

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4172905号
(P4172905)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int. Cl.		F I
CO3C	8/16 (2006.01)	CO3C 8/16
CO3C	3/089 (2006.01)	CO3C 3/089
CO3C	3/091 (2006.01)	CO3C 3/091
CO3C	4/02 (2006.01)	CO3C 4/02
CO3C	17/04 (2006.01)	CO3C 17/04

B 請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-250230 (P2000-250230)
 (22) 出願日 平成12年8月21日(2000.8.21)
 (65) 公開番号 特開2001-89189 (P2001-89189A)
 (43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)
 審査請求日 平成14年11月11日(2002.11.11)
 (31) 優先権主張番号 19939737.6
 (32) 優先日 平成11年8月21日(1999.8.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 501479961
 フェロ ゲゼルシャフト ミット ベシュ
 レンクテル ハフツング
 Ferro GmbH
 ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム
 マイン グートロイトシュトラッセ 2
 15
 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】 再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造するためのガラス着色剤、印刷ペースト、転写体および黒色エナメルの製造法、ならびにエナメル化されたガラス支持体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1つ以上のガラスフリットを含むガラスフラックスおよびマンガン含有顔料を含有する再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造するためのガラス着色剤において、該ガラス着色剤が鉄およびマンガンを含む5 : 1 ~ 1 : 5の範囲内の原子比で含有するピックスバイアイト構造の系 (Fe、Mn)₂O₃の褐色顔料を顔料として含有し、ガラスフリットが本質的にアルカリ金属 - Bi - 硼珪酸塩および/またはカリウム - Ti - 硼珪酸塩を基礎とする Pb 不含および Zn 不含の一連のガラスフリットから本質的に選択されたものであることを特徴とする、再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造するためのガラス着色剤。

【請求項2】

ピックスバイアイト構造の (Fe、Mn)₂O₃の顔料が1.5対1ないし0.5対1の Fe 対 Mn の原子比を有する、請求項1記載のガラス着色剤。

【請求項3】

ピックスバイアイト構造の (Fe、Mn)₂O₃の顔料10 ~ 30質量%を含有する、請求項1または2記載のガラス着色剤。

【請求項4】

付加的に一連の充填剤、ガラスエナメルの部分結晶化のための核、付着抑制剤および無機結合剤からの1つ以上の無機添加剤を含有する、請求項1から3までのいずれか1項に記載のガラス着色剤。

【請求項5】

本質的にビックスバイアイト構造の1つ以上の $(Fe, Mn)_2O_3$ の顔料10~30質量%およびアルカリ金属-Bi-硼珪酸塩および/またはカリウム-Ti-硼珪酸塩を基礎とする1つ以上のガラスフリット50~90質量%および1つ以上の添加剤0~30質量%からなる、請求項1から4までのいずれか1項に記載のガラス着色剤。

【請求項6】

ガラスフリットが付加的に一連の BaO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 およびランタニド酸化物、ならびに酸化鉄および/または硫黄からの1つ以上の酸化物をそれぞれ0~5質量%の量で含有する、請求項1から5までのいずれか1項に記載のガラス着色剤。

【請求項7】

カリウム-チタン-硼珪酸塩を基礎とするガラスフリットが本質的に(モル%で) K_2O 10~17、 B_2O_3 10~25、 TiO_2 15~30、 SiO_2 30~55、 Al_2O_3 0~5、 Bi_2O_3 0~5、 Fe_2O_3 0~3およびS 0~3からなる、請求項1から6までのいずれか1項に記載のガラス着色剤。

10

【請求項8】

液状有機媒体または熱可塑性有機媒体中に懸濁されたガラス着色剤を含有する黒色ガラスエナメルを製造するための印刷ペーストにおいて、請求項1から7までのいずれか1項に記載のガラス着色剤15~40質量%を含有することを特徴とする、印刷ペースト。

【請求項9】

水活性化可能または熱活性化可能な分離層を備えた支持体と、この分離層上の装飾層と、この装飾層上の被膜層を含む黒色ガラスエナメルを製造するための転写板において、該装飾層が請求項1から7までのいずれか1項に記載のガラス着色剤を含有することを特徴とする、転写板。

20

【請求項10】

ガラス着色剤を含有する組成物を装飾形成層中でガラス支持体の少なくとも一部の上にもたらし、500~750の範囲内の温度で焼き付けることを含む、再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造する方法において、請求項1から7までのいずれか1項に記載のガラス着色剤を含有する組成物を直接印刷または間接印刷によりもたらしことを特徴とする、再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造する方法。

【請求項11】

請求項8記載の印刷ペーストまたは請求項9記載の転写板をガラス支持体上にもたらし、請求項10記載の方法。

30

【請求項12】

再循環可能な黒色ガラスエナメルを有するガラス支持体において、ガラスエナメルが請求項1から7までのいずれか1項に記載のガラス着色剤からなることを特徴とする、再循環可能な黒色ガラスエナメルを有するガラス支持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガラスフリットおよびマンガン含有顔料を含有する再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造するためのガラス着色剤に関する。他の対象は、このガラス着色剤を含有する印刷ペーストならびに装飾層がガラス着色剤を含有する転写板に向けられている。また、最後に本発明は、ガラス着色剤を含有する組成物を用いてガラス支持体を直接印刷または間接印刷することによって、再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造する方法ならびに再循環可能な黒色ガラスエナメルを有する処理により得ることができるガラス支持体にも関する。

40

【0002】

【従来の技術】

自動車用窓ガラス、殊にウインドスクリーンは、その縁部に黒色のセラミック着色剤からの印刷物を有し、この印刷物は、一面で審美的目的、即ち窓ガラスの装着により車体内に生じる接着個所を覆うために使用されており、他面、接着剤のためのUV保護に使用され

50

ている。自動車用窓ガラスの装飾のため黒色ガラスエナメルを製造するためのガラス着色剤は、主成分として通常1つ以上のガラスフリットの形のガラスフラックスおよび1つ以上の黒色顔料を含有する。場合によっては、このガラス着色剤は、付加的にガラスエナメルの性質を調節するための添加剤、例えば部分的結晶化のための添加剤および/または着色剤を変性するための添加剤を含有することができる。ガラス着色剤の適用のために、このガラス着色剤は、通常、有機媒体中に懸濁され、直接印刷法または間接印刷法によりガラス円板上に塗布され、引続き焼き付けられる。

【0003】

記載された目的のためのガラス着色剤は、鉛 - 硼珪酸塩を基礎とするガラスフリットを含有していてもよいが、早期には、アルカリ金属 - 亜鉛 - 硼珪酸塩を基礎とする鉛不含のガラスフリット（例えば、欧州特許出願公開第0728710号明細書参照）およびアルカリ金属 - 蒼鉛 - 硼珪酸塩を基礎とする鉛不含のガラスフリット（例えば、欧州特許出願公開第0370683号明細書）は、ガラスエナメル中のガラスフラックスとして重要であった。また、付加的に硫黄および/または酸化鉄を含有していてもよいカリウム - チタン - 硼珪酸塩を基礎とするガラスフリットは、記載された目的に適している（欧州特許出願公開第0723941号明細書および欧州特許出願公開第0790220号明細書参照）。ガラス着色剤に顔料を含有させるために、通常、黒色のセラミック顔料が使用され、これは、主に系Cu - Cr、Co - Mn - CrおよびMn - Ni - Fe - Crのスピネルまたはその混合物に基づいて形成されている。顔料の選択および使用量は、焼き付けられたエナメルの層厚が約15 ~ 20 μmである場合に最高の乳白度および黒の色調を達成することに左右される。

【0004】

欧州の立法の範囲内で、自動車の寿命の終結後にできるだけ多くの部材を再使用に供することができるような努力が為されている。また、それによれば、ガラスエナメルを備えた自動車用窓ガラスも形成されてよく、再び溶融されてよい。フロートガラスから製造された窓ガラスは、一般に問題なしに再び溶融されてもよいけれども、印刷されたガラスエナメルは、多くの場合に窓ガラスに対する異質物質と見なすことができる。ガラスエナメルは、ガラスと一緒に固体の溶融結合体を形成するので、着色剤の除去は、困難であり、費用が掛かる。標準のフロートガラスを溶融する際に強力に着色するイオン、例えばクロム、マンガン、鉄、コバルトおよびニッケルのイオンは、特に支障を来す。従って、このイオンの搬入は、破片の再循環により制限されなければならない。着色されたフロートガラス、例えば生ガラスまたは灰色ガラスからなる熱保護ガラスは、或る程度の量の酸化鉄および/または酸化マンガン（約0.5 ~ 1質量%）を許容することができる。それというのも、これらの酸化物は、混合物にさらに添加されるからである。Glass Production Technology International (1997), 第21 ~ 25頁の記載によれば、当業界では、ガラス溶融液中に、本質的に鉛、カドミウム、亜鉛、クロム、コバルト、ニッケルおよび銅を含有しない物質のみを使用することに努力している。それによって、前記の黒色スピネル顔料以外にアルカリ金属 - 亜鉛 - 硼珪酸塩の使用可能性も制限される。

【0005】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第4401657号明細書には、顔料として本質的にマグネタイト、Fe₃O₄、を含有し、ひいては生の平面状ガラスの製造のために後の再循環を可能にする黒色ないし黒みがかかったガラスエナメルが教示されている。マグネタイトの欠点は、このマグネタイトが600 °Cを上回る通常の焼付け条件の際に十分に安定化されることができず、したがって赤色Fe₂O₃および黄色FeOへの分解が生じ、ひいては不十分な黒の色調が達成されることである。

【0006】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第19525658号明細書の記載から、低融点のガラス成分、無機有色顔料および有機結合剤成分および/または無機結合剤成分を基礎とする焼付け可能な印刷ペーストが公知であり、一連のマグネタイト、窒化チタンおよび炭素からなる、前記印刷ペーストの再循環可能な黒色顔料は、ガラス組成物で被覆されている。被

10

20

30

40

50

覆に使用されるゾル - ゲル法は、費用が掛かり、顔料の価格を上昇させる。その上、顔料 - 容積濃度は、減少され、このことは、色の乳白度に不利に作用する。

【0007】

WO 98 / 25864には、ガラスフリットおよび少なくとも1つのマンガン化合物を含有しかつ750未満で熔融する、ガラスのためのエナメル組成物が記載されている。この組成物は、1つ以上のマンガン化合物10～50質量%を含有する。マンガン顔料は、フリット化されたガラスフラックスに混入されてよい。また、このためにガラス熔融液中でのマンガン化合物の含量が十分に高い場合には、Mn顔料は、次の温度処理で形成されてよい。この刊行物に記載されたL*値は、後処理の際に見い出された値を若干下廻る。

10

【0008】

原則的に、ガラスをマンガン化合物で着色することは、公知である(Weyl, Coloured Glasses (1951), 第121頁以降参照)。ガラスを形成する原料とWO98/25864の方法にも使用されるマンガン化合物、例えば褐石または炭酸マンガンをからなる混合物の欠点は、この混合物がガラス熔融液中で著しく発泡する傾向にあることである。もう1つの欠点は、一般に種々の無色のフリットの製造のためにも使用される熔融炉が着色剤の熔融によって著しく汚染されることにある。ガラスフリットおよびセラミック焼成の間に顔料を形成するマンガン化合物を基礎とするガラス着色剤の欠点は、このガラス着色剤が焼付けの際に気泡性エナメル層を形成させ、十分な引掻強度を示さないことにある。

20

【0009】

また、酸化マンガンを、例えば褐石を基礎とする顔料を含有するエナメルおよび釉薬が望ましくない褐色の色調を示すことも公知である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

それに応じて、本発明の課題は、その顔料が実際にマンガンを含有しているが、しかし、クロム、コバルト、ニッケルおよび/または銅は含有していない、再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造するための他のガラス着色剤を提示することである。ガラス着色剤は、簡単に入手可能であり、ガラス熔融液中でのマンガン化合物の使用を回避させる。ガラス着色剤は、ガラス上に殆んど細孔を含まないように焼き付けることができるはずである。

30

【0011】

【課題を解決するための手段】

記載された顔料を結晶ビックスバイアイト(Bixbyite)構造中に存在させ、一定のガラスフリットの存在下で焼き付けることにより、系 $Fe_2O_3 - Mn_2O_3$ の褐色顔料それ自体、以下 $(Fe, Mn)_2O_3$ と呼称される、を用いて黒色ガラスエナメルを製造することができることを見い出された。

【0012】

従って、本発明の対象は、1つ以上のガラスフリットを含むガラスフラックスおよびマンガン含有顔料を含有する再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造するためのガラス着色剤であり、このガラス着色剤は、鉄およびマンガンを5:1～1:5の範囲内の原子比で含有するビックスバイアイト構造の系 $(Fe, Mn)_2O_3$ の褐色顔料を顔料として含有し、ガラスフリットが本質的にアルカリ金属 - Bi - 硼珪酸塩および/またはカリウム - Ti - 硼珪酸塩を基礎とするPb不含およびZn不含の一連のガラスフリットから本質的に選択されたものであることによって特徴付けられている。

40

【0013】

既に Mn_2O_3 中の極めて微量の鉄はビックスバイアイト構造の形成を可能にするにも拘わらず、好ましいガラス着色剤は、鉄およびマンガンを有利に1.5対1ないし0.5対1の範囲内で含有する。好ましい原子比Fe対Mnは、CIELAB-系中の僅かなL*値(DIN 5033, 第3部)に相応して、改善された黒の色調を生じる。

【0014】

本発明によるガラス着色剤は、有利にビックスバイアイト構造の $(Fe, Mn)_2O_3$ の顔

50

料10～30質量%および前記の上記概念の1つ以上のガラスフリット50～90質量%を含有する。ガラス着色剤は、1つ以上の顔料および1つ以上のガラスフリット以外に付加的に添加剤0～30質量%を含有していてもよい均質な粉末混合物であり、それによってガラス着色剤および/またはガラスエナメルは、変性されていてもよい。このような添加剤は、例えば粉碎助剤、無機粉末状結合剤、充填剤、ガラスエナメルの部分結晶を促進させるための芽晶および付着抑制剤である。

【0015】

ビックスバイアイト構造の $(Fe, Mn)_2O_3$ を基礎とする褐色顔料それ自体がガラス上での焼付けの際に濃黒色を生じるガラスフリットは、アルカリ金属-蒼鉛-硼珪酸塩および/またはカリウム-チタン-硼珪酸塩に基づくものである。記載された上位概念のガラスフリットは、副成分として付加的に若干の別の酸化物を含有することができ、この場合副成分は、一緒になって有利にガラスフリットに対して30質量%未満、特に15質量%未満の含量になる。ガラスフリットの原理的な適合に影響を及ぼさないかまたは殆んど影響を及ぼさない、副成分として存在する酸化物は、殊に一連の BaO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、ランタニド酸化物および酸化鉄からなる酸化物である。副成分として存在する酸化物は、それぞれ5質量%までの量で存在してよい。

10

【0016】

K-Ti-硼珪酸塩フリットは、付加的に5質量%までの Bi_2O_3 および5質量%までのアルカリ金属-Bi-硼珪酸塩フリットを含有することができる。付加的に、基礎フリット、殊にK-Ti-硼珪酸塩フリットを基礎とする基礎フリットは、5質量%までの硫黄を含有することができる。K-Ti-硼珪酸塩フリットを基礎とする特に好ましいガラスフリットは、欧州特許出願公開第0723941号明細書および欧州特許出願公開第0790220号明細書に記載されかつそれによって開示されたものである。

20

【0017】

K-Ti-硼珪酸塩フリットを基礎とするフリットは、高い Bi_2O_3 含量を有するZnO含有のガラスフリット、有利にZnO不含のガラスフリット、例えば米国特許第5714420号明細書および有利に欧州特許出願公開第0895969号明細書に記載のものであり、この場合には、この欧州特許出願公開第0895969号明細書に記載のものは、45～67質量%の Bi_2O_3 含量を有する。

【0018】

本発明によるガラス着色剤の別の好ましい実施態様によれば、このガラス着色剤は、上位概念に記載されたガラスフリットおよびビックスバイアイト構造の上位概念に記載された顔料以外に付加的に粒状の珪酸蒼鉛または珪酸亜鉛をガラス着色剤に対して30質量%までの量で含有する。珪酸蒼鉛または珪酸亜鉛は、ガラスエナメルを焼付けの際に部分的に結晶化し、ひいては成形の際に金型へのガラスエナメルの付着を回避させるようにするために、種晶材料である。記載された珪酸蒼鉛種晶材料および珪酸亜鉛種晶材料の代わりに、ガラス着色剤は、付着を阻止するための当業者に公知の別の薬剤を含有してよく、この種の薬剤は、先に記載された米国特許第5714420号明細書および欧州特許出願公開第0895969号明細書中に開示されており、このことに関しては、本願発明の開示の中に取り込まれている。このような物質は、殊に一連の珪酸蒼鉛、例えば $Bi_{12}SiO_{20}$ 、 $Bi_4(SiO_4)_3$ および Bi_2SiO_5 からの接種材料であり；また、珪酸亜鉛ならびに一連の鉄、銀、硼素および炭素からの元素の添加剤も同じ目的のために使用される。

30

40

【0019】

本発明によるガラス着色剤は、乾式塗布法、例えば静電噴霧により、ガラス上に施こされるとしても、一般にガラス着色剤を印刷ペーストの形で使用することは通常のことである。このような印刷ペーストにおいては、ガラス着色剤は、通常の有機媒体中で均一に懸濁され、媒体は、焼付けの間に完全に気泡なしに焼き付けられる。典型的な媒体は、有機性であり、パイン油、植物油、鉱油、低分子量の鉱油留分、トリデシルアルコール、合成樹脂および天然樹脂、例えば殊にアルキド樹脂およびアクリル樹脂を基礎とする別の組成を

50

有する。付加的に、ペーストには、表面活性剤および/または別の被膜形成変性剤が有効量で添加されてよい。適当な媒体は、UV硬化剤でもある。このような媒体は、当業者に公知であり、一般にアクリレート官能基または/およびメタクリレート官能基を含有する重合可能な単量体および/またはオリゴマーならびに光開始剤および重合抑制剤からなる。この種の代表的な系は、米国特許第4306012号明細書および米国特許第4649062号明細書に開示されている。UV硬化性系を含有する印刷ペーストは、周知のようにUV線で硬化される。

【0020】

特殊な場合に使用すべき媒体およびその量は、組成物の特殊な成分および望ましい粘度を考慮しながら選択される。一般に、印刷ペーストは、ガラス着色剤50~90質量%および媒体10~50質量%を含有する。特に好ましいのは、15~40質量%の範囲内の媒体の含量である。印刷ペーストは、多くの場合に粘稠であり、この場合粘度は、塗布法および生成物の所定の使用に依存する。スクリーン印刷の目的のためには、20rpmでNo.7のスピンドルを有するB型粘度計を用いて20で測定された10~80Pa.s、有利に35~65Pa.sの範囲内の粘度が特に好適である。

10

【0021】

本発明によるガラス着色剤は、添加剤として充填剤、例えば珪酸、酸化アルミニウム、珪灰石、珪酸カルシウム化合物、硼珪酸アルミニウム、ナトリウム-カルシウム-珪酸アルミニウム化合物、長石および二酸化チタンを含有してよい。

【0022】

また、前記の印刷ペーストを使用しながら、通常の方法で、その側で再循環可能な黒色ガラスエナメルをガラス支持体上に製造するために採用することができる転写体を製造することもできる。このような転写体は、平面上の担体材料上、殊に厚紙上に水活性可能または熱活性可能な分離層およびその上に、本発明によるガラス着色剤を含有しかつ有利に本発明による印刷ペーストを使用しながら、例えばスクリーン印刷により施こされた装飾層を有する。装飾層は、通常の被膜層で覆われている。この種の転写体の製造および使用は、一般に公知であり、本発明による転写体は、公知技術水準のものと、装飾層中に含有されているガラス着色剤の選択によって区別される。

20

【0023】

また、再循環可能な黒色ガラスエナメルを製造する方法も見い出された：この場合には、ガラス支持体上に直接印刷または間接印刷により、装飾形成層中で本発明によるガラス着色剤を含有する組成物がガラス支持体の少なくとも一部の上に施こされる。印刷ペーストは、常法により、例えばスクリーン印刷、剥離法、噴霧法、刷毛塗り、ロール被覆法等により支持体上に塗布されてよい。スクリーン印刷は、組成物をガラス支持体上、殊にガラス板上に施こす場合に有利である。ガラスエナメルを湾曲した面上に施こすために、殊に転写技術が適している。組成物が無機媒体を含有する印刷ペーストである場合には、塗布に続いて、通常の印刷技術、例えばスクリーン印刷技術およびタンポン転写技術を用いて乾燥工程および/または硬化工程が接続され、この場合には、溶剤の大部分が蒸発しおよび/または存在する結合剤が硬化する。ガラス支持体上に施こされたエナメル層は、500~750、特に520~650の範囲内、殊に530~620で焼き付けられる。本方法の特性は、装飾形成層が装飾形成成分として本発明によるガラス着色剤を含有することにある。ガラス板の場合には、焼付け工程は、しばしば形状付与と関連している。

30

40

【0024】

また、直接印刷法を用いる代わりに、転写によりガラス支持体上、殊にガラス板上にガラスエナメルを施こすことができる。本発明による転写に含まれるガラス着色剤は、焼付けの際に再循環可能な黒色ガラスエナメルの形成を生じさせる。

【0025】

また、本発明は、再循環可能な黒色ガラスエナメルを備えたガラス支持体、殊に少なくとも部分的にエナメル化された自動車用窓ガラスに関し、この場合このガラスエナメルは、本発明によるガラス着色剤から形成されたものである。ガラス支持体、例えば窓ガラスお

50

よび建築用ガラスならびにガラスからなる道具および飲み物用容器の代わりに、本発明による黒色ガラスエナメルは、セラミック支持体上および多孔質の材料からなる他の焼付け可能な支持体上に施すことができる。

【0026】

本発明によるガラス着色剤の利点は、このガラス着色剤を簡単な方法で、本質的に上位概念によるガラスフリットを、ビックスバイアイト構造を有する上位概念によるマンガン顔料および存在する場合に添加剤と均質に混合することにより、製造することができる。このガラス着色剤は、公知方法で存在することができ、焼付けの場合にガラスエナメル層中に全く気泡を形成しない。意外なことに、褐色顔料の使用にも拘わらず、濃黒色の装飾が得られる。

【0027】

本発明を次の実施例につきさらに詳説する。

【0028】

【実施例】

実施例1および2ならびに比較例1~3

欧州特許出願公開第0790220号明細書に記載のカリウム - チタン - 硼珪酸塩を基礎とするガラスフリットを、種々の有色顔料それぞれ20質量%と混合し、比較可能な条件下で印刷可能なスクリーン印刷用ペーストに加工する。ガラスフリットは、次のものから成り立っていた(質量%での記載): SiO_2 39.0、 TiO_2 18.8、 K_2O 19.5、 Fe_2O_3 4.5、 B_2O_3 17.3、 Al_2O_3 0.2、 SO_3 0.8。それぞれのガラス着色剤を通常のスクリン印刷媒体(Cerdec AGのNo.80893)中で混合装置および三本ロール機を用いてペースト化した。ペーストを簡単な条件下で24 μm の湿式層厚で4mmのガラス板上に印刷し、急速焼成炉中で660で4分間焼き付けた。焼き付けた有色層について、測定種D65/10°でCIELAB色測定装置を用いてガラスを通し L^* 値を黒に対する尺度として測定した。第1表は、使用された顔料ならびに L^* 値を含む。

【0029】

【表1】

第1表

No.	顔料	L^*
VB 1	Cu, Cr-スピネル	10,0
VB 2	Ni, Mn, Fe, Cr-スピネル	7,5
VB 3	Co, Mn, Fe, Cr-スピネル	8,3
B 1	ビックスバイアイト構造のFe/Mn = 1:1	8,7
B 2	ビックスバイアイト構造のFe/Mn = 0.04:1	12,0

【0030】

実施例B1およびB2と比較例VB1~VB3との比較により、選択されたフリット系をビックスバイアイト構造の顔料と一緒に使用しながら、本質的に再循環不可能なスピネルを基礎とする標準顔料を使用した場合と同様の大きさの程度の L^* 値が得られることが示される。更に、ビックスバイアイト構造および1対1のFe/Mn比を有する(Fe, Mn) $_2\text{O}_3$ の顔料が鉄の僅かな含量のみを有する顔料よりも明らかに濃い黒色を生じること

を認めることができる。

【0031】

実施例3および4ならびに比較例4

種々のガラスフリット75質量%とビックスバイアイト構造の $(Fe, Mn)_2O_3$ の顔料25質量%(Cerdec AGのFK260742)とからなるガラス着色剤を均質化して1つのガラス着色剤にし、引続きペースト化し、前記と同様に試験した。ガラスフリットとして、次のものを使用した: 比較例4においては、欧州特許出願公開第0370683号明細書の実施例1に記載のガラスフリット、実施例3においては、WO 98/25864の実施例1に記載の蒼鉛含有ガラスフリット、しかし、実施例4においては、酸化マンガンなしで実施例1および2に記載のK-Ti-硼珪酸塩。

10

【0032】

【表2】

第2表

No.	ガラスフリット	L*
VB 4	アルカリ金属-Zn-硼珪酸塩	9,2
B 3	アルカリ金属-Bi-硼珪酸塩	5,2
B 4	カリウム-Ti-硼珪酸塩	8,3

20

【0033】

試験により、本発明によるガラスフリットを使用しながら、本発明によらない亜鉛含有ガラスフリットを使用する場合よりも低いL値が達成されることが示される。その上、VB4に記載のガラスエナメルは、純粋な黒ではなく、褐色の色調を示した。

【0034】

実施例5

7000gの窓ガラス質量を有する自動車の後部窓ガラスは、 $(Fe, Mn)_2O_3$ 4gの量に相当する実施例1に記載のガラスエナメルを含有していた。0.06質量%の顔料含量は、フロートガラス熔融液に対して許容し得る量を下廻っていた。

30

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 オッフェンバッハ アム エンテンゼー 57

(72)発明者 ヒルデガルト パウルス

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ヴォルフスガングシュトラッセ 121

審査官 三崎 仁

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C03C1/00-14/00

INTERGLAD