料のバッチを混合し、それを約1650 で約6時間に亘り溶解することにより調製する。溶解ガラスが水中に注がれると、そこで粒子に破碎され、これらの粒子は乾燥され、約6μm未満の平均粒径を有する粉末に磨砕される。

20

【0028】

次いで、顔料が加えられ、粉末ガラスフリットと混合される。顔料の性質、およびそれらの量は、特定の用途について所望の色および不透明性に依存する。被膜混合物は、少なくとも10重量%の顔料を含有し、35%まで含んでもよい(上記参照)。残りの量はガラスフリットにより構成される。15%の顔料および85%のガラスフリットの混合物がほとんどの用途にとって満足であることが示された。この混合物は、均質であるべきであるが、特別な混合方法は必要ではない。

【0029】

薄く均一な被膜を与えるスクリーン印刷によるスリップまたはペーストの施用が、前記混合物をガラスセラミックプレートに施す適切な手段を構成する。そのような用途について、有機ビヒクルが、一般的に、スリップの合計重量の30-50重量%の量で加えられる。ビヒクルの量は、所望の最終的な厚さに依存する。デザインが望ましい場合には、スクリーン印刷用のスクリーンを、既知の様式でマスクの形態に調製することができる。

30

【0030】

本発明によれば、装飾材料を、ガラスセラミックプレートの前駆体を構成するガラスプレートの表面上に施せることが都合よい。乾燥後、ガラスプレート上の材料は、ガラスをガラスセラミックに転化するセラミック化サイクルにしたがって熱処理することができる。これと同時に、装飾材料中に存在するガラスフリットが軟化し、顔料およびガラスセラミックの表面に結合する。

【0031】

既に引用した米国特許第5,070,045号に記載されているように、適切なセラミック化スケジュールは以下のとおりである：

40

- 一般的にガラスの転移範囲の近くに位置する、核形成範囲まで50-80 /分の速度での温度上昇、
- 約15-25分で核形成範囲(670-800)の温度上昇、
- 約15-30分で結晶化温度(900-960)までの温度上昇、
- 10-25分間に亘る結晶化温度の維持、および
- 周囲温度への急冷。

【0032】

所望の効果：ガラスプレートのセラミック化+顔料が充填されたフリットのガラス化+充

50

填フリットのセラミック化ガラスプレート上への付着を確実にするために、他の種類の熱処理または焼成を用いてもよい。したがって、前記装飾材料は、フランス国特許出願第9709912号に記載されたような粗製ガラスプレート上に施しても差し支えなく、該フランス国特許出願第9709912号によるガラスセラミックプレートに基づく本発明の装飾ガラスセラミックプレートを得るために、該フランス国特許出願第9709912号に記載されたようなセラミック化サイクルを実施しても差し支えない。このセラミック化サイクル中に達成できる最高温度は、1070 ほど高い値であってもよい。このフランス国特許出願第9709912号には、いくつかの連続サイクルを含むセラミック化サイクルも記載されている。そのような場合、前記混合物が単独の熱処理のみを受けるように、それら連続サイクルが終わる前に、ガラスフリットと顔料との混合物（所望の装飾の前駆体）を施すことが好ましい。

10

【0033】

したがって、本発明の説明および特許請求の範囲に用いられている「ガラスセラミック前駆体ガラスプレート」という表現は、粗製ガラスプレート並びにセラミック化を受けるガラスプレートの両方を含むことが理解されよう。

【0034】

ある用途に関して、既にセラミック化されたガラスセラミックプレート上に前記材料を施すことが望ましいか、または必要でさえあってもよい。この場合、被膜は前駆体ガラスプレートの場合と同じ様式であるが、ガラスセラミックプレート上に直接施すことができる。この二重焼成方法（1°セラミック化；2°ガラスフリットと顔料との混合物の処理）は、各々の焼成サイクルを調節するために望ましい。この場合、ガラスセラミック上に位置する材料は、920-960 の範囲の温度で約15分間に亘り焼成されてもよい。

20

【0035】

本発明の別の目的は、上述した装飾方法の実施に用いられ、本発明の装飾ガラスセラミックプレートを得るために用いられるエナメルにある。このエナメルはそれ自体新規であり、本発明の他の目的を構成する。特徴的に、該エナメルは、65から90重量%の特別なガラスフリット中の10から35重量%の顔料から構成される。このガラスフリットは、 $30-40 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ （0-300 ）、好ましくは、 $30-35 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ （0-300 ）の熱膨張係数、および少なくとも750 、好ましくは、少なくとも775 の軟化点を有する。都合よくは、該ガラスフリットの組成は、酸化物の重量%で計算して、70-82%の SiO_2 、12-18%の B_2O_3 、1-3%の Al_2O_3 、多くても5%の $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ および多くても1.2%の少なくとも1つの清澄剤から実質的になる。特に好ましくは、該組成は、76-81%の SiO_2 、14.4-15.5%の B_2O_3 、2-2.7%の Al_2O_3 、2.3-3.2%の Na_2O 、1-1.5%の K_2O 、0-1%の $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ から実質的になる。

30

【0036】

本発明は、比較具体例3と一緒に考慮すべき2つの具体例1および2により示される。

【0037】

本発明による装飾ガラスセラミックプレートを、その組成および特徴が上述した表IIに与えられたガラスフリットBについて調製した。従来技術の装飾ガラスセラミックプレートを、その組成および特徴も上述した表IIに与えられたガラスフリットAについて調製した。

40

【0038】

調製した混合物中のフリットおよび顔料のそれぞれの含有量が以下の表III（含有量は重量%で表されている）に示されている。この混合物により装飾された、得られたプレートの特性もまた示されている。

【0039】

次いで、それらの装飾プレートが得られた条件、およびそれらの特性の評価方法を特定した。

【0040】

【表3】

表III

具体例	1	2	3
フリット	B	B	A
%フリット	85	85	70
%顔料	15	15	30
プレートの特性			
ー破壊係数 (MPaで表したMOR)	150	>120	70
ー耐金属傷	有	有	有
ー洗浄容易性	有	有	有

10

したがって、具体例 1 および 2 のプレートはガラスフリット B を含有する混合物により装飾されており、一方で、比較具体例 3 のプレートはガラスフリット A を含有する混合物により装飾された。

【 0 0 4 1 】

これらの混合物は同一の顔料（表 I の顔料混合物 3 ）について得た。混合物は、スクリーン印刷によりプレートに施すために、ビヒクルにより構成された。

20

【 0 0 4 2 】

具体例 1 および 3 について、混合物は、熱膨張係数がゼロのガラスセラミックプレートのためのガラスプレート前駆体の上面にスクリーン印刷により施した。次いで、ガラスプレートを乾燥させ、925 の最高温度で15分間維持する 1 時間のサイクルであるガラスのセラミック化サイクルにしたがって熱処理した。この加熱サイクル中、ガラスプレートはガラスセラミックに転化され、装飾混合物は約3 μ m の厚さの付着性ビトリファイド層となった。

【 0 0 4 3 】

具体例 2 については、混合物を、 $10 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ と等しい熱膨張係数を有するガラスプレートのためのガラスプレート前駆体の上面に施した。セラミック化サイクルは、1070 の最高温度で30分間に亘り維持する 2 時間のサイクルであった。得られた装飾は、同様に3 μ m の厚さを有した。

30

【 0 0 4 4 】

破壊係数（MOR）は、装飾表面が伸長された状態にある、3点負荷設定により測定した。本発明によれば、少なくとも120MPaの破壊係数が規定され、少なくとも130MPaの値が好ましい。

【 0 0 4 5 】

洗浄性は以下の様式で評価した：肉、卵、ミルク、小麦、グリュエール、チーズ、タピオカおよびトマトピューレの混合物を水の張られたソースパンとレンジ上面の装飾ゾーンとの間に配置した。次いで、全体を、混合物が燃焼し、レンジ上面にくっつくように10分間に亘り加熱した。次いで、洗浄性および洗浄後の装飾の態様を評価した。

40

【 0 0 4 6 】

金属による傷跡の形成は、装飾表面に金属片で傷をつけることにより評価した。わずかしかな傷跡が観察されなかった場合にその結果は満足であり、それらの傷跡とは、レンジ上面を洗浄するために市販されている製品により除去することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 コント, マリー

フランス国 F - 9 2 2 6 0 フォントウネイ - オー - ローズ リュ ボリ ヴィルド 4 4

(72)発明者 パーピン, エリック

フランス国 F - 4 2 4 0 0 サン - シャモン スカール デ シャルミーユ 6

(72)発明者 ペスシエラ, ソフィー

フランス国 F - 7 7 4 3 0 シャンパーニュ - スュル - セヌ リュ サン - エグズペリ 7

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平 0 9 - 1 8 3 6 3 1 (J P , A)

特開昭 6 2 - 1 8 2 1 3 5 (J P , A)

特開昭 6 1 - 0 2 4 3 4 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C03C 15/00-23/00