

(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2017-511297

(P2017-511297A)

(43) 公表日 平成29年4月20日 (2017.4.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 17/34 (2006.01)	C03C 17/34	4 F 1 0 0
B32B 17/06 (2006.01)	B32B 17/06	4 G 0 5 9
B32B 9/00 (2006.01)	B32B 9/00	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2017-501505 (P2017-501505)	(71) 出願人	500374146
(86) (22) 出願日	平成27年3月25日 (2015.3.25)		サンゴバン グラス フランス
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月25日 (2016.11.25)		フランス国, エフ-92400 クールブ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/050762		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(87) 国際公開番号	W02015/145073	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成27年10月1日 (2015.10.1)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	1452688	(74) 代理人	100077517
(32) 優先日	平成26年3月28日 (2014.3.28)		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】 太陽光保護のための薄層スタックを備えたグレージング

(57) 【要約】

本発明は、太陽放射線に対して作用する薄層のスタックを備えた基材、特にガラス基材を含む太陽光保護及び／又は断熱性グレージングであって、該スタックが、ガラスの表面から出発して以下の一連の層、すなわち、誘電体材料からなる下層又は誘電体材料からなる複数の下層のセット、ケイ素をも含むチタン酸化物をベースとする層であって、該層中の全体としての Si / Ti 原子比が 0.01 と 0.25 の間であり、Si 及び Ti が酸素以外の原子の少なくとも 90% であり、厚さが 20 nm と 70 nm の間である層、誘電体材料からなる上層又は誘電体材料からなる複数の上層のセット、からなる、太陽光保護及び／又は断熱性グレージングに関する。

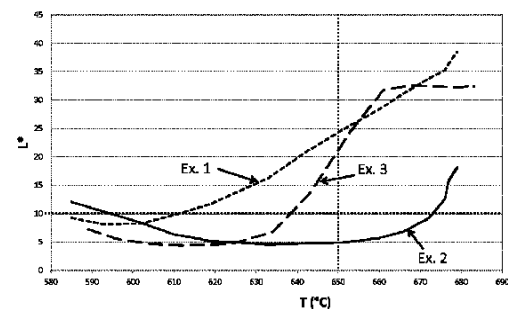


FIGURE 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

太陽放射線に対して作用する薄層のスタックを備えた基材、好ましくはガラス基材を含む太陽光保護グレージングであって、該スタックがガラスの表面から出発して以下の一連の層、すなわち、

- ・誘電体材料からなる下層又は誘電体材料からなる複数の下層のセット、
 - ・ケイ素をも含むチタン酸化物をベースとする層であって、該層中の全体としての Si / Ti 原子比が 0.01 と 0.25 の間であり、且つ該層において Si 及び Ti が酸素以外の原子の少なくとも 90% であり、該層の厚さは 20 nm と 70 nm の間である、ケイ素をも含むチタン酸化物をベースとする層、
 - ・誘電体材料からなる上層又は誘電体材料からなる複数の上層のセット、
- からなる、太陽光保護グレージング。

10

【請求項 2】

上層及び下層を構成している誘電体材料が、亜鉛酸化物、ケイ素酸化物、スズ酸化物、チタン酸化物、亜鉛スズ酸化物、ケイ素及び / 又はアルミニウム窒化物、そしてケイ素及び / 又はアルミニウム酸窒化物から選ばれる、請求項 1 記載のグレージング。

【請求項 3】

下層の全体としての光学的厚さが 30 nm と 90 nm の間である、請求項 1 又は 2 記載のグレージング。

20

【請求項 4】

上層の全体としての光学的厚さが 7 nm と 30 nm の間である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のグレージング。

【請求項 5】

ガラスの表面とチタン酸化物の層との間に 2 つの下層を含み、該 2 つの下層がケイ素酸化物をベースとする 1 つの層とケイ素窒化物をベースとする 1 つの層とを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のグレージング。

【請求項 6】

ガラスの表面とチタン酸化物の層との間にケイ素窒化物をベースとする単一の下層を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のグレージング。

30

【請求項 7】

チタン酸化物の層の上に、ケイ素酸化物をベースとする上層とチタン酸化物をベースとする上層とが連続しているものを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のグレージング。

【請求項 8】

前記 Si / Ti 比がチタン酸化物をベースとする層の厚さ全体を通して均一である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載のグレージング。

【請求項 9】

チタン酸化物をベースとする層が、Si / Ti 比が 0 と 0.20 の間の範囲である複数の層の連続しているものを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載のグレージング。

40

【請求項 10】

層中の全体としての Si / Ti 原子比が 0.05 と 0.20 の間、好ましくは 0.05 と 0.15 の間である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載のグレージング。

【請求項 11】

光透過率 T_L が 50% と 80% の間、好ましくは 60% と 70% の間であり、そして日射係数 SF が T_L の値付近である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載のグレージング。

【請求項 12】

曲げ加工、焼き戻し及び / 又はアニール処理タイプの熱処理を受けていることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載のグレージング。

【請求項 13】

追加のコーティングにより少なくとも部分的に、好ましくは完全に不透明化されており

50

、該コーティングがエナメル又はラッカーの形態である、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載のスパンドレルグレージング。

【請求項 14】

エナメル又はラッカーの形態の追加のコーティングが前記層のスタックの上に被着されている、請求項 13 記載のスパンドレルグレージング。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項記載のグレージング又はパネルを取り込んでいる、多層グレージング、特に二層グレージング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、太陽放射線に対して作用する、より詳細には太陽光保護を目的とした、薄層のスタックを含むグレージングに関する。

【背景技術】

【0002】

本発明によるグレージングは、より詳細には、限定するわけではないが建築物に取り付けるのに適し、そして特に、自動車産業において側面窓、サンルーフあるいは後部窓として使用することもできる。

【0003】

知られているように、スタックを構成する薄層の化学的性質、厚さ及び順序を選択することにより、建物又は車室に入る太陽放射線からのエネルギー又はそこから出ていくエネルギーの量に有意に作用することが可能である。特に、このようなグレージングは夏期において該建物又は車室内部の過剰な加熱を防止することを可能にし、このようにして空調に要求されるエネルギー消費量を制限することに寄与する。

20

【0004】

本発明はまた、不透明化されて、ファサード外装パネルの一部となるようスパンドレルパネルとして使用され、眺望グレージングと組み合わせて、全体にグレージングをはめた均一な外側表面を備えた建築物を提供することを可能にするグレージングにも関する。

【0005】

これらの層状構造のグレージング（及びスパンドレルパネル）は、いくつかの制約を受ける。グレージングに関して言うと、使用される層はまず、太陽放射線を十分に遮断しなければならない、すなわちそれらは断熱を可能にしなければならないが、その一方で光透過率 T_L により測定して光の少なくとも一部分を透過させることを可能にしなければならない。さらに、これらの熱的性能はグレージングの光学的及び美的外観が失われないようにしなければならない。このように、基材の光透過率のレベルを調節することができる一方で、特に外部反射において美的であり且つ好ましくは実質的に中性であると判断される色を同時に維持することが望ましい。このことは、反射における外観に関してスパンドレルパネルにも当てはまる。

30

【0006】

別の本質的な側面によると、これらの層はまた十分に耐久性でなければならず、設置されたグレージングにおいてそれらがグレージングの外側面（例えば二層グレージングの中間のガス充填キャビティーに向けられた「内側」面とは対照的なものとしての）の 1 つにある場合にはなおさらそうである。

40

【0007】

今日では、切実に生じている別の制約がある。グレージングが少なくとも一部はガラス基材からなるときに、非常に多くの場合グレージングは、それらに湾曲した形状を与えることが望まれる場合（店舗の窓）に、例えば曲げ加工タイプのあるいは、それらがより耐久性であり、それゆえ衝撃時に危険性が低いことが望まれ場合には、焼き戻し又はアニーリングタイプの、1 つ以上の熱処理を受ける。

【0008】

50

ガラスの熱処理後に層を被着させることは手間がかかり且つ費用がかかるが、該熱処理を行う前にガラス上に層を被着させることは前記スタックの特性、特に光学特性及びエネルギー特性の実質的な変更をもたらしかねないことも知られている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、全体としてグレージングの光学的／熱的特性をあまり有意に変更することなく、そして焼き戻しの前に観察される全体的な外観を悪化させることなく、熱処理に耐えることができる薄層スタックを得ることが求められており、そしてこのことが本発明の主題である。特に、このような場合に、「曲げ加工可能な」又は「焼き戻し可能な」層と呼ぶことにする。

10

【0010】

建築物のための太陽光保護グレージングの例は、欧州特許出願公開第0511901号明細書及び同第0678483号明細書に示されており、これらは太陽放射線をふるいにかけるための機能層であり、該機能層はニッケル-クロム合金（場合により窒化されたもの）、ステンレス鋼又はタンタルで作製されており、そして SnO_2 、 TiO_2 又は Ta_2O_5 などの金属酸化物の2つの誘電体層の間に配置されている。これらのグレージングは良好な太陽光保護グレージングであり、満足できる機械的及び化学的な耐久性を有するが、真に「曲げ加工可能」又は「焼き戻し可能」ではない。と言うのは、機能層を取り囲む酸化物の層は曲げ加工又は焼き戻し操作の間のその酸化を防止することができず、この酸化には全体としてグレージングの光透過性及び全体的外観の変更がつきまとうからである。

20

【0011】

低放射率グレージングの分野で層を曲げ加工可能／焼き戻し可能とするために、近年多くの研究がなされているが、それらはむしろ、太陽光保護グレージングとは対照的に高い光透過性を目標としている。欧州特許出願公開第0718250号明細書に記載されているように、銀の機能層の上で、窒化ケイ素をベースとする誘電体の層を使用することが既に提案されており、この材料は高温酸化に対して比較的不活性であり、そして下層の銀層を維持することができることが分かっている。

【0012】

太陽放射線に対して作用し、そして曲げ加工可能／焼き戻し可能であることが推測される、銀以外の機能層に依存する他の層のスタックが記載されており、欧州特許出願公開第0536607号明細書では TiN 又は CrN タイプの金属窒化物の機能層を、金属の又はケイ素誘導体の保護層とともに使用しており、欧州特許出願公開第0747329号明細書には窒化ケイ素の層と組み合わせられた NiCr タイプのニッケル合金の機能層が記載されている。

30

【0013】

さらに、二酸化チタン（ TiO_2 ）又は二酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）を主として太陽放射線に対して作用する層として用い、この層が窒化ケイ素の下層の上に被着されているスタック構造体が、国際公開第2007/028913号から知られている。

40

【0014】

このような製品は、太陽放射線からの熱を反射する特性に関して比較的有効であり、そして磁気強化型スパッタリング（マグネトロンスパッタリング）技術を用いて被着させるのに比較的単純且つ経済的であるように見える。

【0015】

国際公開第2007/028913号に記載されているように、このような技術を用いた上記のタイプのスタックの被着は厚さをナノメートルの範囲に制御することができる層のスタックを被着することを可能とし、それによりグレージングの所望の測色値を、特にその比色分析値の中立性を調節することを可能にする。このように被着されたスタックはまた、特に、最も一般的な焼き戻し又は曲げ加工処理に典型的な600～630 付近の

50

熱処理条件下での、機械的溫度耐久特性の観点からも満足できる。このため、かかる熱処理を受けた国際公開第2007/028913号によるグレージングは、エネルギー性能レベルの点から見ても比色分析値の点から見ても、特性の顕著な変化を示さない。さらに、かかる熱処理は、スタック内の微小ひび割れ又はピンホールなどの、光学欠陥の出現を少しも引き起こさないことが示されている。

【0016】

しかしながら、本出願人が行った実験からは、より高い温度では、すなわち焼き戻し、曲げ加工又はアニーリングの熱処理が650より高い温度で行われる場合には、スタックは微小ひび割れ又は他の欠陥を示さないものの、曇りの現象が、かかる現象を説明することができるグレージング内の観測可能な特定の構造的変化なしに現れることが明らかになった。

10

【0017】

本発明の目的に関して言うと、百分率として測定される「曇り度」という用語は、光の散乱による損失、すなわち慣例的に言えば、光の散乱部分（拡散分率又は T_d ）のグレージングを通して直接透過する光（ T_L ）に対する比を意味しようとするものであり、一般に百分率として表現される。したがって、拡散透過率は、ガラス基材の表面に被着した層によって散乱される光の割合を測定する。曇り度は、慣例として、分光光度計を用いた分光技術により測定することができ、全可視範囲（380～780nm）にわたる積分が法線透過率 T_L 及び拡散透過率 T_d を求めることを可能にする。

20

【0018】

同様に、少なくとも部分的に又は最も一般的には完全に不透明化されると、このようなグレージングをスパンドレルグレージングとして建築分野で使用することが可能である。該分野でより多くの場合にスパンドレルと呼ばれるスパンドレルグレージングは、例えば電気配線、配管、空調、又はより一般的には建築物のすべての構造要素などの、建築要素を隠蔽することを可能にする。

【0019】

特に、グレージングをはめた非常に大きな領域のある建物において、スパンドレルグレージングの使用はそのグレージングをはめた大きな領域の美観及び建築的一体性を生じさせるために有利であり、その領域は建築物の全表面領域を実質的に覆うことができる。

30

【0020】

より詳細に言うと、このような建築物については、グレージングをはめたかなりの大きさの表面領域を考えると、使用するグレージングはその全表面領域にわたって、夏期に空調のコストを制限することを可能にする太陽光制御特性を有し、そして好ましくは、冬期に建築物により放出されるエネルギーの損失を低減することを可能にする断熱特性を有するスタックを含まなければならない。それゆえ、建築物の実質的に全表面にわたって存在するグレージングは、有意の光透過性を提供しなければならない部分（この場合、眺望グレージングと呼ばれる）、及び建築物の構造要素を隠蔽するため透過率が実質的に0（エクリプス効果）でなければならない部分（スパンドレルグレージング）の両方に及ぶ。この目的のためは、このようなマスキングを得るために不透明エナメル層を使用することが普通である。

40

【0021】

建築物の外側から見た均一な美観のためには、エナメルによりコーティングされた部分においても層のシステムを保持することが有用であり、そのためスパンドレルグレージングの少なくとも一部分、通常はその全体の上にある層のスタックの上にエナメルを被着することが必要になる。これらの層の上へのエナメル層の適用、特にその形成に必要とされる熱処理の適用は、欠陥が生じる原因となりかねない。特に、熱分解層よりも耐久性が低い、スパッタリングタイプの真空被着により一般に形成される層のスタックは、概して高温に対して脆く、そしてエナメルの被着は熱処理の後にしばしば可視の欠陥を発生させる。より具体的に言うと、普通に被着されるエナメルは、ガラスフリット（ガラス質マトリックス）及び着色剤として使用される色素（このフリット及び色素は金属酸化物をベース

50

とする)と、キャリアとも呼ばれるメジウムとを含む粉末から構成され、このメジウムがガラスに対する粉末の適用及び被着時のその接着を可能にする。このため、最終のエナメル加工したコーティングを得るためには、それを焼付けることが必要であり、そしてこの焼付け操作はガラスの焼き戻し/曲げ加工の操作と同時にされるのが一般的である。エナメル組成物についてのさらなる詳細については、仏国特許出願公開第2736348号明細書、国際公開第96/41773号、欧州特許出願公開第718248号明細書、同第712813号明細書及び同第636588号明細書を参照することができる。無機コーティングであるエナメルは耐久性があり、そしてガラスに付着し、それゆえ理想的な不透明化コーティングである。しかしながら、上記のとおり、グレージングが事前に薄層を備えている場合には、エナメルの焼付けが一般に約650℃以上での高温の熱処理を必要とするので、層のスタックのために使用することは困難である。このような温度では、エナメルの調製から又はエナメル自体から生じる化学物質がスタックの下層中に拡散し、それらを化学的に変性しがちである。この現象を回避するため、国際公開第2011/045412号に、酸化チタン、酸化ニオブ又は酸化タンタルをベースとする、スタックの表面層(すなわちエナメルと直接接触する層)を使用することが提案されており、該表面層はTa、Nb、Al、Zr、Hf、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Si又はZrの群の金属の酸化物を取り込むことでより耐久性にされる。

10

【0022】

そこで、本発明の目的は、入射太陽放射線に対して作用する薄層のスタックを支持するガラスタイプの基材を含むグレージングを開発し、それにより上記の問題を解決することを可能にすることである。具体的に言えば、本発明により所望されるグレージングは、建築物の太陽光保護に適する熱的特性、このような用途にやはり適する光学的比色分析特性及び光透過特性を有し、そしてまた損傷を伴わずに、すなわち非常に高い温度でも、すなわち650℃以上でも曇りを生じさせずに、熱処理、特にエナメル加工に耐える能力を有する。

20

【課題を解決するための手段】

【0023】

最も一般的な形態において、本発明は、ガラス製であるのが好ましい基材を含み、薄層スタックを備えた、太陽光保護グレージングに関し、ここで該スタックはガラスの表面から出発して以下の一連の層、すなわち、

30

- ・誘電体材料からなる下層又は誘電体材料からなる複数の下層のセット、
 - ・ケイ素をも含むチタン酸化物をベースとする層であって、該層中の全体としてのSi/Ti原子比が0.01と0.25の間であり、該層においてSi及びTiが酸素以外の原子の少なくとも90%であり、好ましくは少なくとも95%、又はさらには少なくとも97%であり、さらには酸素以外の原子のすべてあり、該層の物理的な厚さが20nmと70nmの間、好ましくは20nmと50nmの間である、ケイ素をも含むチタン酸化物をベースとする層、
 - ・誘電体材料からなる上層又は誘電体材料からなる複数の上層のセット、
- からなる。

40

【0024】

それゆえ、本発明による薄層スタックは、チタン酸化物をベースとする層に加えて、誘電体材料からなる層のみを含み、したがって、特に赤外線反射及び/又は吸収性に関して先に記載したタイプの、金属性の層を含まず、特にAg、Pt、Pd、Auなどの貴金属あるいはCuからなるものも、あるいはTiNもしくはCrNタイプの金属窒化物から製作された又はNiCrなどのニッケルをベースとする層も含まない。

【0025】

もちろん適切な場合には互いに組み合わされていてよい、本発明の特定の好ましい実施形態によると：

- ・上層と下層を構成する誘電体材料は、亜鉛酸化物、ケイ素酸化物、スズ酸化物、チタン酸化物、亜鉛スズ酸化物、ケイ素及び/又はアルミニウム窒化物、そしてケイ素及び/

50

又はアルミニウム酸窒化物から選ばれる。

- ・下層の全体としての光学的厚さは30nmと90nmの間、より好ましくは40nmと70nmの間である。

- ・上層の全体としての光学的厚さは7nmと30nmの間、より好ましくは10nmと20nmの間である。

- ・グレージングは、ガラスの表面とチタン酸化物の層との間に2つの下層を含み、該2つの下層は、ケイ素酸化物をベースとし物理的な厚さが好ましくは10nmと20nmの間である1つの層と、窒化ケイ素をベースとし物理的な厚さが好ましくは15nmと25nmの間である1つの層を含む。

- ・グレージングは、ガラスの表面とチタン酸化物の層との間に、窒化ケイ素をベースとし物理的な厚さが好ましくは15nmと35nmの間である単一の下層を含む。

- ・グレージングは、チタン酸化物の層の上に、物理的な厚さが好ましくは5nmと10nmの間であるケイ素酸化物をベースとする上層と、厚さが好ましくは1nmと3nmの間であるチタン酸化物をベースとする上層とが連続しているものを含む。

- ・第一の実施形態によると、前記 S_i / T_i 比はチタン酸化物をベースとする層の厚さ全体を通して均一である。

- ・前のものとは異なる別の実施形態によると、チタン酸化物をベースとする層は、 S_i / T_i 比が0と0.20との間の範囲である複数の層の連続しているものを含む。

- ・層中の全体の S_i / T_i 原子比は0.05と0.20の間であり、より好ましくは0.05と0.15の間である。

- ・グレージングの光透過率 T_L は50%と80%の間、より好ましくは60%と70%の間であり、そして日射係数 S_F は T_L の値付近である。「付近」という語は、2つの値の差が5%未満であり、より好ましくは3%未満、又はさらには約1%であることを意味することを意図している。

【0026】

本発明によるグレージングは、曲げ加工、焼き戻し及び/又はアニーリングタイプの熱処理を受けたものであってもよい。

【0027】

本発明はまた、追加のコーティングを含む、少なくとも部分的に不透明化され、そして好ましくは完全に不透明化されたスパンドレルグレージングにも関し、前記コーティングはエナメル又はラッカーの形態である。このようなスパンドレルグレージングにおいて、エナメル又はラッカーの形態の追加のコーティングは、層のスタックの上に被着させることができる。

【0028】

最後に、本発明はまた、上述のグレージングを取り込んだ多層グレージング、特に二層グレージングに関する。

【0029】

上記のとおり、本発明による層のスタックは、コーティングしていない基材の面に又は好ましくは層のスタックの既にコーティングを施した面にエナメルのフリットを被着させ、そしてそれを高温で、全体としてグレージングの、特に外部反射における、光学的外観を同じ層を備えた眺望グレージングと比較して実質的に変化させることなく、焼付けることが可能であるという意味で、非常に高い温度、特に約650℃又はさらにはそれ以上でエナメル加工することができる。特に、本発明によると、グレージングに曇りを生じさせることなく非常に高温でエナメルを被着させることができる。このような利点により、眺望グレージングと一体になって、外側の外観の点で調和の取れた色及び優れた類似性をもたらすスパンドレルパネルを提供し、こうして全体にグレージングをはめた均一で美的なファサードを形成することが可能になる。

【0030】

本発明によると、スタックの誘電体材料から製作される上層又は下層、特にケイ素をベースとし、とりわけ窒化ケイ素又は酸窒化ケイ素をベースとするものは、ケイ素と比較し

10

20

30

40

50

て少量の、例えばケイ素に対して 10 モル % 以下の、金属、例えばアルミニウムを含むこともできる。これは、ケイ素ターゲットをアルミニウムによる「ドーピング」によってより導電性とする反応性マグネトロンスパッタリングによって、層の被着を加速するために特に有用である。このため、本発明の目的上、より一般には、誘電体材料から製作される上層又は下層は前記材料から本質的になるようにするが、使用方法、とりわけマグネトロンスパッタリングによる層の被着を促進する目的のために、他の原子、特に他のカチオンが、非常に少量であるが存在することを排除はしない。

【0031】

本発明の目的に関して言うと、「光学的な厚さ」という用語は、慣例に従って、実際の（物理的）厚さと屈折率との積を意味することを意図している。例えば、屈折率が約 2.0 である 50 nm の Si_3N_4 の光学的な厚さは該材料の 25 nm（物理的厚さ）の被着物に対応する。

10

【0032】

本発明の対象は、「モノリス」グレージング（すなわち単一の基材からなるもの）、又は構成要素（シート）のうちの少なくとも 1 つが本発明によるグレージングである二層グレージングあるいはさらには三層グレージングタイプの断熱性多層グレージングである。好ましくは、モノリスグレージング又は二層グレージングのいずれであっても、層のスタックは面 2 又は面 4 上に配置され（慣例的に、ガラス基材の面はそれを装着した車室 / 建物の外側から内側へと番号が付される）、こうして太陽放射線に対する最適な保護効果を提供する。

20

【0033】

本発明がとりわけ焦点を当てるグレージングは、 T_L が約 50 % ~ 80 %、又は 60 % ~ 70 % であり、そして日射係数 SF が T_L の値の付近である。それらはまた、（層を備えていない基材の側での）外部反射が比較的中間色を優先的に有し、場合により青色又は緑色であって、特に（ L^* , a^* , b^* ）国際測色系で負の a^* 及び b^* の値を有する（可能性のある任意の熱処理の前及び後で）。このように、建築業界で所望される、魅力的で且つあまり強くない反射の色が得られる。

【0034】

本書の目的に関しても言えば、本発明による光学及エネルギーパラメータは ISO 国際標準規格 9050（2003）に報告されているデータにより測定される。

30

【0035】

本発明の対象はまた、スパンドレルパネルの製造を目的とした、ラッカー又はエナメルタイプのコーティングにより少なくとも部分的に不透明化された層状構造の基材であり、ここで、該不透明化用のコーティングは層のスタックにより既にコーティングされた基材の面と直接接触することができる。それゆえ、層のスタックは、眺望グレージング用とスパンドレルパネル用とで完全に同一であることができる。薄層のスタックを既に備えた基材の面であって、スタック内に光学欠陥が発生せず、光学的な変化が非常に限定されて、特に曇りが生じることなしに、エナメル組成物を通常の技術により被着させることができる面が、特に本発明により「エナメル加工可能」と見なされる。これはまた、焼付けされる間か又はグレージングが装着されてからのいずれでも、エナメルと接触しているスタックの層の不所望の劣化なしに、スタックが満足な耐久性を有することも意味する。

40

【0036】

本発明がとりわけ意図する用途は建築物用グレージングではあるが、他の用途が想定できること、特に車両の窓（非常に高い光透過率が要求されるフロントガラスは別として）、例えば側面窓、サンルーフ又は後部窓などを想定できることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図 1】 L^* の測定値を種々のサンプルをさらした温度勾配の関数として報告するグラフである。

【実施例】

50

【 0 0 3 8 】

本発明の利点を、下記の非限定的な、本発明による例及び比較例によって説明する。

【 0 0 3 9 】

すべての基材は、サン・ゴバン・ガラス・フランス社により販売される P l a n i l u x タイプの 6 mm 厚さの透明ガラス製である。

【 0 0 4 0 】

すべての層を周知のマグネトロンスパッタリング技術により被着させる。

【 0 0 4 1 】

より具体的に言えば、

・チタン酸化物をベースとする層は、例に応じてケイ素又はジルコニウムをも含む金属チタンターゲットを用いて被着させ、ターゲットは種々のチタン酸化物ベースの層の被着のために酸化雰囲気下でプラズマにさらされる。

・窒化ケイ素層は、8 質量 % のアルミニウムを含み、窒素を含む反応性雰囲気 (S i N_x のために 4 0 % の A r 及び 6 0 % の N₂) 中でプラズマにさらされる金属ケイ素ターゲットを用いて被着させる。それゆえ、窒化ケイ素層は少量のアルミニウムをも含む。

・ケイ素酸化物層は、酸化反応性雰囲気中でプラズマにさらされる、前のものと同一組成を有する金属ケイ素ターゲットを用いて被着させる。

【 0 0 4 2 】

層の厚さ及び性質を同一のエネルギー性能レベル、すなわち 6 8 % の日射係数を得るように調節したスタックを備えたグレージングを得るために、下記の例を実施した。

【 0 0 4 3 】

〔 例 1 〕

先行の国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 8 9 1 3 号の教示によるこの比較例では、ケイ素窒化物の下層、チタン酸化物 T i O_x の層、及び S i O₂ と T i O_x の 2 つの上層からなるスタックを、下記の順番に従ってガラス基材上に被着させる。

ガラス / SiN_x (30nm) / TiO_x (22nm) / SiO₂ (7nm) / TiO_x (1nm)

【 0 0 4 4 】

この比較例では、チタン酸化物層をチタンのみからなる金属ターゲットを用いて被着させる。

【 0 0 4 5 】

〔 例 2 〕

本発明によるこの例では、例 1 により説明したスタックと同様のスタックを同一の基材上に被着させるが、T i O_x 層をケイ素も含む T i O_x ベースの層で置き換える。この層は、9 0 / 1 0 の原子割合のチタンとケイ素の合金を含む金属ターゲットを用いて被着させる。スタックの種々の構成層の厚さも、得られたグレージングのエネルギー性能が先行の例 1 によるグレージングのそれと同一になるように、該分野の技術により調節する。

【 0 0 4 6 】

被着したスタックは下記の順番に対応する。

ガラス / SiN_x (23nm) / Ti_{0.9}Si_{0.1}O_x (31nm) / SiO₂ (7nm) / TiO_x (1nm)

【 0 0 4 7 】

このように被着させたチタン酸化物ベースの層中のチタンとケイ素の原子割合は、金属ターゲット中に最初に存在するものに実質的に対応し、測定された S i / T i 原子比は約 0 . 1 であることが、X 線分光法 (E P M A マイクロプローブ) により確認された。

【 0 0 4 8 】

〔 例 3 〕

この比較例では、例 1 により説明したのと同じの性質のスタックを同一の基材上に被着させるが、T i O_x 層をジルコニウムも含む T i O_x ベースの層で置き換える。この層は、9 0 / 1 0 の原子割合のチタンとジルコニウムの合金を含む金属ターゲットを用いて被着させる。スタックの種々の構成層の厚さを、得られたグレージングのエネルギー性能が先行の例 1 によるグレージングのそれと同一になるように、やはり該分野の技術により調節

10

20

30

40

50

する。

【 0 0 4 9 】

それゆえ、被着したスタックは下記の順番に対応する。

ガラス / SiN_x (25nm) / $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_x$ (30nm) / SiO_2 (7nm) / TiO_x (1nm)

【 0 0 5 0 】

例 1 ~ 3 により得られた種々のグレージングの光学特性及び測色特性を、以下の基準により測定する。

- ・透過率 T_L : 光源 D_{65} による % としての光透過率。
- ・ガラス側の光反射率 : % としての (R_{L_v}) 。
- ・ $a^*(R_v)$, $b^*(R_v)$: L^* , a^* , b^* 測色系による外部反射の色座標。
- ・層側の光反射率 : % としての (R_{L_c}) 。
- ・ $a^*(R_c)$, $b^*(R_c)$: L^* , a^* , b^* 測色系による外部反射の色座標。
- ・エネルギー透過率 : 建物に入る総エネルギーの入射太陽エネルギーに対する比を測定する % としての日射係数 S_F 。

【 0 0 5 1 】

【 表 1 】

表 1

例	透過			層側（内側）の反射				ガラス側（外側）の反射				エネルギー透過率 （日射係数）
	T _L	a [*]	b [*]	RL _c	L [*]	a [*] (R _c)	b [*] (R _c)	RL _v	L [*]	a [*] (R _v)	b [*] (R _v)	SF（%）
例 1	66	0.0	2.4	31	63	-1.8	-3.8	30	61	-2.8	-3.6	68
例 2	67	0.0	2.3	31	63	-2.0	-3.2	30	61	-3.1	-2.7	68
例 3	67	0.1	1.8	31	63	-2.0	-2.8	30	61	-3.0	-2.6	68

【 0 0 5 2 】

表 1 に報告する結果は、 3 つの例の光学的、 測色及びエネルギー性能レベルは実質的に同様であることを示している。

【 0 0 5 3 】

その後、上記のスタックに、620 で10分間の加熱とその後の焼き戻しからなる、先行の国際公開第2007/028913号に示されているのと同じ熱処理を施す。

【 0 0 5 4 】

ΔE^* は以下のように定義される。

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

式中の ΔL^* 、 Δa^* 及び Δb^* は熱処理の前と後での L^* 、 a^* 及び b^* の測定値の差である。

【 0 0 5 5 】

熱処理の前後の ΔE^* は約1%又はその付近であり、そしてすべてのグレージングはS F係数により測定して太陽光保護特性を変化せずに保持している。それらはまた、美的観点から、とりわけ外部反射の美的観点から、完全に調整されていて、 a^* 及び b^* の値は0付近であるか又はわずかに負であり、外部反射率の高いグレージングで受け入れられているまさに中間色又はわずかに青 - 緑色を提供する。すべての測定値は、熱処理の影響を受けての変化が非常に少なく、 T_L 及び S F 値は約1%内に維持され、測色データは非常に少ししか変化せず、外部反射が1つの色合いから別の色合いへと変わることがない。3つのグレージングについて、微小ひび割れ又はピンホールタイプの光学欠陥は観察されない。

10

【 0 0 5 6 】

次に、より高温での熱処理に対するスタックの耐性を下記の実験手順により測定する。

20

【 0 0 5 7 】

最初に、例1~3により先に説明したのと同じ層状構造のグレージングの薄層スタックの上を、スクリーン印刷により被着させそして160 で乾燥することにより固めたエナメルストリップによりコーティングする。

【 0 0 5 8 】

次に、この層状構造体を3つの異なる抵抗ゾーンを含む勾配炉内での熱処理に付す。3つのゾーンの設定を、一方の端部から他方まで層状構造体がさらされる温度が580 と680 の間の範囲となるように、最初に調節する。

【 0 0 5 9 】

エナメル上の14の測定点を記録する高温計を用いて、ガラスが勾配炉から出てくる瞬間で勾配を測定する。

30

【 0 0 6 0 】

冷却後に、いずれのサンプルも微小ひび割れ又は孔（ピンホール）タイプの光学欠陥を示さないことが確認される。このように、3つのサンプルのスタックの表面は均一で、均質でそして欠陥がないように見える。

【 0 0 6 1 】

第二の工程において、反射における L^* 、 a^* 、 b^* パラメータの測定をコーティングされていない面の側（すなわちガラス側）でガラスを通して行う。測定は、ミノルタ社の市販分光比色計CM-600dをD65モード（光源D65）で用いて行う。このような測定は、外側からのグレージングの典型的な観察であると思われる。

40

【 0 0 6 2 】

さらに、それは外側から見た、グレージングの表面に生じる曇りの間接的な測定となる。特に、黒色エナメルの層はグレージングを直接透過した光を吸収する層であるから、層状構造体の表面（ガラス側）で分光比色計により測定される反射のパラメータ L^* は、薄層スタックのレベルで生じる光の散乱に直接比例する。換言すると、グレージングにより（特に層のスタックにより）散乱される光の割合が大きいほど、ガラス側で測定されるパラメータ L^* の値は大きくなる。

【 0 0 6 3 】

出願人の会社が行った試験から、約10以上の L^* の測定値が裸眼で知覚されるように見えることが示された。特に、この臨界的な曇り度の値を越えると、グレージングはその

50

透明性を失い、そして不所望の乳白色（半透明）の外観を有し、 L^* がもっと高ければなおさらである。

【0064】

このように測定された様々な L^* 値が、種々のサンプルをさらした温度勾配の関数として添付の図1で報告されている。曇り度の有意の差異を、スタック中に存在するチタン酸化物ベースの層の性質の関数として、特に、それを超えるとスタックを備えたグレージングの L^* 値が大きくなりすぎる、すなわち典型的には10より大きくなる、臨界加熱温度の関数として、観察することができ、この温度は、 TiO_x 層のみを含むグレージングでは610であり、 $Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_x$ 層を含むグレージングでは640であり、 $Ti_{0.9}Si_{0.1}O_x$ 層を含むグレージングでは675である。

10

【0065】

詳しく言えば、図1のグラフで報告されたデータは、太陽光制御スタックに $Ti_{0.9}Si_{0.1}O_x$ 層を含むグレージングのみが、特にグレージングの表面に黒色エナメルを被着させるための処理で要求される、約650の熱処理温度を受けることができることを示している。結論として、本発明による太陽光保護グレージングは建物に取り付けるのに非常に有利であるが、自動車産業及び任意の輸送手段における用途、すなわち側面窓、後部窓、サンルーフの用途、さらにはエナメル加工されたコーティングを有することができるそれらを、排除することはない。したがって、調整された、特に望ましい T_L 及びエネルギー透過率（SF）値により調整された層のスタックを用いることで、それを変更する必要なしに、熱処理に付すことを意図しない、又は曲げ加工／焼き戻し／アニール処理をしなければなら

20

【図1】

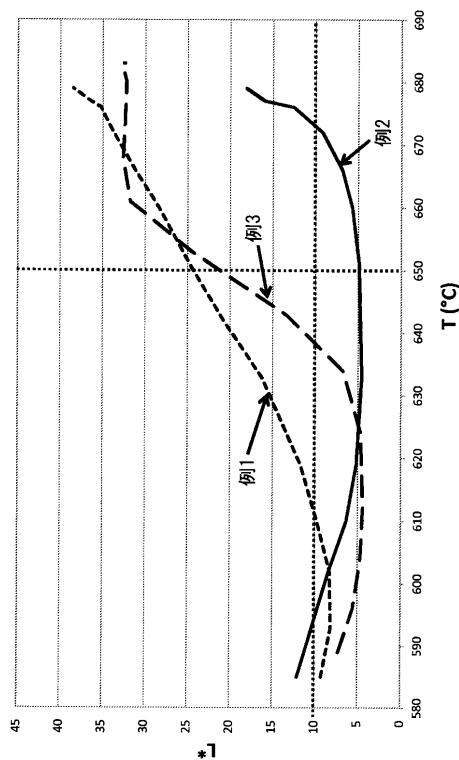


FIGURE 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/050762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. 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 2007/028913 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; BELLIOT SYLVAIN [FR]) 15 March 2007 (2007-03-15) cited in the application claims 1-3; example 2 -----	1-15
Y	US 5 073 451 A (IIDA YASUNOBU [JP] ET AL) 17 December 1991 (1991-12-17) claim 1; examples 1-4, 6-8, 10; table 1 -----	1-15
Y	US 2007/108043 A1 (LU YIWEI [US]) 17 May 2007 (2007-05-17) paragraphs [0007], [0011], [0012], [0028], [0029], [0033]; figures 2,3 -----	1-15

☐ 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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2015

Date of mailing of the international search report

25/06/2015

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/FR2015/050762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007028913	A1	15-03-2007	AT 525332 T 15-10-2011
		BR P10614503 A2 27-11-2012	
		CN 101272992 A 24-09-2008	
		EG 26885 A 19-11-2014	
		EP 1919838 A1 14-05-2008	
		ES 2374107 T3 13-02-2012	
		FR 2889182 A1 02-02-2007	
		IL 189061 A 31-01-2013	
		JP 5129134 B2 23-01-2013	
		JP 2009502566 A 29-01-2009	
		KR 20080027894 A 28-03-2008	
		PL 1919838 T3 29-02-2012	
		US 2008226882 A1 18-09-2008	
		WO 2007028913 A1 15-03-2007	

US 5073451	A	17-12-1991	DE 4024308 A1 07-02-1991
			US 5073451 A 17-12-1991

US 2007108043	A1	17-05-2007	DE 112006003106 T5 09-10-2008
			US 2007108043 A1 17-05-2007
			WO 2007058767 A1 24-05-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050762

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C03C17/34
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2007/028913 A1 (SAINT GOBAIN [FR]; BELLIOT SYLVAIN [FR]) 15 mars 2007 (2007-03-15) cité dans la demande revendications 1-3,; exemple 2 -----	1-15
Y	US 5 073 451 A (IIDA YASUNOBU [JP] ET AL) 17 décembre 1991 (1991-12-17) revendication 1; exemples 1-4, 6-8, 10; tableau 1 -----	1-15
Y	US 2007/108043 A1 (LU YIWEI [US]) 17 mai 2007 (2007-05-17) alinéas [0007], [0011], [0012], [0028], [0029], [0033]; figures 2,3 -----	1-15



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

16 juin 2015

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/06/2015

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/FR2015/050762

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007028913 A1	15-03-2007	AT 525332 T	15-10-2011
		BR P10614503 A2	27-11-2012
		CN 101272992 A	24-09-2008
		EG 26885 A	19-11-2014
		EP 1919838 A1	14-05-2008
		ES 2374107 T3	13-02-2012
		FR 2889182 A1	02-02-2007
		IL 189061 A	31-01-2013
		JP 5129134 B2	23-01-2013
		JP 2009502566 A	29-01-2009
		KR 20080027894 A	28-03-2008
		PL 1919838 T3	29-02-2012
		US 2008226882 A1	18-09-2008
		WO 2007028913 A1	15-03-2007
US 5073451 A	17-12-1991	DE 4024308 A1	07-02-1991
		US 5073451 A	17-12-1991
US 2007108043 A1	17-05-2007	DE 112006003106 T5	09-10-2008
		US 2007108043 A1	17-05-2007
		WO 2007058767 A1	24-05-2007

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 アレクサンドル マイエ

フランス国, エフ - 6 0 2 0 0 コンピエーニュ, リュ ノートル ダム ドゥ ボン スクール
2 4

(72)発明者 コンスタンス マーニュ

フランス国, エフ - 7 5 0 1 9 パリ, リュ デュ ラアン 1 6

(72)発明者 ロシアーナ アギアル

フランス国, エフ - 7 5 0 1 5 パリ, リュ ジュジュ 3 3

F ターム(参考) 4F100 AA12B AA12D AA13B AA13D AA19B AA19D AA20 AA20B AA20C AA20D
AA21 AA21B AA21C AA21D AA25B AA25D AA28B AA28D AG00 AG00A
AR00B AR00D AR00E AT00A BA04 BA05 BA07 BA41E CC00E EH46E
EH66 EJ28A EJ28B EJ28C EJ28D GB32 JG05B JG05D JN01 JN01A
JN01B JN01C JN01D JN02E JN06 YY00B YY00C YY00D
4G059 AA01 AC06 EA04 EA05 EA12 EB01 GA02 GA04 GA12