

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5139327号
(P5139327)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl. F I
C O 4 B 41/86 (2006.01) C O 4 B 41/86 A

請求項の数 12 (全 25 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-552894 (P2008-552894) | (73) 特許権者 | 507385062 |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年6月21日 (2007.6.21) | | ユー. エス. ボラックス インコーポレイ |
| (65) 公表番号 | 特表2009-525251 (P2009-525251A) | | テッド |
| (43) 公表日 | 平成21年7月9日 (2009.7.9) | | アメリカ合衆国 80111 コロラド、 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/GB2007/002322 | | グリーンウッド ビレッジ、 イー. メー |
| (87) 国際公開番号 | W02007/148101 | | ブルウッド アベニュー 8051 |
| (87) 国際公開日 | 平成19年12月27日 (2007.12.27) | (74) 代理人 | 110000855 |
| 審査請求日 | 平成20年8月4日 (2008.8.4) | | 特許業務法人浅村特許事務所 |
| (31) 優先権主張番号 | 0612316.0 | (74) 代理人 | 100066692 |
| (32) 優先日 | 平成18年6月21日 (2006.6.21) | | 弁理士 浅村 皓 |
| (33) 優先権主張国 | 英国 (GB) | (74) 代理人 | 100072040 |
| | | | 弁理士 浅村 肇 |
| | | (74) 代理人 | 100122655 |
| | | | 弁理士 浅野 裕一郎 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 釉薬組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

釉薬の生産用の、フリットを含まない、粉碎された硼素含有組成物であって、

酸化物 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 及び任意に CaO を、前記酸化物の相対的な重量比率が、前記酸化物の合計重量に基づいて、

- 10 から 18 % の B_2O_3
- 40 から 65 % の SiO_2
- 17 から 32 % の Al_2O_3
- 4 から 9 % の Na_2O 、及び
- 0 から 10 % の CaO

である割合で形成できる成分を含む混合物を 1050 から 1250 に加熱すること、及び、次いで、得られる組成物を粉碎すること、を含む方法によって得ることができる、一部結晶質且つ一部ガラス質であって、水と二酸化炭素を本質的に含まない、上記組成物。

【請求項2】

前記酸化物の前記割合が以下の通りである請求項1に記載の組成物：

- 10 から 13 % の B_2O_3
- 50 から 65 % の SiO_2
- 17 から 24 % の Al_2O_3
- 5 から 7 % の Na_2O 、及び
- 4 から 7 % の CaO 。

【請求項 3】

出発物質として、重量で、これら成分の合計重量に基づき、

| | |
|----------|------------|
| 硼酸ナトリウム | 10 - 30 % |
| 石英 | 20 - 30 % |
| カオリン | 40 - 50 % |
| ウォラストナイト | 7.5 - 15 % |

を用いる請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

釉薬組成物に使用する硼素含有組成物の調製方法であって、

酸化物 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 及び任意に CaO を、前記酸化物の相対的な重量比率が、前記酸化物の合計重量に基づいて、以下の通りに產生できる成分の混合物を含む粒状の組成物を、1050 から 1250 に加熱すること：

| |
|------------------------|
| 10 から 18 % の B_2O_3 |
| 40 から 65 % の SiO_2 |
| 17 から 32 % の Al_2O_3 |
| 4 から 9 % の Na_2O 、及び |
| 0 から 10 % の CaO 、並びに |

次いで、得られる組成物を粉砕すること、

を含む方法。

【請求項 5】

前記酸化物の前記割合が以下の通りである請求項 4 に記載の方法：

| |
|------------------------|
| 10 から 13 % の B_2O_3 |
| 50 から 65 % の SiO_2 |
| 17 から 24 % の Al_2O_3 |
| 5 から 7 % の Na_2O 、及び |
| 4 から 7 % の CaO 。 |

【請求項 6】

出発物質として、重量で、これら成分の合計重量に基づき、

| | |
|----------|------------|
| 硼酸ナトリウム | 10 - 30 % |
| 石英 | 20 - 30 % |
| カオリン | 40 - 50 % |
| ウォラストナイト | 7.5 - 15 % |

を用いる請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

請求項 4 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法によって調製される釉薬産生物に使用する硼素含有組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 3 又は 7 のいずれか一項に記載の硼素含有組成物を含む釉薬組成物。

【請求項 9】

硼素を含まないフリットも含有する請求項 8 に記載の釉薬組成物。

【請求項 10】

釉薬組成物における、請求項 1 ~ 3 又は 7 のいずれか一項に記載の硼素含有組成物の使用。

【請求項 11】

セラミック物品の施釉方法であって、前記セラミック物品の表面に、請求項 8 又は 9 に記載の釉薬組成物を適用すること、及び前記セラミック物品を焼成することを含む上記方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の方法によって施釉されたセラミック物品。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、典型的にはセラミック、特にセラミックタイルに適用する釉薬組成物において使用する硼素含有組成物、それらの調製、及びそれらを含む釉薬組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

セラミック釉薬技術は、数千年の間存在してきた。今日、釉薬をかけた品目は、セラミック食卓用器具、セラミック衛生器具、屋根瓦や煉瓦等の重い粘土製品、セラミック壁及び床タイルを包含する。一般的に、釉薬は、水性媒体中に、主成分として一以上のガラスフリットと、粘土等の他の原料を含む。釉薬におけるフリットの使用は、壁及び床タイルに偏っており、現今世界的に生産される全セラミックフリットの、おそらく95%より多くを占める。

10

【0003】

食卓用器具、重粘土、及び壁/床タイル用の釉薬は、典型的にはフリットを含む。しかしながら、衛生器具用の釉薬は、含有せず、また、通常、粘土及び他の鉱物等の原料のみと、他の精製された薬品から成り、これらは全て水に不溶性である。

【0004】

硼素は、長い間、釉薬組成物の重要な成分として認められてきた。従来技術では、フリット中に包含させて不溶性にすることによってのみ、硼素を釉薬中に組み入れることが可能である。酸化硼素としての硼素は、フリットとして添加されたとき、セラミック釉薬中で多くの有益な機能がある。例えば、それは熱膨張を増大させず、かつ化学的耐久性を改良する融剤である。酸化硼素は、釉薬における、有害な酸化鉛に対する必要性を排除するための、貴重な釉薬構成要素でもある。

20

【0005】

釉薬において酸化硼素を使用する強度は、釉薬の用途に依存する。一般に、釉薬に対する焼成温度が高いほど、必要な酸化硼素含量は低くなる。セラミックタイルにおいて、それが壁、床、多孔性又はガラス化したか否かに拘らず、殆ど全ての型のタイルにおいて、酸化硼素は相変わらず基本的成分のままである。例外は磁器タイルである。高い焼成温度はフリット中の硼素に対する必要性を打ち消し、また、硼素を含まないフリットは、この用途のために市販されている。

30

【0006】

フリットは、通常、適切な組成比の乾燥混合された原料バッチを炉へスクリュウで供給して、連続的に調製される。炉において、混合物を焼成に晒して熔融し、それに続く水中での速やかな冷却によってガラスを得る。このガラスは乾燥され、磨り潰されて細かい粒子となり、ガラスフリットを形成する。

【0007】

炉は、典型的には、一端に一基のガスバーナーと他端に原料仕込み部を備えた、脚柱上に支えられた耐火性の箱を含む。排出部は、普通、原料仕込み部の反対端にある。炉の寸法は、ガラス炉と比べて小さく、典型的な面積は10から12m²である。一基のバーナーに対する代替は、炉の側面に沿って幾つかの小さいバーナーを持たせることである。耐火性の内張りは、融合ジルコニア/アルミナであり、数年毎に交換しなければならない。

40

【0008】

燃焼系は、普通、空気/ガス、又は酸素/ガスによって燃やされる。空気/ガスに対しては熱効率がより低く、従ってエネルギー消費がより高い。エネルギーコストは、酸素/ガス燃料に対する酸素のコストに起因して、必ずしもより高くはない。

【0009】

エネルギー消費は、炉の型(燃焼系と、存在するなら熱回収系)と、フリットの型に依存する。典型的な値は、空気/ガスに対して、フリットのトン当たりガスが290Nm³、酸素/ガス燃料に対してフリットのトン当たりガスが190Nm³である。これは、フリットのトン当たり3.2及び2.1MWhと等価である。

50

【 0 0 1 0 】

炉は、埃と揮発性種の両者を放出する。両者は、およそ200 で作動するバッグフィルター中に捕獲される。揮発性のものは冷却されて凝縮し、埃と共に捕獲できる。埃放出物は一群の物質で、燃焼ガス中に混入され、ある範囲の組成を持つことができる。揮発性種は主に硼酸塩であり、1200 より上で、特に湿った雰囲気中で揮発性である。フィルターからの物質は炉の中へと再循環される。炉当たり一つのフィルターを持つことが普通である。プラントによっては、全体のプラントに対して一つの設備を持つときがあるが、これは埃の再循環を遥かに困難にする。バッグフィルターに対する代替品は静電沈降装置だが、これらは一般的ではない。

【 0 0 1 1 】

フリットに対する原料バッチは、乾式混合され、空気圧コンベヤーによって、炉より前にサイロへ運ばれる。そこから、それは、炉中へとスクリューで供給される。混合物は、炉の一端で一つの塊になる。この塊は、供給速度を制御することによって、一定に保たれる。制御される他のパラメータは、炉中の温度及び圧力である。熔融温度は、通常、1450 - 1500 である。混合物が溶けるにつれて、炉の底に厚さ2 - 10 cmの薄い層を形成し、また、それが存在する炉の堰を越えて、又は炉の床の穴を通して流れ落ちる。熔融粘度を低く保つためにこの点に小さなバーナーがあることもある。

【 0 0 1 2 】

熔融液は水浴中で急冷されてガラスを産生する。ガラスは、振動しているベルトによって水浴から抽出され、乾燥され、粉碎され、及びガラスフリットとして、適切な貯蔵設備に運ばれる。

【 0 0 1 3 】

大部分のセラミックフリット生産者は非常に類似する範囲の生品を持っているが、フリットは、所望の最終用途に依存して多くの異なる組成を持つ。タイルは、タイルの本体を作成するために使用される物質、及びタイルが壁タイルか床タイルかに依存して、5つの分野に分類される。5分野のそれぞれの内部で、入手できる異なる型のフリットがあり、例えば、光沢のある透明な、光沢のある白い、及び艶消しの表面をもたらす。斯くして、典型的なフリット製造者は、おそらくは50程度の、品揃えが豊富な製品を持つ。これらの内、多分10のフリットがその産出量の80%を占め、これは光沢のある壁タイルに予定され、また、類似の組成を持つフリットを含む。残りは、全ての他の用途に対して他の20%の量を占める。これらは、処方に対して多くの修正を要求する。

【 0 0 1 4 】

例えば欧州において、フリット生産者に対して数多くの重要な課題がある。工場からの放出物に対して増大する圧力がある。放出物は、炉の排出物からの気体状の放出物が、冷却水及び洗浄水からの水性放出物である。問題になっている特定の種は、例えば NO_x 、 CO_2 及びB（気体状及び水溶液状）である。

【 0 0 1 5 】

生産コストは比較的高く、また、低コスト国と競争するために、エネルギー消費を低減させる等によって、低減させる必要がある。

【 0 0 1 6 】

適応性を増大させる要望もある。例えば、典型的には毎回、生産において組成の変更があり、中間組成物である約5トンの物質が産出される。これらは他の生産物と配合されなければならない。

【 0 0 1 7 】

セラミックタイル用の釉薬は幾つかの機能を持つ。これらは、審美的に心地よい外見を授け、多孔性のセラミック体に非多孔性の被覆を与え、十分な化学的耐久性を与え、硬度や耐摩擦性等の機械的耐久性を与え、及び耐滑り性を与える。

【 0 0 1 8 】

全てのタイルに対してこれらの利点の全てが要求されるわけではない。例えば、機械的耐久性及び耐滑り性は、壁タイルに対して重要ではない。

10

20

30

40

50

【0019】

昨今の釉薬処方ではタイルの型に依存して広く変わる。一般的に、焼成温度の上昇につれて、タイル釉薬中の必要とされるフリットの割合は減少し、原料の割合が増大する。(フリット中の硼素の割合も、焼成温度の上昇と共に減少する。)焼成温度は、二回焼成壁タイル、赤色本体一回焼成壁タイル、白色本体一回焼成壁タイル、赤色本体一回焼成床タイル、白色本体一回焼成床タイル、磁器タイルの順に上昇する。タイルに対して使用される最高焼成温度は、磁器タイルに対しておよそ1180 - 1220 である。

【0020】

殆ど全ての釉薬はセラミックタイルの表面に湿った状態で適用される。そこで、それらは、通常、湿式粉碎経路を通してフリットと原料から産生される。これは、普通、ボールミル中で行われる。急冷されたままのフリット粒子のサイズはビード製粉するためには大きすぎるからである。衛生陶器釉薬の幾つかは、ビード製粉によって製造される。この場合は全ての原料物質が粉末形状だからである。

10

【0021】

釉薬は、種々の自動化された方法の、任意の一つによって適用される。これは、スプレー、回転円板、ゴムローラー、又は落水(ベル)であってよい。最も普及している方法は、落水又はベル法であり、この場合、釉薬を金属ベルの外側表面上を流し落とすことによって造りだされた釉薬のカーテンの下を、タイルが動く。

【0022】

最も近代的なタイル技術は一回の高速焼成であり、その際、セラミックタイル本体と釉薬は同時に焼成される。典型的なサイクルは、冷却から冷却まで、長さが多分1時間足らずであり、最高温度は僅か数分である。僅かに古い技術は二回の高速焼成であり、その際、タイル本体は釉薬が適用される前に一回焼成され、そして、本体/釉薬の組合せが、次いで二回目に焼成される。この技術は、一回の焼成よりエネルギー効率及び労働効率が低く、このため、一回の焼成が開発されてから衰退している。

20

【0023】

フリットは、釉薬中で、所望の可溶性成分、ナトリウム、カリウム及び硼素を水に不性にするために使用される。これらは不溶性である必要がある。可溶性の成分は乾燥工程の間に移動して、釉薬の欠陥を引起こすと共に、廃液中に存在するかもしれないので、排水問題の可能性を引起こすであろう。フリットは、釉薬の焼成工程自身の前に、初期の段階で溶融工程の開始も保証する。これは、釉薬焼成工程における高い光沢が容易に得られることを保証する。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0024】

フリットに対する代替品が探索されてきた。これらは、これらを釉薬組成物において有用であらしめるために、フリットと基本的に同じ特性を発揮しなければならない。この物質は溶解性、特に硼素の溶解性が低くなければならない。さもないと、廃水の理由から望ましくない可溶性硼素と共に、釉薬の欠陥が起き易いかもしれないので、フリットとして十分に望ましいとはいえないであろう。それは、焼成の際に良好な釉薬の結果ももたらさねばならず、また、釉薬焼成工程の間に溶融するには、耐火性が良すぎてはならない。

40

【0025】

フリットを含有しない釉薬は既知である。c f i / B e r . D K G 79 (2002) No. 3中のA K a r t a lは、床タイル釉薬用のフリットを、か焼された、コールマナイトの様な天然硼素化合物で置き換える方法を記載する。か焼されたコールマナイトは、壁タイル釉薬、特に一回焼成壁タイル釉薬用フリットの一部代替品としても推薦されている。しかしながら、この引例に従って得られる組成物は、硼素の水溶性がフリットより顕著に高く、斯くして、この様な組成物の用途を限定している。

【0026】

特開昭57-027942は、市販の廃ガラスを含み、ウレクサイトを加えてスラリー

50

を与える釉薬を記載する。ウレクサイトは、5 - 10 重量%の酸化ナトリウム、10 - 20 重量%の酸化カルシウム、及び40 - 50 重量%の酸化硼素を含む鉱物である。

【課題を解決するための手段】

【0027】

本発明の第一の側面に従って、釉薬の生産に使用される硼素含有組成物が提供される。この組成物は、か焼が起こるのに十分に高いが、均一な熔融物を形成するためには不十分な温度、好適には750から1300の温度に、その加熱条件下で、酸化物 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 及び随意に CaO を、それら酸化物の相対的な重量比率が、それら酸化物の合計重量に基づいて、

10から18%の B_2O_3

40から65%の SiO_2

17から32%の Al_2O_3

4から9%の Na_2O 、及び

0から10%の CaO

である割合で形成できる成分を含む混合物を加熱することを含む方法によって得ることができる。

【0028】

本発明に係る硼素含有組成物は、フリットを含まない釉薬組成物に使用して、施釉組成物に一般的に使用される、硼素の溶解度が低い硼素含有釉薬を提供するために使用できる。

【0029】

本発明に係る硼素含有組成物は、従来の釉薬組成物の要求を満たす優れた光沢と耐久性を持つ、フリットを含まない釉薬組成物において使用できる。

【0030】

本発明に係る硼素含有組成物は、従来のフリット含有釉薬組成物の基準を満たすフリットを含まない釉薬組成物でセラミック物品を施釉することに使用できる。

【0031】

本発明に係る硼素含有組成物は、釉薬組成物中のフリットの、全面的な、又は部分的な置換えに使用できる。

【0032】

驚くべきことに、本発明に係る硼素含有組成物をフリットを含まない釉薬組成物において使用でき、この組成物は、硼素の溶解度が硼素含有フリットと同程度に低く、また、これまで記載されたフリットを含まない組成物より遥かに低い釉薬を提供することを見出した。

【0033】

本発明の第二の側面に従って、本発明に係る硼素含有組成物を含有する釉薬組成物、好適にはフリットを含まない、又は硼素を含まないフリットを含有する釉薬組成物、が提供される。

【0034】

本発明の別の側面に従って、釉薬組成物、好適にはフリットを含まない、又は硼素を含まないフリット含有釉薬組成物における、本発明に係る硼素含有組成物の使用が提供される。

【0035】

本発明の更なる側面に従って、釉薬組成物において使用する硼素含有組成物の調製方法が提供される。その方法は、か焼が起こるのに十分に高いが、均一な熔融物を形成するためには不十分な温度、好適には750から1300の温度に、その加熱条件下で、酸化物 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 及び随意に CaO を、それら酸化物の相対的な重量比率が、それら酸化物の合計重量に基づいて、

10から18%の B_2O_3

40から65%の SiO_2

10

20

30

40

50

17から32%の Al_2O_3
4から9%の Na_2O 、及び
0から10%の CaO

である割合で生じさせることができる成分の混合物を含む粒状の組成物を加熱すること、並びに、次いで得られた組成物を粉碎すること、を含む。

【0036】

本発明の更なる側面に従って、セラミック物品の表面に本発明に係る釉薬組成物を適用することと、そのセラミック物品を焼成することを含む、セラミック物品に施釉する方法が提供される。

10

【0037】

本発明は、本発明に係る方法によって施釉されたセラミック物品も提供する。

【0038】

原料は、加熱の際に均一な熔融物を形成しない。これは、均一なガラスを形成させるために熔融することを含むフリットの生産と、特に対照を成す。従って、本発明に係る硼素含有組成物は、フリットより低い温度で、斯くして、より低いコストで、製造することができる。

【0039】

更に、フリット炉からの硼素の放出に伴う問題は、本発明に従って、実質的に除去されるであろう。か焼温度は、典型的なフリット熔融温度より、典型的には500 低く、また、か焼時間は、フリット製造のためのそれより、およそ70%短い。これは、釉薬の焼成に必要とされるエネルギーに影響を与えずに、セラミック釉薬の生産に必要とされるエネルギーの非常に顕著な低減をもたらす。即ち、施釉工程は、従来のフリット含有釉薬と本発明に係るそれらの両方に対して、本質的に同じである。

20

【0040】

本発明に係る組成物を含有する釉薬のコストは、典型的には、従来のフリット化された釉薬に対するより低い。これは、釉薬中のか焼された組成物の量が、一般的に、従来の釉薬に必要とされるフリットの量より少ないためである。か焼された組成物の全体のコストも、フリットの組成に依存して、フリットのコストより低いかもしれない。

【0041】

本発明に従って使用される原料は、か焼条件下で、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、及び随意に CaO を形成する。最も好適には、 B_2O_3 及び Na_2O 源として働く硼酸ナトリウム、 Al_2O_3 及び SiO_2 源として働くカオリン、 SiO_2 源として働く石英、及び随意に、 CaO 源として働くウォラストナイトの混合物が使用されてよい。

30

【0042】

これらの原料の、これらの成分の合計重量に基づく好ましい割合は、重量で、以下の通りである。

【0043】

【表 1】

| | 好ましい範囲 | 特に好ましい |
|----------|-----------|--------|
| 硼酸ナトリウム | 10 - 30% | 20% |
| 石英 | 20 - 30% | 25% |
| カオリン | 40 - 50% | 45% |
| ウォラストナイト | 7.5 - 15% | 10% |

10

【0044】

ある種の用途に対して有用と思われる、硼素含有組成物の所望の酸化物含量を得るために、他の物質を使用してよい。

【0045】

組成物の成分の各々は、特定の機能のために役立つ。

【0046】

硼素は、か焼工程及び釉薬焼成工程において、強い融剤作用を提供する。硼素化合物は、か焼前に十分に混合されるように、粉体形態で使用しなければならない。硼酸ナトリウムの内、Neobor（登録商標）の商品名で市販されている四硼酸ナトリウム・5水和物（硼砂・5水和物）が好ましい。硼砂・10水和物も使用できるが、硼砂・5水和物ほどコスト効率がよくはない。硼酸、酸化硼素、及びコールマナイト等の非硼酸ナトリウムは酸化ナトリウムを含まず、それ故に、それらが、加熱の際に所望の酸化物の定義に対して等価である代替源からナトリウムを増強されない限り、硼酸ナトリウムほど、この用途に適切ではない。好適なこの様な物質はソーダ灰である。鉱物ウレクサイトは硼酸カルシウム・ナトリウムであり使用に適するが、それも又、硼砂・5水和物よりコスト効率が低い。

20

【0047】

シリカ（ SiO_2 ）は、硼酸塩及びいくらかのウォラストナイトとの反応によって、か焼の間に幾ばくかのガラス相をもたらす。もしシリカを用いなければ、得られる組成物は所望の低い水溶性を持つであろうが、釉薬の構成物として使用するには耐火性が高すぎるであろう。好ましい石英の、粒子サイズは重要である。もし大きすぎると、か焼の間に十分に反応せず、これはか焼された組成物中に溶かされなかった石英粒子を生じさせる。これらは、焼成の間に釉薬に溶けないので、今度は、釉薬の光沢を低くさせる。本発明において使用される石英の好ましい粒子サイズは、400メッシュ（ $D_{50} : 11\mu m$ ）より小さく、例えば、Sifraco、Paris、製のMillisil C400である。石英の代替品は、他の、シリカに富んだ細かく粉碎された物質であるが、これらは、好適には鉄、チタン及び他の着色性酸化物も少なく最終的な釉薬の着色が最小になる様にすべきである。これらは、例えば、長石、長石質の砂、又は粉碎された浮揚物若しくはコンテナガラスカレット（透明、着色していない）等の廃棄物であってよい。

30

40

【0048】

カオリンは、アルミナ（ Al_2O_3 ）を提供して本発明の硼素含有組成物に低い水溶性を付与する、好ましい物質である。それは、 SiO_2 成分の一部も供給する。これが無いと、組成物の水溶性が、通常、セラミックフリットより顕著に高く、それらを、釉薬用途に不適切にするであろう。カオリンの質（不純物として存在する着色酸化物の割合）は、釉薬の黄ばみを最小化するために重要であり、また、高くなければならない。カオリンは粉体として使用される。カオリンの主な機能は Al_2O_3 を提供することだが、 Al_2O_3 に富み、並びに、鉄、チタン及び他の着色性酸化物が少なく、仕上げられた釉薬における望ましくない着色を最小化する、他の粉体化物質である適切な代替品がある。例えば、

50

長石、カイヤナイト/アンダルサイト/シリマナイト(全て $Al_2O_3 - SiO_2$)、ムライト($2Al_2O_3 - 2SiO_2$)、か焼アルミナ(Al_2O_3)、及びアルミナ・3水和物($Al(OH)_3$)がある。

【0049】

一般に、カオリンは良好な結果をもたらす、及びアルミナを添加するために最も経済的なやり方である。しかしながら、全てのカオリンは、いかに「きれい」で高品質であっても、不純物として、 Fe_2O_3 及び TiO_2 等の幾ばくかの着色性酸化物を含有する。これらの酸化物は、か焼された物質を伴って処方された何等かの釉薬に薄い黄色を付与して、釉薬の品質を低減させることがあり得る。このような場合、着色性酸化物の添加を避けるため、処方中のカオリンを部分的に、又は全部アルミナで置換える必要があるときは、追加の石英が必要とされるであろう。これは原料コストを直撃し、それを増大させる。

10

【0050】

ウォラストナイトは好ましい酸化カルシウム(CaO)源を提供し、ガラス質相中の硼酸塩及び石英と反応させる。 CaO の存在は、か焼温度に顕著な効果を有し、それをおよそ100低減させる。それは、釉薬中に使用されたとき、か焼された硼酸塩の耐火性も低減させ、より高い光沢をもたらす。 CaO の他の形態、例えば、生石灰(CaO)、消石灰($Ca(OH)_2$)及び石灰石($CaCO_3$)を使用できるが、これらは、か焼工程の間にガスの放出を引起すので、適切性がより低い。ウォラストナイトは、典型的には、粒子サイズが75 μm 未満の粉体として使用される。

【0051】

20

原料の加熱は、か焼を達成するために十分な高温までであり、それによって水及び二酸化炭素が追い出される。しかしながら、この温度は、混合物の溶融をもたらす程高くはない。細かく分割された形態の、混合された原料は、典型的には750から1300、好ましくは1050から1250の温度に、典型的には90分間加熱される。この範囲の高温端に向かう温度が使用される場合には、より短い加熱時間を用いてよい。この加熱条件下、形成される酸化物の間に何等かの相互作用があつてよく、また、産生物は一般的に、一部結晶質、一部ガラス質であつてよい。しかしながら、この相互作用の本質は十分には理解されていない。

【0052】

本発明に係る硼素含有組成物は、か焼が起きるには十分に高いが、均一な溶融物の形成には不十分な温度に、好適には750から1300の温度に加熱することによって調製される。これにより、硼素の溶解性が、硼素含有フリットの硼素の溶解性程に低い物質が得られる。これは、驚くべきことである。組成物の完全な溶解を使用せず、及び、硼素を不溶性にするには硼素含有フリット、又はガラス組成物を完全に溶解させることが必要であると、一般的に受け入れられているからである。

30

【0053】

本発明に係る組成物の調製方法は、 $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ 系における低温共融を計画的に利用する(*G. W. Morey, J. Soc. Glass. Tech., 35, 270 (1951)*)を見よ、この内容を、引用により本明細書に援用する)。

【0054】

40

共融は577の温度で起こり、また、 Na_2O 、 B_2O_3 及び SiO_2 を含有する混合物を加熱すると、この温度で反応が始まり、幾ばくかのガラス質の物質が形成されるであろう。更に加熱すると、このガラス質の物質が他の原料から幾ばくかの Al_2O_3 を溶かし出し始め、これはその耐久性を増大させる、言い換えると、その水への溶解性を減少させるであろう。これが、本発明に係る硼素含有組成物が溶解度の低い硼素を伴って産生される機序である。それにしても、硼素の溶解性が、これまで測定されているほどに低いのは、驚くべきことである。

【0055】

典型的には、本発明の硼素含有釉薬成分は、微細に分割された原料を、先ず乾燥混合することにより作られてよい。それらの物質が柔らかい塊(クラム)を形成するまで水をゆ

50

っくり添加する。このクラムを、全ての水が除去されるまで、100 で乾燥する。小規模生産に対しては、か焼は、乾燥されたクラムを焼成粘土坩堝等の適切な容器に置き、それを炉、典型的には電気マッフル炉中で焼成して実施してよい。典型的な加熱サイクルの一つは、10 /分で、一般的に1050から1250 の選択した温度までである。それを、この温度におよそ90分間保持し、次いで、炉のスイッチを切って自然冷却し、か焼段階を完結させる。

【0056】

加熱処理の後、その物質を容器から取り出し、注意深く砕く。物質の硬さを考慮して、いかなる金属部分からも保護し、釉薬の欠陥につながる可能性のある汚染を避ける。

【0057】

得られる物質の外観は、セラミックフリットから明確に識別できる。セラミックフリットは殆ど常に透明で、幾ばくかの着色性不純物の存在による薄い青又は緑色であることが多い。本発明に係る物質は不透明で、典型的にはクリーム様白色、ときにはピンクの色合いである(組成に依る)。

【0058】

大規模の調製に対しては、原料を水と共に粒状とし、しかし、次いで、連続式回転か焼装置等の適切な手段でか焼する。この方法は、か焼の間に粒子が相互に接着せず、斯くして粉末にする前に砕く必要性を取り除くことを保証する。

【0059】

本発明に係る好ましい硼素含有釉薬の成分は、重量で以下を含む：

| | | 好ましい | 特に好ましい |
|-------|--------------------------------|-----------|----------|
| (i) | SiO ₂ | 50 - 65 % | 60 . 5 % |
| (ii) | Al ₂ O ₃ | 17 - 24 % | 19 % |
| (iii) | B ₂ O ₃ | 10 - 13 % | 10 . 5 % |
| (iv) | CaO | 4 - 7 % | 5 % |
| (v) | Na ₂ O | 5 - 7 % | 5 %。 |

【0060】

残差は、一般的に、全組成物に対してFe₂O₃、MgO、K₂O及びTiO₂の任意のものを1%未満、及びZrO₂、BaO、PbO、P₂O₅及びSrOを0.1%未満含む不純物によって補償される。

【0061】

本発明に係る硼素含有組成物は、フリットを含まない釉薬組成物において使用されてよい。あるいは、本発明に係る釉薬組成物は、本発明に係る硼素含有釉薬組成物のほかに、フリット、特に硼素を含まないフリットを含有してよい。

【0062】

本発明に係る釉薬は、普通、本発明に係る釉薬成分、随意のフリット成分、粘土及び全ての他の少量添加物を含み、水に分散されてスラリーを形成する。

【0063】

典型的には、施釉のために、65と70%の間の固形分を持つ、本発明に係るスラリー形状の釉薬組成物は、プレスされ乾燥された素地上に被覆され、被覆されたセラミック体は1100と1200 の間の温度で焼成される。本発明に従って施釉されてよいセラミック体は、壁タイルと床タイルを包含し、また、これらは、使用される釉薬の組成に従って、光沢のある、マット又は縞子の外観を備えるであろう。

【0064】

本発明の釉薬組成物は、エンゴーベ(化粧土)にも適用できる。エンゴーベは、しばしば施釉の前にタイル本体に適用される不透明な被覆である。その機能は、例えば、赤い粘土を使用して産生されたとき、タイル本体を覆い隠すことである。エンゴーベは、伝統的に、フリットと原料を含有するが、フリット含量は、典型的には釉薬におけるよりもずっと少ない。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明に係る一つの硼素含有組成物で、例えば床タイル用の一連の釉薬を生産することができる。これは、その釉薬中に使用される他の成分の割合を加減することによって達成される。このことを、フリットで、同じ程度まですることはできない。このため、幾つかの、又は多くのフリット組成物を、本発明に係る単一の組成物で置換えることができる。

【0066】

本発明に係る組成物で達成される釉薬の外観は、伝統的なフリット系釉薬で達成される外観に非常に類似している。

【0067】

以下の実施例を参照して、本発明を更に例証する。

【0068】

(実施例1)

細かく分割したナトリウム・4水塩・5水塩 (Neobor、Borax Europe社製、80g)、石英(100g)、カオリン(180g)、及びウオラストナイト(40g)を、低速で回転する小型ミキサー中で乾式混合した。シリンジを介して、混合物がクラムを形成するまでゆっくり水を添加した。クラムを、完全に乾燥するまで100で加熱した。乾燥した産物を焼成粘土坩堝に移し、電気マッフル炉中に置いた。炉を10/分の速度で、最高温度1050まで加熱し、その温度に90分間保持した。次いで、炉の電気を切り、炉の中で、坩堝を室温まで冷却した。

【0069】

産生物を取り出し、プラスチックフィルム中に包み、ハンマーで砕いた。

【0070】

得られた組成物は、クリーム状白色の不透明で、粒子形状であった。

【0071】

(実施例2-4)

以下の組成を持つ原料混合物と条件を用いて、実施例1の方法をなぞった。

【0072】

【表2】

| 実施例 | Neobor (ホウ砂五水塩) (g) | 石英 (g) | カオリン (g) | ウオラストナイト (g) | 温度 (°C) |
|-----|---------------------------|-----------|-------------|-----------------|------------|
| 2 | 104 | 58 | 188 | 50 | 1050 |
| 3 | 120 | | 280 | | 1250 |
| 4 | 100 | 80 | 220 | | 1150 |

【0073】

得られた組成物は、外観が実施例1の組成物と似ていた。

【0074】

実施例1-4で使用した原料は、形成される酸化物の重量比が以下になる様な割合であった。

【0075】

10

20

30

40

【表 3】

| 実施例 | B ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Na ₂ O (%) | CaO (%) |
|-----|-----------------------------------|----------------------|------------------------------------|-----------------------|---------|
| 1 | 10.5 | 60.5 | 19 | 5 | 5 |
| 2 | 13 | 51 | 20 | 6.6 | 7 |
| 3 | 17 | 41 | 31 | 8 | - |
| 4 | 13 | 54 | 24 | 6.6 | - |

10

【0076】

各場合において、100%への残量は不純物が占めた。

【0077】

(実施例5-14)

実施例1-4で得た組成物を釉薬組成物中に処方し、これをセラミック壁タイルに適用して焼成した。

【0078】

次いで、釉薬の特徴付けテストを行った。

【0079】

従来のフリット含有釉薬組成物を用いた比較テストを、実施例5-11の各々において行った。比較結果は、本発明に係る釉薬は、外観が、硼素フリットを含有する従来の釉薬と実質的に同一であることを実証している。更に、これらの、耐久性等の他の特性は本質的に同じであり、斯くして、それらをタイル及び他のセラミック等のセラミック基板に使用する非常に適切な代替品としている。

20

【0080】

施釉方法及び特徴付けテストの条件は以下の通りであった。

【0081】

施釉方法

釉薬組成物の処方

成分を、実験室用高速ジャーミルで、アルミナ研磨ボールを使用して製粉した。スラリー固形分70%を使用し、湿式法(水で)を使用した。また、釉薬は、カルボキシメチルセルロースバインダーとトリポリ燐酸ナトリウム解膠剤を含有した。これら両者は、釉薬固形分に対して0.3%を、製粉前に水に添加した。釉薬は、標準の40μm篩上の残留物が1%未満になるまで製粉した。

30

【0082】

塗布

釉薬組成物を、改変したペンキフィルム塗布装置を用いてセラミック壁タイルに塗布した。塗布装置は、幅0.6mmのスロットを持ち、釉薬は、それを通り抜けて流れた。塗布装置の速度及びスロット幅は、g/m²単位の釉薬堆積物の乾燥重量が、工業的塗布と同様であることを保証する様に選択した。典型的には600から800g/m²が得られた。

40

【0083】

焼成

釉薬の焼成は、電気実験室炉中、加熱及び冷却速度を25 /分、最高温度において6分間で行った。

【0084】

釉薬特徴付けテスト

釉薬の色

これは、分光光度計及びCIEラボ座標系を用いて測定した。

【0085】

50

結果において、

’ L ’ = 白 / 黒

1 0 0 = 白

’ a ’ = 赤 / 緑、正 = 赤

’ b ’ = 黄 / 青、正 = 黄。

【 0 0 8 6 】

光沢

光沢は、60°光沢計を使用して測定した。

【 0 0 8 7 】

釉薬封止温度

これは、それより高温では釉薬がガス透過性ではない温度である。それは、もしも封止温度が低過ぎると、閉じ込められたガスに起因して釉薬の欠陥が生じ得るので、重要である。封止温度は、普通通りに釉薬を焼成することによって、ただし、最高温度を10 間隔で変えて、測定した。焼成された釉薬は、色素浸透試験を使用して検査し、それらが封止されているか否かを決定した。この様にして、封止温度を10 の範囲で特定することができる。

10

【 0 0 8 8 】

高温顕微鏡パラメーター

焼結、軟化、球形、半球形及び溶融点は、全て高温顕微鏡を用いて測定した。試料は、製粉し乾燥した釉薬から、小さい手動金型で圧縮することによって調製した。微量の水を使用して、試料を固まらせた。それは、高さ3 mm、直径2 mmの円筒形であった。試料を顕微鏡内に導入し、一定速度（典型的には25 /分）で加熱し、画像の輪郭をコンピュータで記録した。加熱サイクルの終了時に、画像解析を用いて画像を自動的に加工し、上記5つのパラメータを決定した。

20

【 0 0 8 9 】

化学反応性 / 耐久性

これらの試験は、標準UNE - EN ISO 10545 - 13 . 1に従って行った。

【 0 0 9 0 】

釉薬タイルの表面を酸又はアルカリ溶液で拭い、印を付けた（油性マジック又は鉛筆で）。次いで、その印を取り除いたとき何等かの目に見える影響があるか否かを観察した。

30

GHB - 油性マジックが使用されたとき、目に見える影響は何も無いことを示す。

GHA - 鉛筆が使用されたとき、目に見える影響は何も無いことを示す。

【 0 0 9 1 】

（実施例5）

特定の成分から釉薬組成物を調製し、エンゴベを持つ壁タイルに適用し、及び1100 で焼成してマット仕上げを用意した。高温顕微鏡、及び化学反応性 / 耐久性試験と共に、光沢及び色相測定を行った。

【 0 0 9 2 】

【表 4】

| 成分 | 従来 of 釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|--------------|----------------------|-------------|
| カオリン | 8 | 8 |
| 実施例1の産生物 | | 28.6 |
| ソーダ長石 | 30 | 30 |
| ウオラストナイト | | 41.4 |
| 従来 of 硼素フリット | 70 | |
| 合計 | 108 | 108 |

10

【0093】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【0094】

【表 5】

| 釉薬の色と光沢 | | |
|---------|-------|-------|
| L | 92.3 | 91.1 |
| a | -0.49 | -0.74 |
| b | 5.18 | 6.53 |
| 光沢 (%) | 51 | 16 |

20

【0095】

【表 6】

| 高温顕微鏡特性 | | |
|-----------|------|------|
| 収縮の開始(°C) | 860 | 955 |
| 収縮の終了(°C) | 1020 | 1100 |
| 軟化点(°C) | 1115 | 1125 |
| 球点(°C) | 1130 | 1150 |
| 半球点(°C) | 1170 | 1180 |
| 熔融点(°C) | 1205 | 1210 |

30

40

【0096】

【表 7】

| | | |
|----------------|-----|-----|
| 化学反応性 | | |
| 塩酸 18% | GHB | GHB |
| 乳酸 5% | GHA | GHB |
| 水酸化カリウム 100g/l | GHA | GHA |

【 0 0 9 7 】

10

(実施例 6)

特定の成分から釉薬組成物を調製し、赤色本体床タイル（エンゴベ有り、及び無し）に適用し、1140 で焼成した。得られた釉薬は光沢仕上がりであった。

【 0 0 9 8 】

【表 8】

| 成分 | 従来 of 釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|-----------------------|----------------------|-------------|
| カオリン | 7 | 8 |
| 実施例1の産生物 | | 30 |
| 石英 | 19 | |
| 酸化亜鉛 | | 5 |
| Zircosil 5* (ジルコシル 5) | 10 | 8 |
| 霞石閃長岩 | 9 | |
| ソーダ長石 | 17 | 57 |
| 従来 of 珪素フリット | 38 | |
| 合計 | 100 | 108 |

20

30

* ジルコシル 5 は、Johnson Matthey 製のジルコン乳濁剤である。

【 0 0 9 9 】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【 0 1 0 0 】

【表 9】

| 釉薬の色と光沢 | | |
|--------------|-------|-------|
| エンゴベを持たないタイル | | |
| L | 85.6 | 84.5 |
| a | -0.01 | -0.41 |
| b | -0.76 | 0.06 |
| 光沢 (%) | 68 | 78 |
| エンゴベを持つタイル | | |
| L | 91.9 | 91.0 |
| a | -0.23 | -0.70 |
| b | 1.75 | 3.56 |
| 光沢 (%) | 63 | 84 |

10

【0101】

(実施例7)

20

特定の成分から釉薬組成物を調製し、赤色本体床タイル（エンゴベ無し）に適用し、1140 で焼成した。得られた釉薬は繻子状仕上がりであった。

【0102】

【表10】

| 成分 | 従来の釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|-----------|-------------------|-------------|
| カオリン | 8 | 8 |
| 実施例1の産生物 | | 30 |
| ウオラストナイト | | 14 |
| 酸化亜鉛 | | 10 |
| アルミナ | | 8 |
| 霞石閃長岩 | 9 | |
| ソーダ長石 | 12 | 38 |
| 従来の珪素フリット | 70 | |
| 合計 | 99 | 108 |

30

40

【0103】

【表 1 1】

| | | |
|---------|------|------|
| 釉薬の色と光沢 | | |
| L | 74.0 | 67.9 |
| a | 0.61 | 0.87 |
| b | 2.09 | 3.58 |
| 光沢 (%) | 14 | 10 |

10

【 0 1 0 4 】

(実施例 8)

特定の成分から釉薬組成物を調製し、赤色本体床タイル(エンゴベ有り、及び無し)に適用し、1140 で焼成した。得られた釉薬はマット仕上がりであった。

【 0 1 0 5 】

【表 1 2】

| 成分 | 従来の釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|----------------------|-------------------|-------------|
| カオリン | 5 | 8 |
| 実施例1の産生物 | | 30 |
| 石英 | 4 | |
| 酸化亜鉛 | 2 | |
| アルミナ | 12 | |
| Zircosil 5 (ジルコシル 5) | 7 | 3 |
| 霞石閃長岩 | 12 | |
| ソーダ長石 | 14 | 67 |
| ウオラストナイト | 19 | |
| 従来の珪素フリット | 24 | |
| 合計 | 99 | 108 |

20

30

【 0 1 0 6 】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【 0 1 0 7 】

【表 1 3】

| 釉薬の色と光沢 | | |
|---------------|------|-------|
| エンゴーベを持たないタイル | | |
| L | 76.5 | 75.5 |
| a | 0.05 | 0.85 |
| b | 0.76 | 1.68 |
| 光沢 (%) | 4 | 4 |
| エンゴーベを持つタイル | | |
| L | 89.6 | 88.0 |
| a | 0.82 | -1.01 |
| b | 2.39 | 4.66 |
| 光沢 (%) | 8 | 3 |

10

【 0 1 0 8 】

(実施例 9)

20

特定の成分から釉薬組成物を調製し、磁器タイル（エンゴーベ有り、及び無し）に適用し、1180 で焼成した。得られた釉薬は光沢仕上がりであった。

【 0 1 0 9 】

【表 1 4】

| 成分 | 従来 of 釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|----------------------|----------------------|-------------|
| カオリン | 6 | 8 |
| 実施例1の産生物 | | 30 |
| 石英 | 16 | |
| 酸化亜鉛 | 0.5 | |
| アルミナ | 4 | |
| Zircosil 5 (ジルコシル 5) | 9 | 3 |
| ソーダ長石 | | 67 |
| 従来 of 珪素フリット | 64 | |
| 合計 | 99.5 | 108 |

30

40

【 0 1 1 0 】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【 0 1 1 1 】

【表 15】

| 釉薬の色と光沢 | | |
|--------------|------|------|
| エンゴベを持たないタイル | | |
| L | 88.4 | 88.2 |
| a | 0.32 | 0.06 |
| b | 3.77 | 4.13 |
| 光沢 (%) | 93 | 94 |
| エンゴベを持つタイル | | |
| L | 93.3 | 91.4 |
| a | 0.46 | 0.40 |
| b | 3.15 | 3.16 |
| 光沢 (%) | 95 | 94 |

10

【0112】

(実施例10)

特定の成分から釉薬組成物を調製し、磁器タイル（エンゴベ有り、及び無し）に適用し、1180 で焼成した。得られた釉薬は縺子状仕上がりであった。

20

【0113】

【表 16】

| 成分 | 従来 of 釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|----------------------|----------------------|-------------|
| カオリン | 6 | 8 |
| 実施例1の産生物 | | 30 |
| 酸化亜鉛 | | 6 |
| アルミナ | 3 | 6 |
| Zircosil 5 (ジルコシル 5) | | 3 |
| ソーダ長石 | 9 | 45 |
| ウオラストナイト | | 10 |
| 従来 of 珪素フリット | 72 | |
| 合計 | 100 | 108 |

30

40

【0114】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【0115】

【表 17】

| 釉薬の色と光沢 | | |
|--------------|-------|------|
| エンゴベを持たないタイル | | |
| L | 85.2 | 85.5 |
| a | 0.42 | 0.23 |
| b | 6.92 | 7.42 |
| 光沢 (%) | 11 | 17 |
| エンゴベを持つタイル | | |
| L | 92.0 | 91.3 |
| a | -0.43 | 0.37 |
| b | 3.61 | 4.7 |
| 光沢 (%) | 10 | 15 |

10

【0116】

(実施例11)

特定の成分から釉薬組成物を調製し、磁器タイル（エンゴベ無し）に適用し、1180 で焼成した。得られた釉薬はマット仕上がりであった。

20

【0117】

【表 18】

| 成分 | 従来の釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|----------------------|-------------------|-------------|
| カオリン | 5 | 8 |
| 実施例1の産生物 | | 30 |
| 石英 | 4 | |
| 酸化亜鉛 | 2 | |
| アルミナ | 12 | 3 |
| Zircosil 5 (ジルコシル 5) | 7 | 7 |
| 霞石閃長岩 | 12 | |
| ソーダ長石 | 14 | 50 |
| ウオラストナイト | 19 | 10 |
| 従来の珪素フリット | 24 | |
| 合計 | 99 | 108 |

30

40

【0118】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【0119】

【表 19】

| | | |
|---------|------|------|
| 釉薬の色と光沢 | | |
| L | 85.9 | 88.0 |
| a | 0.08 | 0.07 |
| b | 5.92 | 5.02 |
| 光沢 (%) | 7 | 14 |

10

【0120】

(実施例12)

以下に特定した成分を使用した実施例2の産生物を使用して、6種の異なる釉薬組成物を調製した。

【0121】

各釉薬組成物を壁タイルに適用し、以下に特定した2水準の焼成温度で焼成し、光沢レベルを測定した。

【0122】

【表20】

| 成分 | 釉薬の処方 (g) | | | | | |
|-------------------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | 実施例2の産生物 | 92 | 73.6 | 73.6 | 82.8 | 82.8 |
| スポジュミン (リシア輝石) | | 18.4 | | | | |
| 石英 | | | 18.4 | | | |
| 酸化亜鉛 | | | | 9.2 | | |
| アルミナ | | | | | 9.2 | |
| Zircosil 5 (シルコシル 5) | | | | | | 9.2 |
| カオリン | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| 光沢@ 1180°C | 89 | 91 | 76 | 95 | 91 | 92 |
| 光沢@ 1100°C | 83 | 81 | 77 | 95 | 85 | 90 |

20

30

【0123】

これらの結果は、実施例2の産生物を用いて、一連の光沢レベルの釉薬を容易に産出できることを示している。

40

【0124】

(実施例13)

この例は、従来の硼素含有フリットを含有する釉薬組成物を、本発明に係る、硼素を含まないフリットを含有する釉薬組成物と比較する。

【0125】

使用した、硼素を含まないフリットは、以下の原料(重量%)から従来の手法によって作成した。

BaCO₃ 5.8CaCO₃ 25.4

50

KNO_3 6.0
 石英 53.8
 ZnO 8.9。

【0126】

得られた硼素を含まないフリットは、以下の酸化物組成（重量％）を持っていた。

BaO 5.3
 CaO 16.8
 K_2O 3.4
 SiO_2 63.4
 ZnO 10.6。

10

【0127】

最後の0.5％を補償する少量の不純物は、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 及び SrO に由来した。

【0128】

以下の組成を持つ釉薬組成物を壁タイル（エンゴベ無し）に適用し、1100 - 1120 で焼成した。高い光沢のある透明な釉薬が得られた。

【0129】

【表21】

| 成分 | 従来 の釉薬 (比較) (g) | 発明に係る 釉薬 (g) |
|---------------|-----------------------|-----------------|
| カオリン | 8 | 8 |
| 実施例3の産生物 | | 18.5 |
| 硼素を含まないフリット | | 73.5 |
| 従来 の硼素フリット | 92 | |
| 合計 | 100 | 100 |

20

【0130】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【0131】

【表22】

| 釉薬の色と光沢 | | |
|-----------------|-------|-------|
| L | 89.5 | 89.1 |
| a | -0.51 | -0.62 |
| b | 3.58 | 2.81 |
| 光沢 @ 1120°C (%) | 98 | 97 |

40

【0132】

【表23】

| 釉薬の封止温度 | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 封止温度 (°C) | 940-950°C | 940-950°C |

【0133】

50

【表 2 4】

| 高温顕微鏡特性 | | |
|------------|------|------|
| 収縮の開始 (°C) | 820 | 820 |
| 収縮の終了 (°C) | 970 | 1070 |
| 軟化点 (°C) | 1030 | 1080 |
| 球点 (°C) | 1100 | 1120 |
| 半球点 (°C) | 1240 | 1210 |
| 熔融点 (°C) | 1270 | 1260 |

10

【0134】

この結果は、高温顕微鏡によって示された熔融挙動は異なっていたが、光沢及び色彩に関して、本発明に係る釉薬に対する焼成結果は、従来 of 釉薬に対するそれに非常に似ていたことを示している。

【0135】

実施例 3 の産生物も、フリットを伴わずに使用し、1180 で焼成された磁器タイルに対してマット状釉薬を産生させている。けれども、比較的高い熔融温度を考慮すると、それは、一般的に、より高い温度、即ち 1180 以上で焼成されるフリット化釉薬、又はマット釉薬中の使用に適する。

20

【0136】

(実施例 14)

この例も、ここでは実施例 4 の産生物に基づく本発明に係る釉薬組成物を含有する硼素を含まないフリットを伴う釉薬組成物を含有する従来 of 硼素含有フリットを含む。

【0137】

使用した硼素を含まないフリットは、以下の原料 (重量%) から従来 of 手法によって作成された。

30

| | |
|-------------------|------|
| BaCO ₃ | 6.2 |
| CaCO ₃ | 26.6 |
| KNO ₃ | 6.5 |
| 石英 | 51.3 |
| ZnO | 9.4。 |

【0138】

得られた硼素を含まないフリットは、以下の酸化物組成 (重量%) を持っていた。

| | |
|------------------|-------|
| BaO | 5.7 |
| CaO | 17.8 |
| K ₂ O | 3.7 |
| SiO ₂ | 61.0 |
| ZnO | 11.3。 |

40

【0139】

最後の 0.5% を補償する少量の不純物は、Al₂O₃、MgO、Na₂O 及び SrO に由来した。

【0140】

以下の組成を持つ釉薬組成物を壁タイル (エンゴベ無し) に適用し、1100 - 1120 で焼成した。高い光沢のある透明な釉薬が得られた。

【0141】

50

【表 2 5】

| 成分 | 従来の釉薬 (比較) (g) | 発明に係る釉薬 (g) |
|-------------|-------------------|-------------|
| カオリン | 8 | 8 |
| 実施例4の産生物 | | 23.2 |
| 硼素を含まないフリット | | 68.8 |
| 従来の硼素フリット | 92 | |
| 合計 | 100 | 100 |

10

【0142】

釉薬の特徴付けテストの結果は以下の通りであった。

【0143】

【表 2 6】

| 釉薬の光沢 | | |
|---------------|----|----|
| 1100°Cでの光沢(%) | 98 | 91 |

20

【0144】

【表 2 7】

| 釉薬の封止温度 | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 封止温度 (°C) | 940-950°C | 900-910°C |

【0145】

【表 2 8】

| 高温顕微鏡特性 | | |
|------------|------|-----------------|
| 収縮の開始 (°C) | 820 | 770 |
| 収縮の終了 (°C) | 970 | 970 |
| 軟化点 (°C) | 1030 | Irregular shape |
| 球点 (°C) | 1100 | 1150 |
| 半球点 (°C) | 1240 | 1180 |
| 熔融点 (°C) | 1270 | 1200 |

30

40

【0146】

この結果は、実施例4の産生物は、釉薬の外観において、実施例3の産生物に劣ったことを示している。しかしながら、この釉薬組成物は、従来の釉薬で被覆されたタイルに類似する特性を、実際に発揮した。

フロントページの続き

(74)代理人 100107504

弁理士 安藤 克則

(72)発明者 クック、サイモン、グレッグソン

イギリス国、ギルドフォード、ヤコブス ウェル、 ブランチャーズ ヒル、ブランチャーズ ヒル コテージズ 1

(72)発明者 ガリンド セルコス、ミゲル ホアキン

スペイン国、ベニカシウム、 アーブ . モントルネス、フェラドゥーラ 4シー

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開平05 - 270859 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 41/86

B28B 11/04

B28B 19/00

B05C 11/00

B05D 1/00