

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-515776

(P2017-515776A)

(43) 公表日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C03C 17/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 3 C 17/34	Z	4 G O 5 9
<b>C03C 8/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 3 C 8/04		4 G O 6 2
<b>C03C 8/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 3 C 8/02		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-563844 (P2016-563844)	(71) 出願人	500374146
(86) (22) 出願日	平成27年4月21日 (2015. 4. 21)		サンーゴバン グラス フランス
(85) 翻訳文提出日	平成28年12月20日 (2016. 12. 20)		フランス国, エフー92400 クールブ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/051079		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(87) 国際公開番号	W02015/162375	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成27年10月29日 (2015. 10. 29)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	1453709	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成26年4月24日 (2014. 4. 24)		弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プリントパターン及び保護下層を備えた一方向視認のためのガラス基材の製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、正確に位置が一致する複数の層から構成される1つの又は2つ以上の別々のエナメルパターンを含み一方向の視認機能を提供するガラスパネルの製造方法であって、  
a) 厚さが10nm以上である、酸化物をベースとする少なくとも1つの保護層を、ガラス基材上に被着させること、  
b) 前記保護層上に組成の異なる少なくとも2つの層を被着させ、これらの層のうちの1つのものの組成物は少なくとも1種の無機顔料を含み、そしてガラスフリットを含まず、他方のものの組成物は少なくとも1種のガラスフリットとガラスフリットを含まない前記層の色とは異なる色の少なくとも1種の無機顔料とを含むエナメルであって、ガラスフリットを含まない前記層はパネルの表面のすべて又は一部の上に被着させ、そしてエナメル層は所望のパターンの形状でスクリーン印刷することにより被着させること、  
c) 前記層で被覆したパネルをエナメルを焼きつけるのに十分高い温度に加熱すること、及び、  
d) エナメルにより所定の位置に保持されていない顔料、すなわちパターンを越えて位置しているものを除去し、顔料の粒子及びガラスフリットの粒子は同様の大きさであり、特に粒子の50%が7µm未満の寸法であるような粒度分布を有すること、を特徴とする、ガラスパネルの製造方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正確に位置合わせされた複数の層から構成される 1 つの又は 2 つ以上の別々のエナメルパターンを含む一方向視認ガラス板の製造方法であって、

a) 厚さが 10 nm 以上である、酸化物をベースとする少なくとも 1 つの保護層を、ガラス基材上に被着させること、

b) 前記保護層上に組成の異なる少なくとも 2 つの層を被着させ、これらの層のうちの 1 つのものの組成物は少なくとも 1 種の無機顔料を含み、そしてガラスフリットを含まず、他の層の組成物は少なくとも 1 種のガラスフリットとガラスフリットを含まない前記層の色とは異なる色を有する少なくとも 1 種の無機顔料とを含むエナメルであって、ガラスフリットを含まない前記層はガラス板の表面のすべて又は一部の上に被着させ、そしてエナメルの層は所望のパターンの形状でスクリーン印刷することにより被着させること、

c) 前記層で被覆したガラス板をエナメルを焼成するのに十分な温度で加熱すること、及び、

d) パターンの外側にあるエナメルにより固定されていない顔料を除去し、顔料の粒子及びガラスフリットの粒子は同様の大きさ、特に粒子の 50 % が 7 µm 未満の寸法を有するような粒度分布、を有すること、

を特徴とする、一方向視認ガラス板の製造方法。

## 【請求項 2】

保護層の上にガラスフリットを含まない層を 4 µm と 15 µm の間の厚さで被着させ、その後エナメルの層を 10 µm と 100 µm の間の厚さでスクリーン印刷により被着させることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

保護層の上にエナメルの層を 10 µm と 100 µm の間の厚さで被着させ、その後ガラスフリットを含まない層を 4 µm と 30 µm の間の厚さで被着させることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 4】

工程 a) において被着させる保護層が酸化ケイ素又は酸化チタンの層であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかの 1 項記載の方法。

## 【請求項 5】

保護層がマグネトロンスパッタリングにより被着される酸化ケイ素の層であることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

## 【請求項 6】

保護層の厚さが 10 nm と 150 nm の間、好ましくは 20 nm と 100 nm の間であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 7】

工程 a) が異なる特性及び厚さの 2 つ連続した保護層を被着させるものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 8】

ガラスフリットを含まない層で使用する無機顔料を、乾燥工程後に黒色を付与するのを可能にする顔料から選ぶことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 9】

顔料が、クロム、鉄、マンガン、銅及び / 又はコバルトをベースとしており、好ましくは酸化物又は硫化物の形態であることを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 10】

ガラスフリットが酸化鉛 PbO を含まないことを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 11】

ガラスフリットが酸化ビスマス Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び / 又は酸化亜鉛 ZnO をベースとするホウケイ酸塩であることを特徴とする、請求項 10 記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 2】

ガラスフリットが、35～75wt%の $\text{SiO}_2$ 及び20～40wt%、有利には25～30wt%の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、又は4～10wt%の $\text{ZnO}$ を含むことを特徴とする、請求項10記載の方法。

## 【請求項 1 3】

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含むガラスフリットの軟化点が550～580の範囲であり、好ましくは568に等しく、そして $\text{ZnO}$ を含むガラスフリットの軟化点が600未満であることを特徴とする、請求項11又は12記載の方法。

## 【請求項 1 4】

エナメルが無機顔料がガラスフリットを含まない層で使用する顔料とは異なる色を有し、そして好ましくは黒色以外の色を付与することを特徴とする、請求項1～13のいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 1 5】

エナメル層の顔料を乾燥工程後に白色を付与するのを可能にする顔料から選び、好ましくはそれは $\text{TiO}_2$ をベースとすることを特徴とする、請求項14記載の方法。

## 【請求項 1 6】

エナメル層で使用する顔料が白色以外の色であり、例えば $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ をベースとすることを特徴とする、請求項14記載の方法。

## 【請求項 1 7】

エナメルの組成物中の顔料の割合が5～25wt%の範囲、好ましくは10～20wt%の範囲であることを特徴とする、請求項1～16のいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、エナメルをベースとするパターンを含むプリントガラス基材の分野に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

プリントガラス基材は、例えば建築物又は自動車用グレージングなどの、装飾及び/又は機能目的のための様々な用途に使用される。国際公開第2012/172269号には、一方向視認ガラス板の製造方法が記載されている。このタイプのグレージングユニットは、建物又は車両の内部にいる観察者が外側周囲を通常のように視認するのを可能にする一方で、外側にいる観察者は内側を見ることができない。このようなグレージングユニットは、ガラスフリットを含まない、多くの場合は黒色である顔料の第一の層を所望のパターン形状でガラス基材に直接適用し、その後ガラスフリットと黒色以外の、例えば白色などの、薄い色の顔料とを含むエナメル第二の層をすべてのパターンの上に被着することにより得られる。このアセンブリを、エナメルを焼成するのに十分な温度にする。このエナメル焼成工程の間に、エナメル第二の層中に存在するガラスフリットが軟化しそして基材のガラスに結合して、それにより黒色顔料を保持する。焼成後に、パターンの外側に被着してエナメルにより固定されていない黒色顔料を、真空吸引又はエアジェット又はウォータージェットの適用などの適切な処理を用いて除去する。黒色顔料が白色などの薄い色の層へ移行するのを防止し、こうして白色が灰色がかった色であると知覚されるのを防止するために、国際公開第2012/172269号に、同様の大きさの粒子を有する顔料及びガラスフリットを使用する一方で、より厚い厚さのエナメル第二の層を被着させることが提案されており、ここでは、焼成又は加熱の前の顔料の層の厚さは4 $\mu\text{m}$ と15 $\mu\text{m}$ の間、そして焼成又は加熱の前のエナメル層の厚さは20 $\mu\text{m}$ と100 $\mu\text{m}$ の間である。顔料をガラスに固定する工程は、一般に600と700の間で行われる焼成により実施される。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、一部のサンプルは焼成後に、特に黒色顔料の特定の化合物が白色エナメルにより覆われていない箇所に移行することにより、着色されたままであることが判明する。この色のついた外観は、焼成を行った温度が高い場合にさらにより顕著になる。この黒の着色は、ガラス基材をクリーニングした後であっても消失せず、そしておそらくはガラスの表面への黒色顔料の移行により説明される。しかしながら、ガラスの着色は永久的でなく、化学エッチング又は浸出により、例えば酸エッチングにより、消失する。とは言え、焼成及び時間に依存するこの色味の変化は、製品の有効寿命全体にわたって安定である製品を得ることを不可能にする。本発明は、上記の欠点をなくすことを可能にする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 4 】

本発明は、正確に位置合わせされた複数の層から構成される 1 つの又は 2 つ以上の別々のエナメルパターンを含む一方向視認ガラス板の製造方法に関し、該方法によると、

a) 厚さが 10 nm 以上である、酸化物をベースとする少なくとも 1 つの保護層を、ガラス基材上に被着させ、

b) 前記保護層上に組成の異なる少なくとも 2 つの層を被着させ、これらの層のうちの 1 つのものの組成物は少なくとも 1 種の無機顔料を含み、そしてガラスフリットを含まず、他の層の組成物は少なくとも 1 種のガラスフリットとガラスフリットを含まない前記層の色とは異なる色を有する少なくとも 1 種の無機顔料とを含むエナメルであって、ガラスフリットを含まない前記層はガラス板の表面のすべて又は一部の上に被着させ、そしてエナメルの層は所望のパターンの形状でスクリーン印刷することにより被着させ、

c) 前記層で被覆したガラス板をエナメルを焼成するのに十分な温度で加熱し、そして、

d) パターンの外側にあるエナメルにより固定されていない顔料を除去し、顔料の粒子及びガラスフリットの粒子は同様の大きさ、特に粒子の 50 % が 7 µm 未満の寸法を有するような粒度分布、を有する。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 0 5 】

第一の実施形態によると、工程 b) の間に、ガラスフリットを含まない層を保護層の上に 4 µm と 15 µm の間の厚さにわたり、ガラス板の表面のすべて又は一部を覆って被着させ、その後エナメルの層を所望のパターンの形状で 10 µm と 100 µm の間の厚さにわたってスクリーン印刷により被着させる。

## 【 0 0 0 6 】

別の実施形態によると、工程 b) の間に、エナメルの層を所望のパターンの形状で 10 µm と 100 µm の間の厚さにわたって保護層上に被着させ、その後ガラスフリットを含まない層をガラス板の表面のすべて又は一部を覆って 4 µm と 30 µm の間の厚さにわたって被着させる。

## 【 0 0 0 7 】

工程 b) の間に被着する各層に与えられる厚さは湿潤層で、すなわち焼成工程 c) の前に、測定される。

## 【 0 0 0 8 】

工程 b) において実施される層の各被着に続いて、次の層を被着させる前に熱処理工程を行うのが有利である。この処理の温度は、一般には 70 ~ 150 °C であり、好ましくは少なくとも 110 °C に等しい。処理は、当業者に知られた方法により、例えば赤外線ランプを用いて、行うことができる。

## 【 0 0 0 9 】

無機顔料及びエナメル層を被着させる前にガラス基材上に保護層を被着させることが、有利なことに、従来技術の方法で焼成した後に観察されることのある灰色がかった色を見栄えよくし又はさらにはなくすことを可能にする。保護層は、焼成工程の間のバリア層として作用し、そして顔料の基材への移行と、その結果としてそれが不所望の着色を被るこ

10

20

30

40

50

ととを防止する。

【0010】

好ましくは、本発明による方法の工程 a ) において被着される保護層は、酸化ケイ素又は酸化チタンの層である。なおもより好ましくは、保護層は酸化ケイ素の層である。それは、例えばマグネトロンスパッタリングにより、被着させることができる。このタイプの層には、透明で無彩色であり、結果として基材の色、又は保護層により被覆された基材の光学特性を変更しないという利点がある。マグネトロンスパッタリングによる被着は、保護層の役割を十分に発揮するのに十分に緻密な層を得ることを可能にする。

【0011】

保護層は、長期にわたり耐久性があり、そして老化に対して耐性があるという利点を有する。

【0012】

好ましくは、保護層の厚さは 10 nm と 150 nm の間である。なおもより好ましくは、それは 20 nm と 100 nm の間である。

【0013】

1 つの実施形態によると、本発明による方法の工程 a ) は、異なる特性及び厚さの酸化物をベースとする 2 つの連続する層を被着させるものであることができる。

【0014】

選ばれた保護層に応じて、被覆された基材に若干の色を与えることが可能である。例えば、酸化チタンから製作された保護層を被着して、被覆された基材にわずかに黄色い色を与えることができる。従来技術の方法で観察される不所望の灰色がかった色とは異なり、この着色はエナメル焼成温度に関係なく均一であり、長期にわたって安定である。

【0015】

工程 b ) で行われるガラスフリットを含まない顔料の層の被着は、当業者に知られた任意の手段により行うことができ、特にフラット又は回転スクリーン印刷により行うことができる。

【0016】

無機顔料は、好ましくは、焼成工程の後に黒色を付与することができる顔料から選択される。例えば、クロム、鉄、マンガン、銅及び / 又はコバルトをベースとする、特に酸化物又は硫化物の形態の、顔料を挙げることができる。クロムをベースとする顔料は濃い黒色にすることが可能であるが、その潜在的な毒性及びそのリサイクルに関する問題のために好ましくない。このように、好ましくは、ガラスフリットを含まない層において使用される無機顔料はクロムを含まない。

【0017】

有利には、黒色無機顔料は、CIE ( 1931 ) Lab 色空間で規定されるような明度 L\* が、最終のガラス板で測定して、15 以下、好ましくは 10 以下である。

【0018】

被着をスクリーン印刷により行う場合、一般には顔料を有機媒体と混合して粘度を調節できるようにし、それにより混合物をスクリーン印刷のスクリーンの網目を通して正確に通過させることができる。混合物の粘度は、一般に 80 ~ 120 ポアズであり、好ましくは約 100 ポアズである。

【0019】

有機媒体はまた、エナメル組成物の次の層が適用されるまで、顔料を一時的に固定する機能も有する。

【0020】

有機媒体は、最終のエナメルに細孔及びクラックが現れるのを防止するために、エナメルを焼成する工程の開始時に除去できなければならない。それは一般に有機溶媒であり、好ましくは、「重質」又はテルペンアルコールの混合物（「松根油」）をベースとし、場合により、顔料をガラス板の表面に一時的に固定する強度を増加させる 1 種以上の樹脂と組み合わされている。

10

20

30

40

50

## 【0021】

好ましくは、ガラス板に被着されたガラスフリットを含まない顔料の層の厚さは6～10  $\mu\text{m}$ である。

## 【0022】

エナメル組成物の被着は、スクリーン印刷により行われる。スクリーン印刷は、印刷しようとするパターンが再現されている布帛からなるスクリーン印刷用のスクリーンと、印刷しようとするパターンに対応する開口部を介してスクリーンの網目を通しエナメル組成物を通過させ、そして該エナメル組成物を支持体上に被着させるのに十分なせん断力を加えるのを可能にするドクターブレードとを用いる周知の印刷技術である。スクリーン印刷用のスクリーンは、エナメル組成物中に含まれる粒子の大きさに適合する網目寸法を有しなければならない。該スクリーンを形成するフィラメントは、スチールフィラメントでもよく、又はポリエステルなどのポリマー材料製のフィラメントでもよい。1センチメートル当たりのフィラメントの数は、一般に120～180本であり、好ましくは約150本である。好ましくは、フィラメントの直径は25～35  $\mu\text{m}$ である。

10

## 【0023】

スクリーン印刷されるエナメル組成物は、上記のような有機媒体とともにガラスフリット及び無機顔料を混合することにより得られる。「ガラスフリット」という表現は、酸化物をベースとする、粉末の形態のガラス化可能な組成物を意味するものと理解される。本発明による方法によると、ガラスフリットは、工程b)において使用される顔料の粒子の寸法に匹敵する寸法を有する粒子の形態である。同様に低い軟化点と相まって、その粒子の寸法が小さいために、ガラスフリットは顔料を包囲しながらガラス板の表面に向かって容易に移行することができ、こうして顔料をしっかりと且つ永続的にガラスに固定する。

20

## 【0024】

本発明による方法において使用するガラスフリットは、環境の保護に関係した理由のために、酸化鉛 $\text{PbO}$ を含まない。好ましくは、ガラスフリットは酸化ビスマス $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 及び/又は酸化亜鉛 $\text{ZnO}$ をベースとするホウケイ酸塩である。例えば、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ベースのガラスフリットは、35～75 wt %の $\text{SiO}_2$ 及び20～40 wt %、有利には25～30 wt %の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を含む。このようなガラスフリットは、550～580 の範囲の、好ましくは568 に等しい、軟化点を有する。例えば、 $\text{ZnO}$ ベースのガラスフリットは、35～75 wt %の $\text{SiO}_2$ 及び4～10 wt %の $\text{ZnO}$ を含む。このようなガラスフリットは、600 未満の、560～590 の範囲の、好ましくは577 に等しい、軟化点を有する。

30

## 【0025】

既に示したとおり、エナメル層中に含まれる無機顔料は、ガラスフリットを含まない層で使用される顔料と異なる色を有し、好ましくは黒以外の色を付与する。好ましくは、顔料は焼成工程c)の後に白色を有するように選択される。この顔料は、とりわけ酸化チタン $\text{TiO}_2$ である。有利には、この白色無機顔料は、CIE (1931) Lab色空間で規定されるような明度 $L^*$ が、最終のガラス板で測定して、65～85である。顔料は白以外の色であってもよく、例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (緑色)をベースとし、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (青色)をベースとし、又は $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (オレンジ色)をベースとする。ガラスフリット組成物中の顔料の割合は5～25 wt %であり、好ましくは10～20 wt %である。

40

## 【0026】

ガラスフリット、無機顔料及び有機媒体を含む混合物の粘度は、一般に100～300ポアズの範囲であり、好ましくは180～200ポアズの範囲である。

## 【0027】

好ましくは、顔料層上に被着されるエナメル層の厚さは10～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは20～80  $\mu\text{m}$ の範囲である。

## 【0028】

場合により、焼成工程c)の前に、第一の層及びエナメル層中に存在する顔料とは異なる色を有する顔料の追加の層を、エナメル層に適用することが可能である。この追加の層

50

は一般に、エナメル層の表面を部分的に覆って、比較的複雑な多色パターンを得ることを可能にするように適用される。必要に応じて、層を被着後に次の層を適用する前に、有機媒体の量を減らすことを目的に、それに熱処理を施すことが可能である。処理温度は、一般に70～150の範囲であり、好ましくは少なくとも110に等しい。処理は、当業者によって知られている方法を使って、例えば赤外線ランプを用いて、行うことができる。

#### 【0029】

本発明による方法の工程c)では、ガラス板を「焼成温度」と呼ばれる温度で処理し、この温度は顔料粒子をガラス板の表面に固定するガラスの層を形成するためガラスフリットを溶融させるのを可能にする。エナメルの分野において、焼成温度はエナメル組成物の「十分な」焼結が観察される最低の温度であり、この十分な焼結は具体的に言うとガラス板のガラスに有意に結合することにより発現する。当業者は、この焼成温度をどのように測定するかを知っており、例えば、20ニュートンの力を供給するスプリングに連結した金属チップを含むペンに（処理温度に昇温し、次いで冷却した後の）エナメルの表面上を通過させ、そしてエナメルをガラスから引き離すことができない最低の処理温度を記録することにより測定することを知っている。焼成温度は、ガラスフリットを焼成し、そして場合によりガラスを焼き戻しするのに十分に高くなければならないが、ガラス板が不所望の目に見える変形を受けるほど高くてはならない。一般に、焼成温度は620～700の範囲であり、好ましくは640～660の範囲である。

#### 【0030】

クリーニング工程d)では、スクリーン印刷パターンの外側においてエナメルにより固定されていない顔料を除去する。その除去は、任意の既知の手段により、例えば機械的手段により、特に布によるワイピング、環式もしくは湿式のブラシがけにより、又はウォータージェットを用いて、行うことができる。

#### 【0031】

本発明による方法により得られるプリントガラス板は、単独で 사용할 ことができる。この場合には、ガラス板を全く安全に使用するために、最終のガラスを少なくとも強化しそして好ましくは焼き戻しする温度条件下でガラス板を事前に熱処理することが好ましい。

#### 【0032】

本発明による方法により得られるガラス板は、任意のタイプのガラス製でよく、例えばソーダ石灰シリカガラス、特にフロート法により得られるソーダ石灰シリカガラス製でよい。一般原則として、それは、厚さが目的とする用途に大きく依存して様々であるガラス板である。指標として、建築用グレージングユニットに使用することが意図されたガラス板では、この厚さは2～20mmの範囲、好ましくは4～12mmの範囲である。好ましくは、特に使用者の安全性の理由から、ガラス板は、積層ガラス板を形成するようにホットメルト接着特性を有する熱可塑性物質の1つ以上のシートを用いて、特に上述の定義に対応する、1つ以上のガラスシートと組み合わせられる。熱可塑性のシートの例としては、ポリビニルブチラルブチレート（PVB）、エチレン-酢酸ビニル（EVA）、ポリウレタン及びポリカーボネートのシートを挙げることができる。積層ガラス板におけるガラスシート数は、その大きさ及びそれが受ける機械的応力に依存する。一般に、積層ガラス板は、プリントガラス板を含めて最大で6枚のガラスシート、好ましくは2～4枚のガラスシートを含む。

#### 【0033】

プリントガラス板及びガラスシートは、既知の方法により、特にオートクレーブを用いて、熱可塑性シートと組み合わせられる。

#### 【0034】

本発明を、下記の非限定的な実施例及び添付の図面により説明する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0035】

【図 1】 黒色顔料を被着させそして 600 と 700 の間の温度での焼成を受けた P L A N I L U X (登録商標) フロートガラスを示している。

【図 2】 酸化ケイ素の保護層を任意選択的に種々の厚さで被着させた種々の P L A N I L U X (登録商標) フロートガラス基材を示している。

【図 3】 保護層を有するか又は有しない P L A N I L U X (登録商標) フロートガラス基材上に印刷されたパターンを示している。

【図 4】 酸化ケイ素の層を種々の方法により被着させてその後黒色顔料により被覆した種々の P L A N I L U X (登録商標) フロートガラス基材を示している。

【実施例】

【0036】

10

〔例 1〕

クロムを含まない黒色顔料を、150・27スクリーン(150は1cm当たりのフィラメントの本数であり、27はスクリーンを形成するポリエステルフィラメントの $\mu\text{m}$ 単位での太さである)を用いてスクリーン印刷法により P L A N I L U X (登録商標) ガラス基材上に被着させる。被着させる厚さは6 $\mu\text{m}$ であり、それはスクリーン印刷工程の直後そして140での乾燥の前にレーザペルトメータを用いて測定する。次に、黒色顔料で被覆したこの基材を600と700の間の温度の勾配炉内にて焼成し、焼成したガラスをその後クリーニングする。

【0037】

焼成及びクリーニングの後に得られた基材の写真を図1に示す。

20

【0038】

顔料の基材に向けての移行に関連がある色勾配が明らかに観察され、その移行は温度に依存してより大きくなり又はより小さくなる。

【0039】

より厚く又は薄く被着させた酸化ケイ素をベースとする保護層により被覆された基材について、同等の試験を行った。図2は、4つの異なるサンプルを試験した写真である。

【0040】

サンプルAは、先に説明したように図1に示したものに对应している。サンプルBは、黒色無機顔料被着とこのように準備した基材の600と700の間の勾配炉での焼成の前に厚さが20nmであるシリカの層をマグネトロンスパッタリングにより被着させた P L A N I L U X (登録商標) ガラス基材に对应している。サンプルCは、シリカ層がより厚い(約25nm)という差異以外は、サンプルBと同一である。サンプルDは、シリカで製作した保護層が70nmの厚さを有するという差異以外は、サンプルB及びサンプルCと同一である。黒色顔料を被着させる工程は、サンプルAに関して上記したものと同一の実験条件下で行う。

30

【0041】

これらの種々のサンプルを比較することにより、保護層の効果が有意であることが観察され、薄いシリカ層であっても灰色がかった色は顕著に低減し、そして高い焼成温度でかすかに現れるだけである。保護層の厚さを増加させることにより、灰色がかった色は約700の高い焼成温度で実際に完全に消失する。

40

【0042】

〔例 2〕

図3は、シリカで製作した保護層を有し又は有しない、本発明の方法によるプリントパターンを表している。

【0043】

黒色顔料の層を、2つの異なる基材2a及び2b上にスクリーン印刷により被着させた。基材2aは透明ガラス板に对应し、基材2bは、シリカの25nmの層をマグネトロンスパッタリングにより被着させた透明ガラス板に对应している。

【0044】

使用したスクリーン印刷用スクリーンは、150・27スクリーン(フィラメント数1

50



50本/cm、27 $\mu$ mのフィラメント)である。ガラス上に被着させた黒色顔料の(湿潤)層の平均厚さは6 $\mu$ mである。その後、ガラスを、有機媒体を除去するため、約145～155の温度で運転する赤外線ランプを備えた乾燥装置に入れる。

【0045】

その後、図3に見られる人物を表すパターンを、黒色顔料を含む2つのガラスの上にやはりスクリーン印刷により被着させた。使用したエナメルは白色であり、酸化ビスマスベースとするフリット及び酸化チタンをベースとする顔料から構成されている。145と155の間の温度でエナメルを乾燥した後に、ガラスを均一な標準的焼き戻し温度(約655)で焼成した。

【0046】

固定されていない顔料を、水中でのブラシがけ及び洗浄により除去した。ガラスの着色は、基材の1つの上に事前に被着させたSiO<sub>2</sub>保護層のおかげで防止された。

【0047】

〔例3〕

SiO<sub>2</sub>を含む層により被覆された種々のガラス上に黒色無機顔料を印刷した。使用した方法は例1と同一である。

【0048】

使用した層は、種々の方法(マグネトロンスパッタリング(A)、化学気相成長(B)「CVD」、そしてまたこれら2つの技術の組み合わせ(C))により被着させた。

【0049】

図4は、黒色顔料を被着させた3つのタイプの層で被覆したガラスを示している。その後、ガラスを洗浄し、そして650の温度で焼成した。

【0050】

これらの種々の層で被覆したガラス(SiO<sub>2</sub>を含む層を有する)は、実際、ガラスの表面への黒色顔料の移行を防止することができた。

【図1】

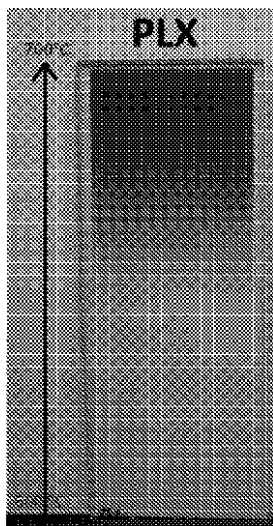


Figure 1

【図2】

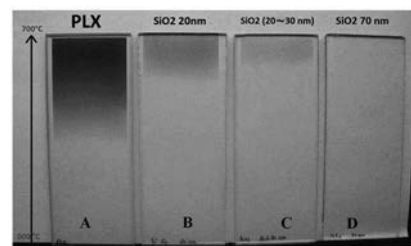


Figure 2

10

20

【 図 3 】



Figure 3

【 図 4 】

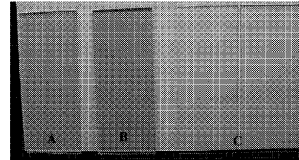


Figure 4

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/051079

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C8/14 C03C17/00 C03C17/34  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/172269 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; SAVARY JEAN-PHILIPPE [US]; BEYRLE ANDRE [FR]; CHAHB) 20 December 2012 (2012-12-20) cited in the application claims 1-13	1-17
Y	----- M. MAZUR ET AL: "TiO2/SiO2 multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering", OPTO-ELECTRONICS REVIEW, vol. 21, no. 2, 15 March 2013 (2013-03-15), pages 233-238, XP055157897, ISSN: 1230-3402, DOI: 10.2478/s11772-013-0085-7 2. Experimental details; 4. Results and discussion; page 234 - page 237; table 1 -----	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2015

Date of mailing of the international search report

31/07/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Martinek, K

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/051079

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012172269	A1	20-12-2012	CN 103596898 A 19-02-2014
			DE 12731577 T1 03-06-2015
			DE 202012013202 U1 06-05-2015
			EA 201490035 A1 30-04-2014
			EP 2720985 A1 23-04-2014
			FR 2976576 A1 21-12-2012
			JP 2014519471 A 14-08-2014
			KR 20140037928 A 27-03-2014
			US 2014120252 A1 01-05-2014
			WO 2012172269 A1 20-12-2012
-----			

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051079

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C03C8/14 C03C17/00 C03C17/34 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2012/172269 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; SAVARY JEAN-PHILIPPE [US]; BEYRLE ANDRE [FR]; CHAHE) 20 décembre 2012 (2012-12-20) cité dans la demande revendications 1-13 -----	1-17
Y	M. MAZUR ET AL: "TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> multilayer as an antireflective and protective coating deposited by microwave assisted magnetron sputtering", OPTO-ELECTRONICS REVIEW, vol. 21, no. 2, 15 mars 2013 (2013-03-15), pages 233-238, XP055157897, ISSN: 1230-3402, DOI: 10.2478/s11772-013-0085-7 2. Experimental details; 4. Results and discussion; page 234 - page 237; tableau 1 -----	1-17
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 juillet 2015		31/07/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Martinek, K

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/051079

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012172269 A1	20-12-2012	CN 103596898 A	19-02-2014
		DE 12731577 T1	03-06-2015
		DE 202012013202 U1	06-05-2015
		EA 201490035 A1	30-04-2014
		EP 2720985 A1	23-04-2014
		FR 2976576 A1	21-12-2012
		JP 2014519471 A	14-08-2014
		KR 20140037928 A	27-03-2014
		US 2014120252 A1	01-05-2014
		WO 2012172269 A1	20-12-2012
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100170874

弁理士 塩川 和哉

(72)発明者 カメル シャーボーン

フランス国, 0 2 2 0 0 ソアソン, アブニュ ドゥ シャトー - ティエリ, 1 5 8

(72)発明者 エロディ デュクールティアル

フランス国, 6 0 2 0 0 コンピエーニュ, スクワール ドゥ ラ マール ゴドリー, 5 セ

Fターム(参考) 4G059 AA01 AC08 CA01 CA08 CB08 EA04 EA05 EB04 GA02 GA05

GA12

4G062	AA09	BB01	DA05	DA06	DA07	DB01	DC01	DD01	DE01	DE03
	DF01	EA01	EA10	EB01	EC01	ED01	EE01	EF01	EG01	FA01
	FA10	FB01	FC01	FD01	FE01	FF01	FG01	FH01	FJ01	FK01
	FL01	GA01	GA04	GA10	GB01	GC01	GD01	GE01	HH01	HH03
	HH05	HH07	HH09	HH11	HH13	HH15	HH17	HH20	JJ01	JJ03
	JJ05	JJ07	JJ10	KK01	KK03	KK05	KK07	KK10	MM10	NN32