

(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2020-519952
(P2020-519952A)

(43) 公表日 令和2年7月2日(2020.7.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO2F 1/137 (2006.01)	GO2F 1/137	2H088
GO2B 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H149
GO2F 1/13 (2006.01)	GO2F 1/13 505	2H291
GO2F 1/13363 (2006.01)	GO2F 1/13363	
GO2F 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 520	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-561906 (P2019-561906)
 (86) (22) 出願日 平成30年5月8日 (2018.5.8)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年11月8日 (2019.11.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/061797
 (87) 国際公開番号 W02018/206545
 (87) 国際公開日 平成30年11月15日 (2018.11.15)
 (31) 優先権主張番号 17170278.0
 (32) 優先日 平成29年5月9日 (2017.5.9)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 593033142
 メルク・パテント・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング
 Merck Patent GmbH
 ドイツ連邦共和国、ダルムシュタット、フランクフルターシュトラッセ・250
 Frankfurter Str. 250,
 64293 Darmstadt
 (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
 (74) 代理人 100098501
 弁理士 森田 拓
 (74) 代理人 100116403
 弁理士 前川 純一

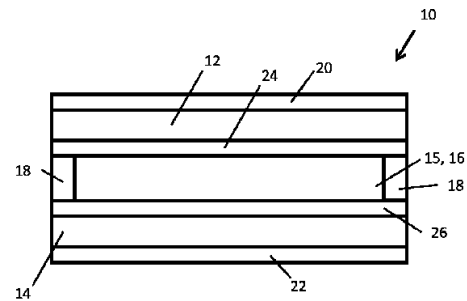
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スイッチャブル層および少なくとも1つの光学層を有する光学デバイス

(57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つのスイッチャブル層(15)と、少なくとも1つの光学層(20、22)とを含む層構造を有するスイッチャブル光学デバイス(10)に関する。少なくとも1つのスイッチャブル層(15)は、液晶材料および少なくとも1つの染料を有する。少なくとも1つの光学層(20、22)は、可視スペクトルの少なくとも1つの第1部分を含む少なくとも1つの反射帯域(32)と、可視スペクトルの少なくとも1つの第2部分を含む少なくとも1つの透過帯域(30、34)とを有する。少なくとも1つのスイッチャブル層(15)の吸収スペクトルは、少なくとも1つの染料によって調整されており、これにより、可視スペクトルにおける入射光に対し、スイッチャブル光学デバイス(10)を通る光透過は、スイッチャブル層(15)の少なくとも1つの状態について、あらかじめ定められる透過スペクトルに設定される。

Fig. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのスイッチャブル層 (1 5) と、少なくとも 1 つの光学層 (2 0、2 2) とを含む層構造を有するスイッチャブル光学デバイス (1 0) であって、

少なくとも 1 つの前記スイッチャブル層 (1 5) は、液晶材料および少なくとも 1 つの染料を有する、スイッチャブル光学デバイス (1 0) において、

少なくとも 1 つの前記光学層 (2 0、2 2) は、可視スペクトルの少なくとも 1 つの第 1 部分を含む少なくとも 1 つの反射帯域 (3 2) と、可視スペクトルの少なくとも 1 つの第 2 部分を含む少なくとも 1 つの透過帯域 (3 0、3 4) とを有し、

少なくとも 1 つの前記スイッチャブル層 (1 5) の吸収スペクトルは、少なくとも 1 つの前記染料によって調整されており、これにより、可視スペクトルにおける入射光に対し、前記スイッチャブル光学デバイス (1 0) を通る光透過は、前記スイッチャブル層 (1 5) の少なくとも 1 つの状態について、あらかじめ定められる透過スペクトルに設定される、ことを特徴とする、スイッチャブル光学デバイス (1 0) 。

10

【請求項 2】

少なくとも 1 つの前記染料は、前記スイッチャブル光学デバイス (1 0) の前記透過スペクトルが、可視スペクトルに対し、少なくとも 1 つの前記スイッチャブル層 (1 5) の少なくとも 1 つの前記状態について、無彩色であるように選択される、ことを特徴とする、請求項 1 記載のスイッチャブル光学デバイス (1 0) 。

20

【請求項 3】

無彩色の前記透過スペクトルを得るために、少なくとも 1 つの前記染料の前記吸収スペクトルが、少なくとも 1 つの前記光学層 (2 0、2 2) の少なくとも 1 つの前記透過帯域と相補的になるように調整されている、ことを特徴とする、請求項 2 記載のスイッチャブル光学デバイス (1 0) 。

【請求項 4】

少なくとも 1 つの前記スイッチャブル層 (1 5) は、少なくとも 1 つの明状態および暗状態を有し、

前記可視スペクトルにおける光に対し、 $C() = (1 - R()) \times (T_B() - T_D())$ によって定められかつ前記可視スペクトルにわたって平均化されるコントラスト C は、少なくとも 0.5 であり、ただし R は、前記スイッチャブル光学デバイス (1 0) によって反射される光の強度であり、 T_B は、前記明状態において前記スイッチャブル光学デバイス (1 0) を通して透過される光の強度であり、 T_D は、前記暗状態において前記スイッチャブル光学デバイス (1 0) を通して透過される光の強度である、ことを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のスイッチャブル光学デバイス (1 0) 。

30

【請求項 5】

前記層構造は、第 1 透明基板 (1 2) と、第 1 透明電極層 (2 4) と、少なくとも 1 つの前記スイッチャブル層 (1 5) と、第 2 透明電極層 (2 6) と、第 2 透明基板 (1 4) とをこの順序で有する、ことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のスイッチャブル光学デバイス (1 0) 。

【請求項 6】

少なくとも 1 つの前記反射帯域における少なくとも 1 つの前記光学層 (2 0、2 2) の反射は、偏光に依存し、第 1 直線偏光の光は、第 2 直線偏光の光よりも強く反射される、ことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のスイッチャブル光学デバイス (1 0) 。

40

【請求項 7】

少なくとも 1 つの前記光学層 (2 0、2 2) は、コレステリック層であり、少なくとも 1 つの前記反射帯域における光の反射は、偏光に依存し、第 1 円偏光の光は、第 2 円偏光の光よりも強く反射される、ことを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のスイッチャブル光学デバイス (1 0) 。

【請求項 8】

50

前記コレステリック層および4分の1波長リターダ層は、少なくとも1つの前記スイッチャブル層(15)の一方の面に配置されており、前記4分の1波長リターダ層は、少なくとも1つの前記スイッチャブル層(15)を向いており、前記4分の1波長リターダ層により、透過された前記第2円偏光が直線偏光に変更される、ことを特徴とする、請求項7記載のスイッチャブル光学デバイス(10)。

【請求項9】

前記第1偏光の反射光の前記強度と、前記第2偏光の反射光の前記強度との比として定められる、少なくとも1つの前記反射帯域における、少なくとも1つの前記光学層(20、22)の前記偏光コントラストは、少なくとも2である、ことを特徴とする、請求項6から8までのいずれか1項記載のスイッチャブル光学デバイス(10)。

10

【請求項10】

少なくとも1つの前記スイッチャブル層(15)は、可視スペクトルに対し、少なくとも1つの状態において、第1偏光の透過光の強度と、前記第1偏光と直交する第2偏光の透過光の強度との比として定められる、2より大のダイクロイックコントラストを有し、少なくとも1つの前記光学層(20、22)によって大部分が透過される前記偏光は、少なくとも1つの前記スイッチャブル層(15)において大部分の吸収が行われるのと同じ偏光である、ことを特徴とする、請求項6から9までのいずれか1項記載のスイッチャブル光学デバイス(10)。

【請求項11】

少なくとも1つの前記反射帯域内に波長を有する光の少なくとも5%は、少なくとも1つの前記光学層(20、22)によって反射される、ことを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項記載のスイッチャブル光学デバイス(10)。

20

【請求項12】

少なくとも1つの前記透過帯域内に波長を有する光の少なくとも90%は、少なくとも1つの前記光学層(20、22)によって透過される、ことを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項記載のスイッチャブル光学デバイス(10)。

【請求項13】

前記スイッチャブル光学デバイス(10)は、少なくとも2つの光学層(20、22)を有する、ことを特徴とする、請求項1から12までのいずれか1項記載のスイッチャブル光学デバイス(10)。

30

【請求項14】

可視スペクトルの少なくとも第1部分を含む少なくとも1つの反射帯域と、可視スペクトルの少なくとも1つの第2部分を含む少なくとも1つの透過帯域とを有する、少なくとも1つの前記光学層は、反射層である、ことを特徴とする、請求項1から13までのいずれか1項記載のスイッチャブル光学デバイス(10)。

【請求項15】

請求項1から14までのいずれか1項記載の少なくとも1つのスイッチャブル光学デバイス(10)を有するスイッチャブルウィンドウ。

【請求項16】

建造物または乗物におけるウィンドウとしての、請求項15記載のスイッチャブルウィンドウの使用法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも2つの状態を有する1つのスイッチャブル層と、少なくとも1つの光学層とを含む層構造を有する光学デバイスに関し、このスイッチャブル層は、液晶材料および少なくとも1つの染料を有する。本発明の別の態様は、このような光学デバイスを有するスイッチャブルウィンドウと、スイッチャブルウィンドウの使用法とに関する。

【0002】

50

R. Baetens等による総説論文"Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review"、Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010)の第87～105頁には、着色可能なスマートウィンドウが記載されている。スマートウィンドウは、エレクトロクロミズムをベースにするデバイス、液晶デバイス、および電気泳動または懸濁粒子デバイスのような、光の透過率を変化させるいくつかの技術を使用することができる。液晶ベースのデバイスは、電場を加えることによって2つの導電性電極間の液晶分子の配向の変化を使用しており、これにより、結果的にその透過率が変化する。

【0003】

国際公開第2009/141295号には、スイッチャブル層と、少なくとも1つの配向層と、光エネルギー変換手段と接触している光ガイドシステムとを有する光学デバイスが開示されている。スイッチャブル層は、発光材料を有する。一実施形態では、液晶がスイッチャブル層として使用されており、この液晶は、ゲスト・ホストシステムにおいて融解して発光材料を配向する。この発光材料は、二色性を呈し、これにより、この発光材料は、第1軸に沿って強い吸収率を有し、別の任意の軸では吸収率はより小さくなる。この光学デバイスの光学特性は、発光材料の配向に依存する。この光学デバイスは、発光材料の吸収軸が、スイッチャブル層の面の主延在方向に対して垂直に配向されている場合には透過状態にあり、またこの光学デバイスは、吸収軸が、スイッチャブル層の主延在面に対して平行に配向されている場合には吸収状態にある。これらの状態間の切替には、電極を備えたポリイミド層が、配向層として使用され、第1電気信号により、スイッチャブル層が透過状態にされ、第2電気信号を加えることにより、スイッチャブル層が吸収状態にされる。

10

20

【0004】

ウィンドウの外側からの見え方は、大部分は、ウィンドウからの光の反射によって決定される。建築向けの用途には、この反射を制御することが好ましく、これにより、建造物は、特定の色の見え方を有し得る。同時にウィンドウの透過スペクトルには、種々異なる要求がなされる。ウィンドウの透過スペクトルは、好ましくは、無彩色であるべきである。無彩色性は、演色評価指数を使用して定めることができ、その際には光スペクトルが基準光源と比較される。

【0005】

本発明の目的は、スイッチャブル光学デバイスの反射および透過特性を同時に、かつ互いに独立して制御することができるスイッチャブル光学デバイスを提供することである。

30

【0006】

ここで提案されるのは、少なくとも1つのスイッチャブル層と、少なくとも1つの光学層とを含む層構造を有するスイッチャブル光学デバイスである。少なくとも1つのスイッチャブル層は、液晶材料および少なくとも1つの染料を有する。少なくとも1つの光学層は、可視スペクトルの少なくとも1つの第1部分を含む少なくとも1つの反射帯域と、可視スペクトルの少なくとも1つの第2部分を含む少なくとも1つの透過帯域とを有する。少なくとも1つのスイッチャブル層の吸収スペクトルは、少なくとも1つの染料によって調整されており、これにより、可視スペクトルにおける入射光に対し、スイッチャブル光学デバイスを通る光透過は、スイッチャブル層の少なくとも1つの状態について、あらかじめ定められる透過スペクトルに設定される。

40

【0007】

好ましくは、提案されるスイッチャブル光学デバイスの少なくとも1つのスイッチャブル層は、少なくとも2つの状態を有し、それぞれの状態は、異なる光伝搬特性を有する。これらの状態のうちの一つは、光がごくわずかに吸収および/または散乱される明状態である。スイッチャブル層の別の状態は、光の吸収および/または散乱が行われる暗状態である。スイッチャブル層の状態は、好ましくは、電場を使用して制御される。状態を変化させることにより、スイッチャブル光学素子の見え方が変化する。暗状態は、スイッチャブル光学素子を通して透過される光の量が、明状態よりも少ない状態として定義される。

50

【0008】

好ましくは、少なくとも1つの染料は、スイッチャブル光学デバイスの透過スペクトルが、可視スペクトルに対し、スイッチャブル層の少なくとも1つの状態について、無彩色であるように選択される。このような無彩色の透過を達成するためには、少なくとも1つの染料の吸収スペクトルは、好ましくは、少なくとも1つの光学層の少なくとも1つの透過帯域と相補的になるように調整される。

【0009】

スイッチャブル光学素子の外側からの見え方は、可視スペクトル範囲における入射光の反射によって決定され、スイッチャブル光学素子の内側からの見え方は、可視スペクトル範囲における入射光の透過および/または反射によって決定される。可視スペクトル範囲は、380 nm ~ 780 nmである。スイッチャブル光学素子が、ウィンドウとして使用される場合、外側を向いている面は、建造物または乗物(vehicle)におけるウィンドウとして使用されているスイッチャブル光学素子に対して定義される。その他の場合、例えばテスト環境では、対応する光源を向いている、光学素子の表面が、外側表面と定義され、光源とは反対側を向いている光学素子の表面が、内側表面と定義される。

10

【0010】

外側からの見え方は、スイッチャブル光学素子の少なくとも1つの光学層の少なくとも1つの反射帯域および少なくとも1つの透過帯域を選択することによって制御され、これにより、所望の色の光が反射される。例えば、緑色の外側からの見え方が所望される場合、500 nm ~ 600 nmの波長光が、反射され、380 nm ~ 500 nmおよび600 nm ~ 780 nmの波長範囲における可視光が透過されるように反射帯域が選択される。好ましくは、少なくとも1つの反射帯域のうちの1つの反射帯域内にある波長を有する光は、部分的にのみ反射される。

20

【0011】

以下では、光学層のような表面の、特定の波長 における、または特定の波長範囲内の反射強度 $R(\)$ は、反射光の強度と、入射光の強度との比として定義され、ここでは、平面の法線に対して測定される入射角は、 0° である。同様に、構造を通る透過 $T(\)$ は、透過光の強度と、入射光の強度との比として定義され、ここでは、平面の法線に対して測定される入射角は 0° である。

【0012】

好ましくは、スイッチャブル光学デバイスは、少なくとも1つの光学層として、または少なくとも2つの光学層のうちの一層として含まれ得る少なくとも1つの反射層を有する。好ましくは、可視スペクトルの少なくとも1つの第1部分を含む少なくとも1つの反射帯域と、可視スペクトルの少なくとも1つの第2部分を含む少なくとも1つの透過帯域とを有する少なくとも1つの光学層は、反射層である。

30

【0013】

好ましくは、少なくとも1つの反射帯域内の波長を有する光に対し、少なくとも1つの光学層の反射強度 $R(\)$ は、少なくとも2%である。特に好ましいのは、反射強度が、少なくとも5%であることであり、さらに好ましくは少なくとも10%であることである。

【0014】

無彩色の光透過を達成するために、好ましいのは、少なくとも1つの光学層が、少なくとも1つの反射帯域における入射光全体を反射できないことである。好ましいのは、少なくとも1つの光学層が、少なくとも1つの反射帯域に波長を有する入射光の70%未満を反射することである。好ましくは、少なくとも1つの反射帯域に波長を有する入射光の60%未満、最も好ましくは50%未満が反射される。

40

【0015】

択一的または付加的には、無彩色の透過を達成するために、反射帯域内に波長を有する光が、完全にまたはほぼ完全に反射される場合であっても、発光染料を使用してよい。この発光染料は、少なくとも1つの透過帯域内に波長を有する光を吸収することができ、この光は、次に、反射帯域内の波長で再放射される。

50

【0016】

透過光の量は、スイッチャブル層の影響を受け、かつスイッチャブル層の状態に依存する。スイッチャブル層の明状態と暗状態との間の、透過における、スイッチャブル光学デバイスのコントラストCは、与えられた波長 λ に対し、

$$C(\lambda) = (1 - R(\lambda)) \times (T_D(\lambda) - T_D(\lambda)) \quad (1)$$

と定義され、C(λ)は、波長 λ を有する光に対するコントラストであり、R(λ) (上記のように定義される反射強度)は、波長 λ を有する光に対する反射による損失強度であり、

$T_D(\lambda)$ および $T_D(\lambda)$ (上記のように定義される透過強度)は、それぞれ明状態および暗状態に対する、波長 λ を有する透過光の強度である。反射強度および透過強度は、0と1との間の無次元数として与えられる。反射損失には、スイッチャブル光学デバイスの少なくとも1つの光学層における反射も、別のすべての層における反射も含まれる。

10

【0017】

コントラストCを評価するために、可視スペクトルのスペクトル範囲にわたって関数C(λ)が平均化される。好ましくは、可視スペクトルにわたる関数C(λ)の平均化によって得られるコントラストCは、少なくとも0.5である。

【0018】

例えば、与えられた波長に対し、スイッチャブル層の反射損失Rが0.2(20%)であり、透過率が明状態において0.74(74%)であり、暗状態において0.15(15%)である場合、コントラストCは0.47(47%)である。同じ状況に対し、反射損失が0.1(10%)に減少した場合、コントラストCは0.53(53%)に増大する。したがって明状態と暗状態との間で大きなコントラストを達成するためには、反射による損失を最小化するとよい。

20

【0019】

したがって光学層は、少なくとも1つの透過帯域における波長に対し、少なくとも90%の光透過T(λ)を有するのが好ましく、より好ましくは少なくとも95%の、また最も好ましくは少なくとも98%の光透過T(λ)を有する。

【0020】

反射損失を減少させるために光学デバイスは、少なくとも1つの反射防止層を有してよい。この反射防止層は、好ましくは、可視スペクトル範囲においてスイッチャブル光学デバイスの表面の反射率を減少させる広帯域反射防止コーティングである。反射防止層は、少なくとも1つの光学層に加え、複数の光学層のうちの1つとして含まれていてよい。

30

【0021】

反射防止層は、屈折率の小さい材料を含む1つ以上の極めて透明な薄い層から作製することが可能である。好ましくは、このような反射防止層の厚さおよび屈折率は、以下の数式、すなわち、

$$n \times d = \lambda / 4$$

にしたがい、ただしnは、反射防止層の材料の屈折率、dは、反射防止層の厚さ、 λ は、最小反射率の波長である。

【0022】

λ は、好ましくは、この場合に反射率の低い帯域(透過帯域)の中心をマーキングする。このような層は、上記の式により、4分の1波長層と称される。

40

【0023】

上記の式にしたがって反射防止層の厚さを変更することにより、(厚さを小さくすることにより)より短い波長に、または(厚さを大きくすることにより)より長い波長に、最も反射率の低い波長をシフトさせることが可能である。

【0024】

適切な反射防止層の例は、例えば(約550nmの光波長において最小の反射率を有する)厚さ100nmのMgF₂の層、または例えば(約450nmにおいて最小の反射率を有する)厚さ80nmのMgF₂の層である。別の例は、約425nmにおいて最小の

50

反射率を有する、厚さ70nmのSiO₂の層である。

【0025】

上記の反射防止層は、好ましくは、真空蒸着技術およびスパッタリング技術によってデポジットされる。層厚は、好ましくは、温度または電圧およびデポジット時間のようなプロセスパラメータによって制御される。反射防止層は、好ましくは、デバイスの複数の基板のうちの1つの外側を向いた面に配置される。

【0026】

好ましくは、上記の層が作製される反射率の低い材料は、MgF₂、多孔性のSiO₂およびフッ素化ポリマである。

【0027】

反射層は、上記の反射防止層に、反射率の高い材料を含む1つ以上の極めて透明な薄い層を加えることによって作製可能である。このような高反射率材料の好ましい実施形態は、亜鉛酸化物(ZnO)またはチタン酸化物(Ti₂O₃)のような金属酸化物である。このようにすることにより、特定の波長において高い反射率を有し、他の波長において高い反射防止力を有する層を得ることが可能である。

【0028】

このような反射層の一例は、TiO₂から成る70nm厚の層と、これに続くSiO₂から成る70nm厚の層と、これに続くTiO₂から成る70nm厚の層とから構成される3層列である。このような反射層は、550nm~850nmの波長において反射率が高く、400nm~500nmの波長において反射防止力が高い。

【0029】

別の一例として、7層列T-M-T-M-T-M-T、ただしTは、TiO₂から成る40nm厚の層、Mは、MgF₂から成る45nm厚の層は、380nm~500nmの波長において反射率が高く、したがって可視スペクトルの青色部分において反射率が高い。

【0030】

反射層および反射防止層の上記の実施形態は、単に例として使用されており、本発明を制限するものではないことに注意されたい。当業者には、この技術分野において現在公知である、種々異なるタイプの反射層および反射防止層がよく知られており、当業者は、今ここで説明している発明が機能するようにするために、これらから望み通りに選択することが可能である。

【0031】

スイッチャブル光学デバイスを通して透過する光に対し、少なくとも1つのスイッチャブル層の少なくとも1つの状態について、無彩色性を達成するために、少なくとも1つのスイッチャブル層は、少なくとも1つの染料を有する。この染料の吸収スペクトルは、好ましくは、可視光に対し、この吸収スペクトルが、少なくとも1つの光学層の反射スペクトルと相補的になるように選択される。ほとんどの反射は、少なくとも1つの反射帯域内で発生するため、この反射スペクトルは、少なくとも1つの反射帯域により、良好な近似で定められる。この染料は、好ましくは、ダイクロイック染料である。

【0032】

本願の目的に対し、「ダイクロイック染料」という語は、光吸収性の化合物を意味するように使用されており、ここでは吸収特性は、光の偏光の方向に対する分子の配向に依存する。本願によるダイクロイック染料は、一般に、細長い形状を有し、すなわち、染料分子は、一空間方向(長手方向軸)において他の2つの空間方向よりも格段に長い。

【0033】

本発明によるスイッチャブル層は、好ましくは、2つ、3つ、4つまたは5つの、特に好ましくは3つのダイクロイック染料を有しており、これらのダイクロイック染料の吸収スペクトルは、好ましくは、互いに相補的であり、これにより、無彩色の黒色または灰色の印象が人間の目に生じる。

【0034】

10

20

30

40

50

染料化合物は、好ましくは、アゾ化合物、アントラキノン、メチン化合物、アゾメチン化合物、メロシアニン化合物、ナフトキノン、テトラジン、リレン、ベンゾチアジアゾール、ピロメテン、ジケトピロロピロール、チエノチアジアゾールおよびマロノニトリルから選択される。これらのうち、特に好ましいのは、特に国際公開第2014/090373号に開示されているアゾ化合物、アントラキノン、リレン、特に国際公開第2014/187529号に開示されているベンゾチアジアゾール、特に国際公開第2015/090497号に開示されているジケトピロロピロール、特に国際公開第2016/029996号に開示されているチエノチアジアゾール、および特に国際公開第2016/091345号に開示されているマロノニトリルである。

【0035】

無彩色性は、スイッチャブル光学デバイスの透過スペクトルと、参照光源のスペクトルとを比較することによって特定することが可能である。演色評価指数(CRI color rendering index)は、D65のような標準昼光スペクトルを参照として使用することができる。無彩色とみなされる、スイッチャブル光学デバイスを通る透過に対し、測定される演色評価指数は、好ましくは、少なくとも80である。演色評価指数は、例えば、CIE 13.3-1995にしたがって決定されている。さらに、スイッチャブル光学デバイスを通る透過光の無彩色性を特定するためにRGB色座標を使用することができる。

【0036】

スイッチャブル光学素子の層構造は、好ましくは、第1透明基板と、第1透明電極層と、スイッチャブル層と、第2透明電極層と、第2透明基板とをこの順序で有する。

【0037】

透明基板は、ポリマまたはガラス板であってよい。それぞれの基板には一方の面に透明電極が設けられている。透明電極は、例えば、酸化インジウムスズ(ITO)の薄い層をベースにしている。2つの基板は、透明電極が互いに向き合うように、かつセルギャップが2つの基板間に形成されるように配置される。間を隔てるこのセルギャップは、2 μ m~200 μ mの幅を有する。スイッチャブル層は、このセルギャップ内に配置される。スイッチャブル層は、少なくとも1つの液晶材料および少なくとも1つの染料を有する。好ましくは、染料は、ダイクロイック染料である。液晶材料の分子は、液晶の特性を有し、その配向には、電場を加えることによって影響を与えることが可能である。このような電場は、2つの透明電極間に駆動電圧を加えることによって生成可能である。

【0038】

スイッチャブル光学デバイスは、1つ以上のこのような層構造を有することができ、したがってこのスイッチャブル光学デバイスは、1つ以上のスイッチャブル層を有してよい。

【0039】

好ましくは、少なくとも1つの光学層は、透明電極によって覆われていない、1つまたは両方の透明基板の面をコーティングすることによって形成される。

【0040】

択一的または付加的に好ましいのは、少なくとも1つの光学層を1つ以上の透明シートに被着することであり、次にこれは/これらは、複数の透明基板のうちの1つと積層される。

【0041】

スイッチャブル光学デバイスは、好ましくは、2つ以上の光学層を有する。例えば、スイッチャブル光学デバイスは、1つ以上の反射層に加えて、1つ以上の反射防止層を有してよい。

【0042】

層構造は、さらに、1つ以上の光学的に透明な配向層を有してよい。この配向層により、分子を好ましい方向に配向するためのガイドが提供される。このような配向層は、一連の平行な微視的溝を形成するラビング処理が施されるポリマ薄膜を透明電極にコーティングすることによって形成可能である。適切な配向層は、ポリイミド層を透明電極にコ

10

20

30

40

50

ーティングし、このポリイミド層をラビングすることによって得ることが可能である。したがってこの配向層は、複数の透明電極のうちの1つと、スイッチャブル層との間に配置される。

【0043】

2つの配向層を使用する場合、1つは、スイッチャブル層のそれぞれの面に配置され、これらの配向層の配向の好ましい方向は、互いに対して回転させることができ、これにより、結果的に、液晶材料のねじれネマティック構成が得られる。別の好ましい構成には、STN (super twisted nematic) 構成およびアンチパラレル構成が含まれる。

【0044】

一般に、液晶材料および/または少なくとも1つの染料は、ダイクロイックであり、偏光状態の異なる光は、吸収係数が異なる。スイッチャブル光学デバイスのコントラストCをさらに増大させるために、少なくとも1つの光学層の反射は、偏光に依存し、少なくとも1つの反射帯域内の波長に対し、第1偏光の光は、第2偏光の光よりも強く反射される。好ましくは、少なくとも1つの光学層およびスイッチャブル層は、少なくとも1つの光学層が、液晶材料および/または少なくとも1つの染料において、より吸収されない偏光に対し、より強い反射を有するように構成および配置される。このような配置を使用することにより、明状態における透過 T_B と、暗状態における透過 T_D との間の差が増大される。

10

【0045】

少なくとも1つのスイッチャブル層のダイクロイックコントラストDは、

$$D = I_1 / I_2$$

と定義され、ただし I_1 は、第1偏光の透過光の強度であり、 I_2 は、第1偏光方向と直交する第2偏光の透過光の強度である。第1偏光は、透過強度が大きい方の偏光として定義される。好ましくは、ダイクロイックコントラストDは、スペクトルの可視範囲における光に対し、少なくとも2であり、さらに好ましくは少なくとも4であり、最も好ましくは少なくとも10である。

20

【0046】

光学層の偏光コントラストPは、

$$P = R_1 / R_2$$

と定義され、ただし R_1 は、第1偏光の反射光の強度であり、 R_2 は、第1偏光方向と直交する第2偏光方向の反射光の強度である。第1偏光は、反射強度が大きい方の偏光として定義される。好ましくは、偏光コントラストPは、少なくとも1つの反射帯域内の波長を有する光に対し、少なくとも2であり、さらに好ましくは少なくとも4であり、最も好ましくは少なくとも10である。

30

【0047】

好ましくは、少なくとも1つの光学層の反射は、偏光に依存し、第1直線偏光の光は、第2直線偏光の光よりも強く反射される。第2直線偏光は、液晶材料および/または少なくとも1つの染料において、より強く吸収される直線偏光に対応する。

【0048】

好ましくは、少なくとも1つの光学層の反射は、偏光に依存し、第1円偏光の光は、第2円偏光の光よりも強く反射される。好ましくは、少なくとも1つの光学層は、コレステリック層を有し、少なくとも1つの反射帯域における光の反射は、偏光に依存し、第1円偏光の光は、第2円偏光の光よりも強く反射される。このコレステリック層は、好ましくはコレステリック液晶層である。

40

【0049】

好ましくは、このコレステリック液晶層は、4分の1波長リターダ層を有する層構造に配置されており、これにより、スイッチャブル層は、4分の1波長リターダの一方の面に配置され、コレステリック液晶層は、4分の1波長リターダの他方の面に配置される。好ましくは、4分の1波長リターダおよび反射層は共に外側の(光が入射する)面に配置される。4分の1波長リターダは、コレステリック液晶層と、スイッチャブル層との間に配

50

置され、これにより、透過した第2円偏光が、液晶材料および/または少なくとも1つの染料においてより強く吸収される直線偏光に対応する直線偏光に変化する。好ましくは、この場合に、結果的に得られる直線偏光は、基板に配向層が設けられている場合、隣接する基板のラビング方向に平行または垂直にするとよい。

【0050】

好ましくは、少なくとも1つの光学層は、半波長板が間に配置された2つのコレステリック層を有する。このような3層構造により、偏光無依存性が達成される。

【0051】

このスイッチャブル光学デバイスは、光の偏光を調整する4分の1波長リターダおよび/または半波長リターダのような別の波長リターダを有してよい。

10

【0052】

このスイッチャブル光学デバイスは、好ましくは、ウィンドウ、乗物、建造物、温室、眼鏡のレンズ、安全ガラス、光学機器、防音壁および/または医療器具に使用可能である。

【0053】

したがって本発明の別の態様は、上記の光学装置のうちの少なくとも1つを有するスイッチャブルウィンドウを提供することである。スイッチャブルウィンドウは、絶縁ウィンドウユニットを形成する別のガラス板のような別のエレメントを含んでいてよい。

【図面の簡単な説明】

【0054】

20

【図1】本発明の光学デバイスの一実施例を示す概略断面図である。

【図2】光の波長に対し、スイッチャブル光学デバイス10の光学層の反射強度を示す概略図である。

【図3】標準染料がドーピングされた液晶混合物の透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

【図4】実施例1Aのデバイスの透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

【図5】吸収を適合させた染料がドーピングされた液晶混合物の透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

【図6】実施例1Bのデバイスの透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

30

【図7】実施例2Aのデバイスの透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

【図8】実施例2Bで使用されている、調整されたLC混合物の透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

【図9】実施例2Bで使用されている、調整されたLC混合物を有するデバイスの透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

【図10】実施例2Cで使用されている、最適化されたLC混合物の透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（実線）の両方において示す線図である。

【図11】実施例2Cで使用されている、異なる最適化がなされたLC混合物を有するデバイスの透過スペクトルを明状態（破線）および暗状態（通常の線）の両方において示す線図である。

40

【0055】

図1には、本発明の光学デバイスの一実施例が概略断面図で示されている。スイッチャブル光学デバイス10は、第1基板12および第2基板14を有し、これらの基板は、2つの基板12と14との間にセルギャップが形成されるように平行に配置されている。セルギャップの幅は、 $2\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ である。液晶媒体16の形態のスイッチャブル層15は、セルギャップ内に配置されており、セルはシール18によって閉鎖されている。

【0056】

基板12、14は、透明であり、それぞれの基板12、14の材料は、ポリマまたはガ

50

ラス板であってよい。それぞれの基板 12、14 には、一方の面に透明電極 24、26 が設けられている。透明電極 24、26 は、例えば、酸化インジウムスズ (ITO) の薄い層をベースにしている。これらの 2 つの基板 12、14 は、透明電極 24、26 が互いに向き合うように配置されている。

【0057】

液晶媒体 16 は、少なくとも 1 つの液晶材料および少なくとも 1 つの染料を有する。

【0058】

液晶媒体 16 とは反対側を向いた、第 1 基板 12 の面には、反射層 20 として構成されている光学層がコーティングされている。同様に、液晶媒体 16 とは反対側を向いた、第 2 基板 14 の面には、反射防止層 22 として構成されている光学層がコーティングされている。したがってスイッチャブル光学デバイス 10 は、反射層 20 と、第 1 基板 12 と、第 1 電極層 24 と、液晶媒体 16 と、第 2 電極層 26 と、第 2 基板 14 と、反射防止層 22 とをこの順で有する層構造を有する。

10

【0059】

図 2 には、光の波長に対する、スイッチャブル光学デバイス 10 の光学層の反射強度の概略図が示されている。反射強度は、反射光の強度と、入射光の強度との比として % で定義されており、ここでは、平面の法線に対して測定される入射角度は、 0° である。この反射強度は、y 軸上に任意単位 (a.u.) で示されている。図 2 には、第 1 透過帯域 30 と、反射帯域 32 と、第 2 透過帯域 34 が見て取れる。反射強度が平均反射強度に比べて増大している反射帯域 32 は、約 500 nm ~ 約 600 nm である。

20

【0060】

図 3 には、標準染料がドーピングされた液晶混合物の透過スペクトルが、明状態 (破線) および暗状態 (通常の線) の両方において示されている。

【0061】

図 4 には、実施例 1A のデバイスの透過スペクトルが、明状態 (破線) および暗状態 (通常の線) の両方において示されている。

【0062】

図 5 には、吸収を適合させた染料がドーピングされた液晶混合物の透過スペクトルが、明状態 (破線) および暗状態 (通常の線) の両方において示されている。

【0063】

図 6 には、実施例 1B のデバイスの透過スペクトルが、明状態 (破線) および暗状態 (通常の線) の両方において示されている。

30

【0064】

実施例

実施例 1A

外側から緑色に見えるスイッチャブルウィンドウを製造するためには、2 つのタイプのコーティングガラス基板が、主要ガラスサプライヤから入手される。第 1 基板の一方の面には、50% の反射強度を有する選択的反射コーティングがコーティングされている。他方の面には、透明導電性酸化物 (TCO transparent conductive oxide) がコーティングされている。緑色に見えるようにするために、選択的反射コーティングは、約 550 nm の中心波長および約 100 nm の帯域幅を有するように指定される。第 2 基板は、一方の面に TCO コーティングを有し、かつ他方の面にコーティングを有しない。

40

【0065】

これらの基板を洗浄した後、2 つの基板の、TCO がコーティングされた面にポリイミドが印刷される。次にこれらの基板は、オーブンで焼成され、配向層を得るためにポリイミドがラビング処理される。これに続き、基板がセルとして配置され (配向層が内側を向き)、標準染料がドーピングされた液晶混合物が充填され、これにより、スイッチャブルパネル ($25\text{ }\mu\text{m}$ セルギャップ、ねじれネマティック構成) が得られる。標準染料がドーピングされた液晶混合物の透過スペクトルは、図 3 に示されている。これは、暗状態において 420 nm ~ 650 nm 間でかなり一定の吸収率を有する。

50

【 0 0 6 6 】

このデバイスの透過スペクトルは、暗状態で記録されている（図 4；破線は明状態、通常の線は暗状態）。このデバイスは、暗状態において目には青紫に見え、暗状態において以下の色座標を有する。すなわち、

表 1

【表 1】

実施例	(L*;a*;b*)	CRI
1A(暗状態)	(34.9;10.506;-11.605)	59.2

10

である。

【 0 0 6 7 】

これらの結果が示しているのは、この実施例によるデバイスの暗状態が、強く着色されていることである。

【 0 0 6 8 】

実施例 1 B

ここではデバイスは、染料がドーピングされた液晶混合物の吸収スペクトルが、選択的反射コーティングの反射スペクトルと相補的になるように調整される（すなわち可視スペクトルの青色および赤色部分においてより吸収される）点において実施例 1 A のデバイスとは異なるように構成されている。この混合物の透過スペクトルは、図 5 に示されている。他のすべての面において、このデバイスは、実施例 1 A のデバイスと同じである。

20

【 0 0 6 9 】

このデバイスの透過スペクトルは、暗状態で記録されている（図 6；破線は明状態、通常の線は暗状態）。このデバイスは、暗状態において目には灰色の無彩色に見え、暗状態において以下の色座標を有する。すなわち、

表 2

【表 2】

実施例	(L*;a*;b*)	CRI
1B(暗状態)	(35.8;-8.550;-0.886)	89.2

30

である。

【 0 0 7 0 】

これらの結果が示しているのは、この実施例によるデバイスの暗状態が、実施例 1 A によるデバイスの暗状態よりも格段に少ない程度に彩色されていることである。

【 0 0 7 1 】

実施例 2 A、2 B および 2 C

択一的な一実施例として、反射層が、上記の実施例 1 A および 1 B のように 50% ではなく 10% の反射強度を有するようにスイッチャブルデバイスを構成可能である。この場合、比較実施例（2 A）は、実施例 1 A のように 50% ではなく 10% である、反射層の反射強度を除いて、すべての面において実施例 1 A と同一である。実施例 2 A に対し、図 7 に示した透過スペクトルが得られる（破線 = 明状態；実線 = 暗状態）。このデバイスは、表 3 に示した C R I 座標からわかるように暗状態において着色している。すなわち、

40

表 3

【表 3】

実施例	(L*;a*;b*)	CRI
2A(暗状態)	(40.7;0.854;-1.866)	85.5

である。

50

【 0 0 7 2 】

調整された LC 混合物を有するデバイス（実施例 2 B）とは対照的に、暗状態の彩色は、格段に低減されている。このデバイスの透過スペクトルは、図 9 に示されている（破線 = 明状態；実線 = 暗状態）。CRI 色座標は、表 4 に示されている。すなわち、

表 4

【表 4】

実施例	(L*;a*;b*)	CRI
2B (暗状態)	(41.9;-4.793;0.516)	93.4

10

である。

【 0 0 7 3 】

この実施例 2 B で使用されている調整された LC 混合物の透過スペクトルは、図 8 に示されている（破線 = 明状態；実線 = 暗状態）。

【 0 0 7 4 】

実施例 2 A および 2 B が示しているのは、10%の反射強度を有する反射層によっても、極めて良好な暗状態の無彩色が、調整された染料がドーピングされた LC 混合物を有するデバイスに対しても得られることである。

【 0 0 7 5 】

実施例 2 A に対し、明状態に対しても、無彩色性の最適化を行うことができる。このことは、異なる最適化がなされた LC 混合物が使用されている点だけを除いて、実施例 2 B と同じである実施例 2 C に示されている。実施例 2 C の透過スペクトルは、図 11 に示されており、この実施例 2 C で使用されている最適化された LC 混合物の透過スペクトルは、図 10 に示されている（いずれのケースにおいても、破線 = 明状態；実線 = 暗状態）。この結果が示すのは、実施例 2 C の明状態は、実施例 2 A の明状態よりも格段に少なく彩色されていることである。このことは、以下の表に示した実施例 2 A および 2 B の明状態についての CRI 色座標からわかる。すなわち、

20

表 5

【表 5】

実施例	(L*;a*;b*)	CRI
2A (明状態)	(84.1;1.643;0.085)	95.1
2C (明状態)	(81.9;-2.119;0.367)	98.3

30

である。

【 0 0 7 6 】

択一的な一実施例として、実施例 1 B または 2 B または 2 C に示したデバイスに類似したスイッチャブルデバイスを構成することができ、ここでは、反射層は、コレステリック反射器であり、約 100 nm の帯域幅および 550 nm の中心波長を有しており、このコレステリック反射器は、このデバイスの複数の基板のうちの 1 つの基板の、外側を向いた面に、すなわち光源が設けられているこのデバイスの面に配置されている。このような択一的な実施例に対し、透過の無彩色性について、またこのデバイスの外側からの色の見え方について、実施例 1 B および 2 B および 2 C と同等の結果を得ることができる。

40

【 0 0 7 7 】

透過の無彩色性について、またこのデバイスの外側から色の見え方について、上記の実施例に示したものと同等の結果が得られる別の択一的な実施例として、反射層を有しない、基板の外面に反射防止層を有するデバイスを構成することができる。

【 0 0 7 8 】

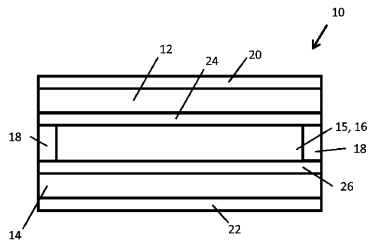
透過の無彩色性について、またこのデバイスの外側からの色の見え方について、上記の実施例に示したのと同様の結果が得られる別の択一的な実施例として、1 つのスイッチャ

50

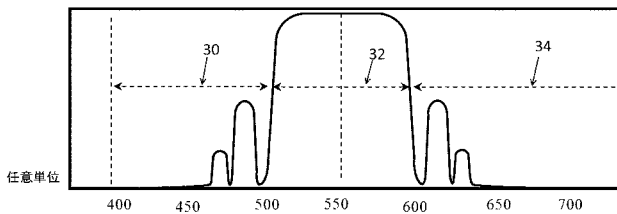
ブルパネルに加えて第2のスイッチャブルパネルを有するデバイスを構成することができる。この第2のスイッチャブルパネルは、広帯域反射防止層を有する2つの基板と、標準的な染料がドーピングされた液晶混合物を有するスイッチャブル層とを含む。2つのスイッチャブルパネルは、1つの複層ガラスユニットに組み合わされる。選択的反射コーティングは、外側を、すなわち外部光源の面を向いており、これにより、このデバイスは、外側から見た場合に緑色に見える。

【 図 1 】

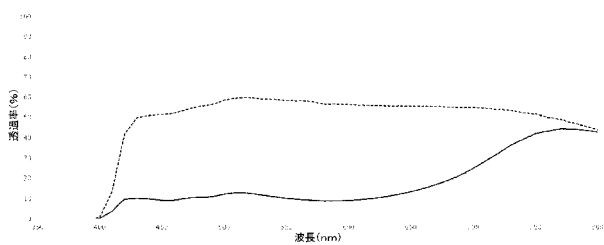
Fig. 1



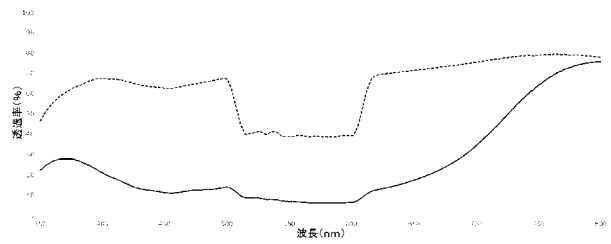
【 図 2 】



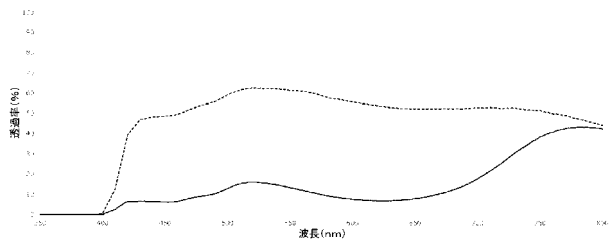
【 図 3 】



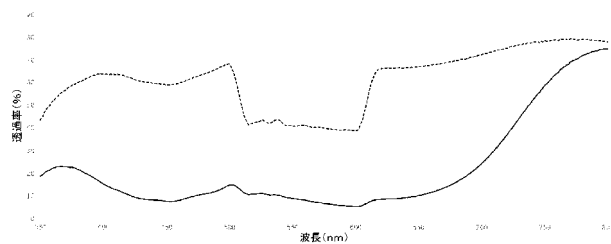
【 図 4 】



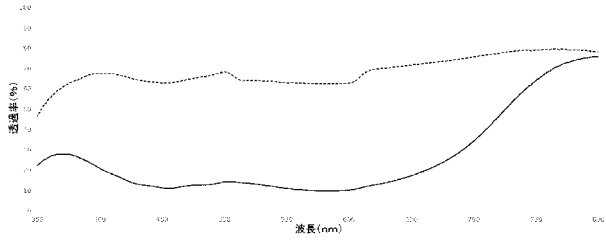
【 図 5 】



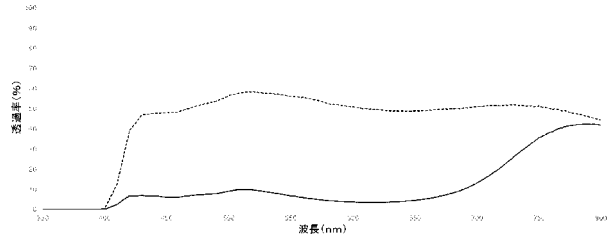
【 図 6 】



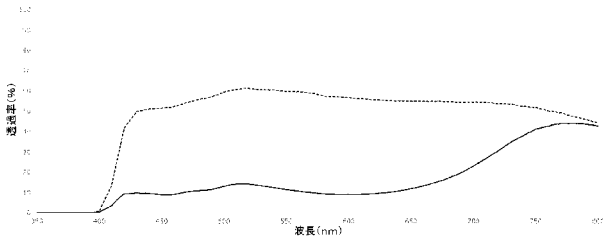
【 図 7 】



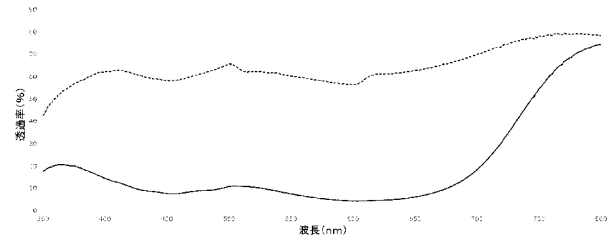
【 図 10 】



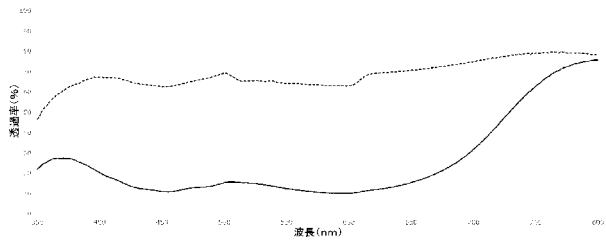
【 図 8 】



【 図 11 】



【 図 9 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/061797

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G02F1/1335 G02F1/137 ADD. E06B9/24		
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) G02F E06B		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP S58 95327 A (ALPS ELECTRIC CO LTD) 6 June 1983 (1983-06-06) the whole document	1-16
A	US 2016/257885 A1 (JUNGE MICHAEL [DE] ET AL) 8 September 2016 (2016-09-08) paragraphs [0092] - [0114]; figure 1	1-16
A	US 6 055 088 A (FIX RENAUD [FR] ET AL) 25 April 2000 (2000-04-25) paragraph bridging col. 5 and 6; col. 16, lines 63-67; column 4; figure 2	1-16
A	US 2015/109651 A1 (BRANDA NEIL ROBIN [CA] ET AL) 23 April 2015 (2015-04-23) paragraphs [0008], [0053], [0075], [0170] - [0172]; figures 1-3	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 6 July 2018	Date of mailing of the international search report 17/07/2018	
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 Queneuille, Julien	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/061797

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP S5895327	A	06-06-1983	NONE
US 2016257885	A1	08-09-2016	CN 105683822 A 15-06-2016 EP 3058421 A1 24-08-2016 JP 2016536634 A 24-11-2016 KR 20160071459 A 21-06-2016 TW 201523077 A 16-06-2015 US 2016257885 A1 08-09-2016 WO 2015055274 A1 23-04-2015
US 6055088	A	25-04-2000	EP 0825478 A1 25-02-1998 FR 2752570 A1 27-02-1998 JP H10114007 A 06-05-1998 US 6055088 A 25-04-2000 US 6466298 B1 15-10-2002
US 2015109651	A1	23-04-2015	CN 104508520 A 08-04-2015 EP 2856222 A1 08-04-2015 JP 2015526746 A 10-09-2015 US 2015109651 A1 23-04-2015 US 2017192257 A1 06-07-2017 WO 2013177676 A1 05-12-2013

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
E 0 6 B 9/24 (2006.01) E 0 6 B 9/24 C

(81) 指定国・地域 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(74) 代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100162880
 弁理士 上島 類

(72) 発明者 ティース デ ヨング
 オランダ国 ユトレフト アクヴァマレインラーン 1 9 8

(72) 発明者 カスパー ファン オーステン
 オランダ国 ヴァールレ ヘンリキウス デ ヴァーダーローラーン 4

F ターム(参考) 2H088 EA33 GA02 GA13 GA14 HA01 HA02 HA15 HA17 JA05 JA06
 JA13 MA20
 2H149 AA23 BA05 BA22 DA04 DA12 EA02 FA27W FD02
 2H291 FA26X FA26Z FA30X FA30Z FA31X FA31Z FA40X FA40Z FB05 GA01
 GA05 LA40 MA20 PA42 PA44 PA85