

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C03C 3/62	(45) 공고일자 1999년10월01일	(11) 등록번호 10-0222156	(24) 등록일자 1999년07월02일
(21) 출원번호 10-1992-0004738	(65) 공개번호 특1992-0017963	(43) 공개일자 1992년10월21일	
(22) 출원일자 1992년03월23일			
(30) 우선권주장 9103571 1991년03월25일 프랑스(FR)			
(73) 특허권자 데구사 (악티엔)게젤샤프트 볼커 버그달 독일 60311 프랑크푸르트(마인) 바이스프라우엔슈트라쎄 9			
(72) 발명자 제롬 앙게틸 프랑스공화국 8740 썽-레오나르-드-노블라 플라쎄 드라 폴르지알르 4 알랭 도제 프랑스공화국 87220 브와쎄이유 라 플랑슈 36			
(74) 대리인 이병호			

심사관 : 박용순

(54) 유리 원료, 이의 제조방법 및 은의 표면이동을 막기 위한 에나멜 차단층에서의 이의 용도

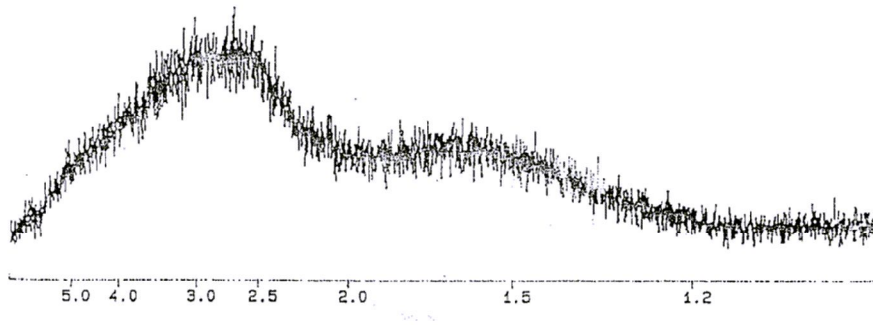
요약

본 발명은 유리 원료(glass frit), 이의 제조방법 및 은의 표면 이동을 막기 위한 에나멜 차단층에 있어서의 이의 용도에 관한 것이다.

또한 본 발명은 0.05 내지 15.0mol%의 황 및/또는 황화물, 및 황화아연을 함유함을 특징으로 하는 유리 원료, 및 산화물 및/또는 비-산화물(불소화물, 탄산염)의 혼합물을 1,000 내지 1,300℃의 온도에서 용융시킨 다음, 급냉시킴을 특징으로 하여, 0.05 내지 5mol%의 황, 황화아연 또는 기타 황화물을 함유하는 유리 원료를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 유리 원료 및 은의 표면 이동을 막기 위한 에나멜 차단층에 있어서의 이의 용도에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

유리 원료, 이의 제조 방법 및 은의 표면 이동을 막기 위한 에나멜 차단층에서의 이의 용도

[도면의 간단한 설명]

제1도는 실시예 3의 유리 원료(glass frit)를 사용하여 수득한 X선 회절 스펙트럼을 도시한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 플로트(float) 유리의 지지체와 은-기재 저항층 사이에서 열-활성화된 Ag⁺ 이온의 표면 이동(migration)을 방지할 수 있는, 유리 원료 자체 위에, 상도층내에 또는 에나멜(enamel)내에 스크린-인쇄된 유리 원료에 관한 것이다.

유리용 에나멜 조성물은 숙련자들 사이에 널리 공지되어 있다. 통상적으로, 에나멜조성물은 사용된 유리 원료(들)에 의해 공급된 유리질상 및 유색 불투명한 결정성 안료 상을 연소시킨 후, 이에 다른 화합물을 가하여 다양한 효과를 수득하는 방법으로 제조할 수 있다. 이들 에나멜 조성물은 각종 용도에 적합하여,

특히 자동차에서 창유리로서 사용하기 위해 열성형시킨 다음 템퍼링(tempering)시킬 수 있는 편평한 플로트 유리 시이트 외면에 테두리를 만들기 위해 사용할 수 있다.

원래는 차체에 유리 시이트(예: 윈드스크린, 후면 창 및 측면 창)를 고정시키기 위해 사용된 접착제를 태양 광선중의 자외선으로부터 보호할 목적으로 사용된, 검정색 또는 회색 에나멜의 스트립이 미학적 연구의 대상으로 대두되면서, 가열된 후 차의 측면은 집전기(collector) 및 전류 공급 전선의 연결 말단의 용접 부위를 은폐시키기 위해 특히 이들 에나멜을 사용하려는 시도가 있어 왔다. 현재, 만곡(curving) 및 템퍼링을 수행하기 위해 요구되는 열처리후에는, 어떠한 통상적인 에나멜 조성물도 포개진 형태로 적용된, 에나멜과 함께 가열된 집전기 또는 상술한 바와 같은 용접 부위를 완전하게 은폐시킬 수 없음을 밝혀냈다.

다양한 연구 결과, 열-활성화된 Ag^+ 양이온이 에나멜을 통해 저항층으로부터 에나멜/유리 경계면으로 이동하기 때문에, 강한 색채 대조가 나타나게 되어 에나멜로 은폐시킨 집전기의 존재가 드러나게 됨이 밝혀졌다. 이상과 같은 문제점을 해결하기 위해, 다음의 해결책들이 제안되었다.

미합중국 특허 제 4,837,383호에는 유리 원료를 기본으로 하는 유리용제, 안료, 알루미늄 원소 및/또는 산화 리튬 및 페이스트 제조용 비히클로 이루어진 에나멜을 사용하는 경우, 은의 표면 이동을 바람직하게 예방할 수 있다고 기술하고 있다. 유럽 특허원 제0 377 062호는 페이스트를 제조하기 전에 규소, 붕소, 탄소, 납 및/또는 은을 원소 형태로 가하여 은-기재 에나멜의 불투명도를 개선시키는 방법을 청구하고 있다. 비용(은), 매우 적은양의 원소(예: 규소 또는 붕소)를 도입시키기 위해 요구되는 특수한 작동 조건, 산에 대한 안정성(리튬) 또는 독성(납)의 명백한 이유로 인해, 상술한 유형의 첨가제의 첨가는 완전히 만족스럽지는 못한 것으로 증명되었다. 본 기술 분야의 최첨단 기술을 사용하여 상기와 같은 첨가물을 가하여 제조한 에나멜은, 은 집전기를 완벽하게 은폐시키려는 미학적 관심에도 불구하고, 자동차 산업 분야에서 현재 사용할 수 있는 색상의 범주를 검정색 계열 및 회색 계열로 제한한다. 또한, 수득되는 은폐 효과의 질은 전반적인 연소 사이클에 의해 크게 영향을 받는다.

따라서, 본 발명에서 언급되는 문제점은 편평한 유리 와 에나멜 차단층 및 이 에나멜 층위의 은 저항층의 조합물을 연소시키는 동안, 상술한 바와 같은 시스템의 단점을 나타내는, 은 양이온이 집전기로부터 유리로 표면 이동하는 것을 막기 위한 에나멜 차단층을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명은 상술한 바와 같은 첨가제의 페이스트의 제조 필요성을 제거함으로써 상기에서 언급한 바와 같은 문제점에 대해 총괄적인 해결책을 제공한다.

본 발명의 유리 원료는 0.05 내지 15.0 $mol\%$ 의 황 및/또는 황화물을 포함하고 황화아연을 포함함을 특징으로 한다. 본 발명의 다른 양태에서, 유리 원료는 산화아연을 바람직하게는 15내지 70중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 65중량% 양으로 함유한다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 유리 원료는 이산화규소를 15 내지 40중량%의 양으로 함유하고, 삼산화붕소를 5 내지 25중량%의 양으로 함유한다.

본 발명의 또 다른 양태에서, 유리 원료는 착색 금속 산화물을 함유한다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 산화물 및/또는 비산화물 화합물(불소화물, 탄산염)의 혼합물을 1,000 내지 1,300°C의 온도에서 용융시킨 다음, 급냉시켜 제조한, 0.05 내지 15 $mol\%$ 의 황, 황화아연 또는 기타의 황화물을 함유함을 특징으로 하는 유리 원료에 관한 것이다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 유리 시이트와 에나멜 차단층을 포함하는 하나 이상의 에나멜 층 및 이 에나멜 층위의 은 저항층의 조합물을 연소시키는 동안 은이 저항층으로부터 유리로 표면 이동하는 것을 막기 위한 에나멜 차단층을 제조하는 공정에서의 유리 원료의 용도에 관한 것이다.

본 발명에 이르러 유리 원료의 제조시에 산화물 및/또는 비산화물 화합물의 혼합물에 0.05 내지 15.0 $mol\%$ 의 황 또는 황화물(바람직하게는 황화아연)을 첨가함으로써 은을 기본으로 하는 저항 네트워크(network)의 집전기로부터 열-활성화된 Ag^+ 양이온이 유리 원료내로 확산되는 것을 방지하는 특성이 있는 유리-원료를 제공할 수 있음을 밝혀냈다. 유리 원료는 황 및/또는 황화물 이외에도, 다양한 조성을 갖는 적합한 산화물을 포함한다. 용융된 후 유리 원료를 제공하는 많은 상이한 일단의 산화물은 당해 기술분야의 숙련가에게 공지되어 있다.[참조예: 미합중국 특허 제4,892,847호, 유럽 특허원 제0 377 062호 및 유럽 특허원 제 0 294 502호].

산화물을 적절히 선택하여 유리 원료의 특성, 예를 들어, 이의 연화점, 열팽창계수 및 염기와 산에 대한 안정성을 결정한다. 통상적으로, 무색 유리 원료는 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MgO , Li_2O , B_2O_3 , Bi_2O_3 , SnO_2 , PbO , CaO , Na_2O , La_2O_3 , ZrO_2 , MnO , BaO , K_2O , V_2O_5 및 MoO_3 로부터 선택된 산화물을 함유하나, 예를 들어, P_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , NiO , CoO , WO_3 , CeO_2 등과 같은 다른 산화물도 또한 존재할 수 있다. 본 발명에 따르면, 보로실리케이트, 특히 아연 보로실리케이트를 기본으로 하는 유리 원료가 바람직하다. 이러한 이유로 해서, 유리 원료는 이산화규소를 15 내지 40중량%의 양으로 함유하고 삼산화붕소를 5 내지 25중량%의 양으로 함유하며, 바람직하게는 산화아연 15 내지 70중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 65중량%를 함유한다.

본 조성물을 용융시키기 전에 건조-혼합시키는 동안 황을 유향화(flowers of sulfur) 또는 황화물 형태로 도입시킬 수 있지만, 유리 구조물내에서의 용해력 및 보유력이 선택된 도입 방법에 따라 달라짐을 주장한다.

ZnS가 황 원소 및 기타의 황화물 보다 유리한 점은 ZnS가 산화물의 공용 혼합물이 용융될 때까지 안정한 상태로 남아 있으며, ZnS가 점진적으로 용해되는 상기의 용융된 혼합물내에서만 존재한다는 점이다. 따라서, ZnS를 사용하여 SO_2 의 제거 및 황 원소의 손실을 방지한다. 또한, 아연은 유리질의 원자 구조물내

에서의 황의 안정화를 촉진시키는 원소로 밝혀졌다.

원칙적으로, ZnS 이외의 다른 황화물, 예를 들어, 알칼리 금속의 황화물, 알칼리토금속의 황화물 또는 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi의 황화물을 용융될 혼합물내에 혼입할 수 있다. 그러나, 이들 황화물중 몇몇, 예를 들어, MnS, FeS, Cu₂S, CdS, PbS는 유리체를 착색시킴을 주지해야 한다. 또한, 이들 황화물을 다량으로 도입하면 용융체내에서 액상 분리를 유발시킬 수 있다. Ag⁺ 양이온과의 상호 작용을 위해 본 발명에 따른 유리 원료내에 황 원소가 존재할 필요가 있으며 황화물의 형태로 도입된, 이들 황화물은 용융가능한 혼합물을 용융시키는 동안 적어도 부분적으로 해리되어 (ZnS는 약 900°C에서 해리되기 시작한다) 이러한 유리원료의 유리질 구조물을 함유하는 에나멜 차단층 내에서 황만이 Ag⁺ 양이온과 반응하게 된다. 유리 원료를 제조하는 방법의 원리는 숙련자에게 공지되어 있다. 본 발명에 따라 유리 원료를 제조하기 위해, 유리 원료 조성물에 상응하는 유리화 할 수 있는 조성물내에 용융시킴으로써 산화물을 형성시킨 산화물 및/또는 화합물(a) 및 혼합물중 0.05 내지 15mol% 양으로 황, 황화아연 및 다른 황화물로부터 선택된 하나 이상의 화합물(b)로 이루어진 혼합물을 1,000 내지 1,300°C의 온도에서 용융시키고, 이후에 용융된 유리를 물속에서 급냉시킨다.

이어서, 수득된 입자를 분쇄하여 즉시 사용할 수 있는 유리 원료 분말을 제공한다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 산화물이 자주 탄산염의 형태로 도입되나, 상술된 혼합물은 바람직하게는 산화물로 구성된다. 용융은 통상적으로 내화성 세라믹도가니 속에서 또는 적합한 라이닝을 갖는 노(furnace) 속에서 수행한다.

크래킹후 유리 원료 조각(바람직하게는 20.10⁻⁶ m 보다 소형의 조각이 90%임)을 유리 원료용으로 공지된 분쇄 기술에 의해 분쇄한다. 은의 표면 이동을 방지하는 이의 능력에 의해, 본 발명에 따른 유리 원료는 에나멜 차단층을 형성하는데 사용될 수 있다. 이들 에나멜은 무색이거나 착색될 수 있고, 투명하거나 불투명할 수 있다. 본 발명에 따른 에나멜 차단층은 유리 시이트와 차단층을 포함하는 하나 이상의 에나멜 층 및 상기 최종 에나멜 층위에 존재하는 은 저항층의 조합물을 연소시키는 동안 은이 표면 이동하는 것을 방지한다. 에나멜 차단층의 유리질 구조물이 은의 표면 이동을 방지하는 기능은 또한 유리 시이트를 만곡 및 템퍼링시키는데 필요한 온도에도 효과적이다. 에나멜 차단층은 유리, 예를 들어, 편평한 유리 시이트와 은을 기본으로 하는 저항층 사이에 배치할 수 있고 에나멜이 착색되거나 바람직하게는 불투명한 경우, 은 집전기를 은폐시킬 수 있다. 본원에서는, 차단층을 유리에 적용된 불투명하게 착색된 에나멜과 은 저항층 사이에 배치할 수 있다.

연소시키지 않은 차단층의 에나멜은 본 발명에 따른 하나 이상의 유리 원료, 장식 효과가 필요한 경우 착색제 및/또는 불투명제 및 페이스트 제조용 비히클, 예를 들어, 용매, 천연 수지 및/또는 열가소성 물질을 기본으로 하는 스크린-인쇄 오일로부터 형성된다. 페이스트 제조용 비히클은 고안된 최종 용도에 따라 선택된다. 이는 입자를 효과적으로 현탁시키기 위해 제공되어야 하며 연소 및 템퍼링 동안 완전히 소모되어야만 한다. 차단층의 에나멜 및/또는 통상의 조성물의 기본 에나멜은 특정의 필요요건을 만족시켜야하고, 장식용 에나멜의 경우, 특히 착색 및 불투명성에 대한 필요요건을 만족시킬 수 있는 충분한 안료 함량을 가져야 한다.

본 발명에 따른 차단층의 에나멜은 스크린 인쇄에 의해 직접적으로 또는 전달매체 또는 다른 중간 지지체를 경유하여 적용된다. 연소후의 총당 평균 두께는 5.10⁻⁶ m 내지 50.10⁻⁶ m이다. 무색이거나 착색된 차단층 그 자체를 스크린 인쇄에 의해 적용된 조무수 에나멜과 은 저항층 사이에 삽입시키는 경우, 하나의 또는 다른 적용용으로 사용된 스크린 인쇄 직물의 실온 무배향인 것이 바람직하다. 이러한 방법에서는, 유리(모든 에나멜 층을 포함함)와 은 저항층(예를 들어, 은 함량이 60 내지 80중량%인)의 조합물의 연소를 단일 공정으로 수행한다. 열처리, 즉, 유리/에나멜 차단층/은 저항층 또는 유리/통상의 에나멜층/에나멜 차단층/은 저항층의 조합물을 연소시킨 후 템퍼링시키는 공정은 에나멜화된 유리의 목적하는 적용에 따라 각종 유형의 노에서 수행된다. 연소 온도는 또한 에나멜 층에 사용된 유리 원료의 조성에 따라 결정한다. 일반적으로, 연소 온도는 450°C 내지 800°C, 바람직하게는 550°C 내지 750°C로 달라진다.

시험에서(실시예 10 참조), DE-OS 제 38 32 937호 및 DE-OS 제38 38 196호에 기술되어 있는, 통상의 유리원료, 비히클, 및 구리, 아연, 철, 주석 또는 알루미늄의 황화물로부터 형성되는 에나멜에서는 Ag⁺ 양이온을 차단하는 바람직한 작용이 나타나지 않는 것으로 밝혀졌다. 즉, 황화물과 Ag⁺ 사이의 유효한 상호 작용이 존재하지 않는 것으로 밝혀졌다. 따라서, S-Ag⁺ 상호작용 및 결과적으로 달성되는 Ag⁺ 양이온의 저지는 유리 원료가 유리체중에 용해된 황 원소 및/또는 황화물을 함유하는 에나멜에 대한 독특한 특성이 다. 용해된 황을 함유하지 않고 단독으로 적용되거나 안료와 혼합되어 적용되는 유리 원료는 열-활성화된 Ag⁺ 양이온이 유리와의 경계면으로 표면 이동하는 것을 막는 특성을 갖는 층(모든 다른 것은 동일함)을 형성시키지 못한다. 또한, 본 발명에 따른 유리 원료는 열량 이동을 초래하지 않는 반면에, 상기 인용된 문헌에서와 같은, 즉 혼합된 안료 충전과 같은 황화물의 에나멜로의 직접적인 도입은 중요한 열량 이동을 초래한다.

본 발명은 첨부된 도면을 참조로 하여 하기 실시예에 의해 설명한다.

[실시예 1 내지 4]

하기 조성을 갖는 유리 원료를 무색 차단층을 위해 제조한다.

[표 1]

유리 원료의 조성	1	2	3	4
	mol%			
ZnS	1.98	3.99	4.82	5.00
SiO ₂	21.86	34.99	19.76	29.00
B ₂ O ₃	12.64	20.08	11.42	18.00
ZnO	63.52	30.09	64.00	35.45
Na ₂ O		6.30		6.00
BaO		4.55		4.65
ZrO ₂				1.90

NaCO 및 BaCO를 가한, NaO 및 BaO를제외한 산화물을 건조 혼합시키고, 1,150 내지 1,200℃에서 용융시키며, 물속에서 급냉시키고, 분쇄시킨 다음 가열한다. 에나멜 차단층을 수득하기 위해, 유리 원료를 비히클과 함께 페이스트로 제조하고 에나멜은 스크린 인쇄법에 의해 적용한다.

제 1도는 실시예 3의 유리 원료를 사용하여 수득한 X선 회절 스펙트럼을 나타낸다.

[실시예 5 및 6]

황을 유황화 또는 황화카드뮴의 형태로 도입한다.

[표 2]

용융 혼합물의 조성	5	6
	mol%	
S	15.00	
CdS	-	6.04
SiO ₂	18.95	20.95
B ₂ O ₃	10.97	12.11
ZnO	55.08	60.89

유리 원료를 제 1실시에 내지 4와 동일하게 제조한다.

[실시예 7]

유리 원료를 이의 차단 특성에 영향을 주지 않으면서 착색시킬 수 있다. 실시예 7에서, 스피넬(spinel) 크롬화 구리의 검정색 착색된 무기 안료를 용해시켜 완전한 차단 특성을 갖는 갈색 유리 원료를 수득할 수 있다.

실시예 2의 유리 원료(85.36중량%)를 검정색 스피넬 안료 (14.64중량%)와 함께 건조 혼합시키고, 용융시키며, 급냉시키고, 분쇄시킨 다음 가열시켜 중간 유리 원료를 수득한다. 갈색 유리 원료는 실시예 2의 유리 원료 70중량%와 전술된 중간 유리원료 30중량%로 이루어진다. 차단층을 위한 에나멜을 수득하기 위해, 알콜중에서 2개의 유리 원료를 분해시켜 균일한 혼합물을 수득한 다음 가열하여 페이스트를 형성시킨다.

[실시예 8 및 9]

은 집전기를 차폐시키는 검정색 및 회색의 불투명한 에나멜.

[표 3]

에나멜 조성	8	9
	중량 기준	
실시에 4의 유리 원료	75	77.5
흑색 안료, 아크릴산 구리(스피넬 형)	25	12.5
이산화티탄		10.0
에나멜의 색상	검정색	회색

알콜에 화합물을 봉해시켜, 가열한 다음 차단층으로서 사용하기 위해 페이스트를 형성시킨다.

[실시에 10]

(DE-OSS 제38 32 937호 및 제38 38 196호와 비교용)황화물을 에나멜에 도입시키기 위한 시험:

(조성은 중량부로 나타냄)

[표 4]

	a	b	c	d	e	f
유리질 에나멜						
분말 VA 641 (DPC LIMOGES)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
ZnS(ALDRICH)	1.6					
ZnS(PROLABO)		1.6				
Cu ₂ O			1.6			
FeS				1.6		
CdS					1.6	
MnS						1.6
비히클 MX 54 (DPC LIMOGES)	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
에나멜의 색상	청회색	청회색	심회색	갈색	회색	녹회색
참조용으로서 에나멜 VA 641에 대한 비색차 ΔE	13.40	10.11	6.15	14.80	5.30	11.40

에나멜을 유리(4mm)에 적용시키고, 에나멜화된 유리를 은 페이스트 SP1230(Degussa AG)으로 중첩시킨 다음 680°C에서 3.5분간 수직 연소 및 템퍼링시킨다.

실시에 10의 에나멜중 어떤것도 은의 표면이동을 막는데 효과적이지 못하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

산화아연 15 내지 70중량%, 이산화규소 15 내지 40중량% 및 삼산화붕소 5 내지 25중량%를 함유하고, 황 및/또는 황화물 0.05 내지 15몰%가 유리질 물질에 용해되며 황화물이 적어도 부분적으로 해리되어 있음을 특징으로 하는, 황 및/또는 황화물을 함유하는 납-비함유 아연 보로실리케이트계 유리 원료(glass frit).

청구항 2

제1항에 있어서, 황으로서 황화아연을 함유함을 특징으로 하는 유리 원료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화아연 30 내지 65중량%를 함유함을 특징으로 하는 유리 원료.

청구항 4

유리 원료의 조성물이 산화아연 15 내지 70중량%, 이산화규소 15 내지 40중량% 및 삼산화붕소 5 내지 25중량%를 함유하고, 황 및/또는 황화물 0.05내지 15몰%가 유리질 물질에 용해되며 황화물이 적어도 부분적으로 해리되어 있음을 특징으로 하는, (a) 산화물 및/또는 납-비함유 유리질 조성물에 용융시키면 산화물을 형성하는 화합물과 (b) 황, 황화아연 또는 다른 황화물로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 이루어진 혼합물을 1000 내지 1300℃의 온도에서 용융시킨 다음 용융물을 급냉시킴으로써 제 1항에 따르는 유리 원료를 제조하는 방법.

청구항 5

편평한 유리, 에나멜 차단층을 포함하는 하나 이상의 에나멜 층 및 당해 에나멜층위의 은 저항층으로 이루어진 조합물을 450 내지 750℃의 온도에서 연소시키는 동안 은 저항층으로부터 유리로의 은의 표면 이동 차단용 에나멜 차단막을 제조하기 위한 제 1항에 따르는 유리 원료의 용도.

청구항 6

차단층의 유리 원료가 산화아연 15 내지 70중량%, 이산화규소 15 내지 40중량% 및 삼산화붕소 5 내지 25중량%를 함유하는 유리 원료로부터 선택되고, 황 및/또는 황화물 0.05 내지 15몰%가 유리질 물질에 용해되며 황화물이 적어도 부분적으로 해리되어 있음을 특징으로 하는, 편평한 유리, 에나멜 차단층을 포함하는 하나 이상의 에나멜 층 및 당해 에나멜 층위의 은 저항층으로 이루어지는 조합물을 연소시키는 동안 은의 표면 이동을 막기 위해 유리질 화합물로서 하나 이상의 유리 원료를 함유하는 착색되거나 무색인 에나멜의 차단층.

청구항 7

제6항에 있어서, 유리 원료가 황화아연을 함유함을 특징으로 하는 에나멜 차단층.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 유리 원료가 산화아연 30 내지 65중량%를 함유함을 특징으로 하는 에나멜 차단층.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 유리 원료가 착색 금속 산화물을 함유함을 특징으로 하는 에나멜 차단층.

도면

도면1

