

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043797 A1

- (51) 国際特許分類:
G02F 1/155 (2006.01) C03C 27/12 (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) G02F 1/15 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/072573
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 30 日(30.09.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-223107 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (Sekisui Chemical Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安藤 努 (ANDO Tsutomu) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 矢原 和幸 (YAHARA Kazuyuki) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中島 大輔 (NAKAJIMA Daisuke) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 大鷲 圭吾 (OOWASHI Keigo) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 和田 敦 (WADA Atsushi) [JP/JP]; 〒6180021 大阪府三島

郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ELECTROCHROMIC DIMMING ELEMENT, DIMMING SHEET, INTERLAYER FOR LAMINATED GLASS, AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: エレクトロクロミック調光素子、調光シート、合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electrochromic dimming element which has excellent light resistance and wherein the time from the application of a voltage to the completion of light transmittance change is extremely short. The present invention provides an electrochromic dimming element wherein: an electrochromic layer that contains an electrochromic compound, an electrolyte layer and a counter electrode material layer that contains halogenated phthalocyanine are sequentially laminated in this order between a first substrate that has a first conductive film and a second substrate that has a second conductive film; the first conductive film and the electrochromic layer are arranged so as to be in contact with each other; and the second conductive film and the counter electrode layer are arranged so as to be in contact with each other.

(57) 要約: 本発明は、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子を提供することを目的とする。本発明は、第 1 の導電膜を有する第 1 の基板と、第 2 の導電膜を有する第 2 の基板との間に、エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と、電解質層と、ハロゲン化フタロシアニン含有する対極材料層とがこの順に積層されており、前記第 1 の導電膜と前記エレクトロクロミック層とが接するように積層されており、かつ、前記第 2 の導電膜と前記対極材料層とが接するように積層されているエレクトロクロミック調光素子である。



WO 2012/043797 A1

明 細 書

発明の名称：

エレクトロクロミック調光素子、調光シート、合わせガラス用中間膜及び
合わせガラス

技術分野

[0001] 本発明は、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子に関する。また、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れる調光シートに関する。更に、該調光シートを用いた合わせガラス用中間膜、該合わせガラス用中間膜を備える合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] 電圧を印加することにより光の透過率が変化する調光体は、広く用いられている。この調光体を建築物等や、電光板等の表示装置に応用することを目的とする検討が重ねられてきた。近年、自動車等の車内の温度を制御するために、調光シートを合わせガラス用中間膜として用いた合わせガラスが提案されている。このような合わせガラス用中間膜を用いることにより、合わせガラスの光線透過率を制御することができると考えられている。

[0003] 上記調光体は、液晶材料を用いた調光体と、エレクトロクロミック化合物を用いた調光体とに大別される。なかでも、エレクトロクロミック化合物を用いた調光体は、液晶材料を用いた調光体に比べて光散乱が少なく、偏光の影響を受けない等の優れた性質を有している。

[0004] エレクトロクロミック化合物として、無機エレクトロクロミック化合物と、有機エレクトロクロミック化合物とが知られている。また、有機エレクトロクロミック化合物として、低分子量の有機エレクトロクロミック化合物と、エレクトロクロミック性を示す高分子化合物とが検討されている。

[0005] エレクトロクロミック化合物を用いた調光体として、対向する一対の電極基板の間に、エレクトロクロミック層と電解質層とが挟み込まれている調光体

が提案されている。例えば、特許文献1及び特許文献2には、無機酸化物を含有するエレクトロクロミック層、イオン伝導層、無機酸化物を含有するエレクトロクロミック層の3層が順次積層された積層体が、2枚の導電性基板間に挟み込まれている調光体が開示されている。また、特許文献3及び特許文献4には、対向する一対の電極基板の間に、有機エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と電解質層とが挟み込まれている調光体が開示されている。

しかしながら、従来の調光体は、応答性が劣るため、電圧を印加しても光の透過率の変化が完了するまでに時間を要するという問題があった。応答性を改善するために、対極材料層を形成することも検討されていたが、従来の対極材料層は紫外線が照射されることにより、応答性が低下してしまうという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-062030号公報

特許文献2：特開2005-062772号公報

特許文献3：特表2002-526801号公報

特許文献4：特表2004-531770号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子を提供することを目的とする。また、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れる調光シートを提供することを目的とする。更に、該調光シートを用いた合わせガラス用中間膜、該合わせガラス用中間膜を備える合わせガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、第1の導電膜を有する第1の基板と、第2の導電膜を有する第2の基板との間に、エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と、電解質層と、ハロゲン化フタロシアニンを含有する対極材料層とがこの順に積層されており、前記第1の導電膜と前記エレクトロクロミック層とが接するように積層されており、かつ、前記第2の導電膜と前記対極材料層とが接するように積層されているエレクトロクロミック調光素子である。

以下に本発明を詳述する。

[0009] 本発明者らは、エレクトロクロミック層と電解質層との積層体において、電解質層の一方の面にエレクトロクロミック層を積層し、他方の面に対極材料層を積層することにより、著しく応答性が高く、電圧を印加してから光の透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短いエレクトロクロミック調光素子が得られることを見出した。これは、電解質層の一方の面に形成されたエレクトロクロミック層と他方の面に形成された対極材料層との酸化還元反応が対になるため、光の透過率の変化に必要な酸化還元電位を低下させることができるためであると考えられる。しかしながら、従来の対極材料層は紫外線が照射されることにより、応答性が低下してしまうという問題があった。そこで、対極材料層として、ハロゲン化フタロシアニンを含有する対極材料層を用いることにより、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子が得られることを見出した。

[0010] 本発明のエレクトロクロミック調光素子は、第1の導電膜を有する第1の基板と、第2の導電膜を有する第2の基板との間に、エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と、電解質層と、ハロゲン化フタロシアニンを含有する対極材料層とがこの順に積層されており、前記第1の導電膜と前記エレクトロクロミック層とが接するように積層されており、かつ、前記第2の導電膜と前記対極材料層とが接するように積層されている。

[0011] 上記エレクトロクロミック層はエレクトロクロミック化合物を含有する。

なお、エレクトロクロミック化合物とは、電圧を印加することにより光の透過率が変化する性質を有する。

[0012] 上記エレクトロクロミック化合物として、例えば、ポリピロール化合物、ポリチオフェン化合物、ポリパラフェニレンビニレン化合物、ポリアニリン化合物、ポリアセチレン化合物、ポリエチレンジオキシチオフェン化合物等が挙げられる。なかでも、ポリアセチレン化合物が好ましく、芳香族側鎖を有するポリアセチレン化合物がより好ましい。

[0013] 上記芳香族側鎖を有するポリアセチレン化合物は、エレクトロクロミック性と導電性とを有し、かつ、エレクトロクロミック層の形成が容易である。従って、芳香族側鎖を有するポリアセチレン化合物を用いれば、優れた調光性能を有するエレクトロクロミック層を容易に形成できる。また、芳香族側鎖を有するポリアセチレン化合物は、構造が変化することにより、吸収特性の変化を示す。その結果、吸収スペクトルが近赤外線の波長領域に及ぶため、エレクトロクロミック層は広い波長領域について優れた調光性能を有する。

[0014] 上記芳香族側鎖を有するポリアセチレン化合物は特に限定されないが、例えば、一置換又は二置換の芳香族を側鎖に有するポリアセチレン化合物等が好適である。

[0015] 上記芳香族側鎖を構成する置換基は特に限定されないが、例えば、フェニル、*p*-フルオロフェニル、*p*-クロロフェニル、*p*-ブromoフェニル、*p*-ヨードフェニル、*p*-ヘキシルフェニル、*p*-オクチルフェニル、*p*-シアノフェニル、*p*-アセトキシフェニル、*p*-アセトフェニル、ビフェニル、*o*-(ジメチルフェニルシリル)フェニル、*p*-(ジメチルフェニルシリル)フェニル、*o*-(ジフェニルメチルシリル)フェニル、*p*-(ジフェニルメチルシリル)フェニル、*o*-(トリフェニルシリル)フェニル、*p*-(トリフェニルシリル)フェニル、*o*-(トリルジメチルシリル)フェニル、*p*-(トリルジメチルシリル)フェニル、*o*-(ベンジルジメチルシリル)フェニル、*p*-(ベンジルジメチルシリル)フェニル、*o*-(フェネチルジメチルシリル)フェニル、*p*-(フェネチルジメチルシリル)フェニル等のフ

フェニル基、ビフェニル基や、1-ナフチル、2-ナフチル、1-(4-フルオロ)ナフチル、1-(4-クロロ)ナフチル、1-(4-ブロモ)ナフチル、1-(4-ヘキシル)ナフチル、1-(4-オクチル)ナフチル等のナフチル基や、ナフタレン基や、1-アントラセン、1-(4-クロロ)アントラセン、1-(4-オクチル)アントラセン等のアントラセン基や、1-フェナントレン等のフェナントレン基や、1-フルオレン等のフルオレン基や、1-ペリレン等のペリレン基等が挙げられる。

[0016] 上記エレクトロクロミック層の厚さは特に限定されないが、好ましい下限は0.05 μm 、好ましい上限は2 μm である。上記エレクトロクロミック層の厚さが0.05 μm 未満であると、上記エレクトロクロミック層に電圧を印加しても十分に光の透過率が変化しないことがあり、2 μm を超えると、エレクトロクロミック調光素子の透明性が低下することがある。上記エレクトロクロミック層の厚さのより好ましい下限は0.1 μm 、より好ましい上限は1 μm である。

[0017] 上記エレクトロクロミック層を形成する方法として、上記エレクトロクロミック化合物を有機溶剤に溶解させた溶液を調整し、得られた溶液を上記電解質層の一方の面や、上記第1の導電膜上に塗布し、有機溶剤を揮発させる方法等が挙げられる。

[0018] 上記電解質層は高分子化合物を含有することが好ましい。

上記電解質層は、イオンを伝導することにより上記エレクトロクロミック層に電圧を印加し、エレクトロクロミック層の光の透過率を変化させる役割を有する。

上記高分子化合物は特に限定されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、ポリ三フッ化エチレン、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン-酢酸ビニ

ル共重合体等が挙げられる。なかでも、ポリビニルアセタール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましく、ポリビニルアセタール樹脂がより好ましい。透明性が高い電解質層が得られることから、ポリビニルアルコールをアセタール化して得られたポリビニルアセタール樹脂が更に好適である。特に、上記ポリビニルアセタール樹脂はポリビニルブチラール樹脂であることが好適である。

[0019] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、アセチル基量が30mol%以下であることが好ましい。上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量が30mol%を超えると、電解質層が白化することがある。上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基量の好ましい下限は0.5mol%、より好ましい下限は3mol%、より好ましい上限は25mol%である。

上記ポリビニルアセタール樹脂は水酸基量が30mol%以下であることが好ましい。上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量が30mol%を超えると、上記溶媒との相溶性が低下し、電解質層の透明性が低下することがある。電圧を印加してから、エレクトロクロミック調光素子の光透過率の変化が完了するまでの時間が一層短くなることから、上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量は25mol%以下であることがより好ましい。上記ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量の好ましい下限は5mol%、より好ましい下限は10mol%、より好ましい上限は20mol%である。

なお、上記アセチル基量及び上記水酸基量はJIS K 6728に準拠して、滴定法により求めることができる。

[0020] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをアルデヒドによりアセタール化することで得られる。上記アルデヒドは炭素数4又は5のアルデヒドであることが好ましい。上記ポリビニルアルコールの平均重合度の好ましい下限は500、好ましい上限は5000である。上記ポリビニルアルコールの平均重合度が500未満であると、上記電解質層の形状を維持できないことがある。上記ポリビニルアルコールの平均重合度が5000を超えると、イオン伝導性が低くなって、電圧を印加してもエレクトロクロミッ

ク層の光の透過率が変化しないことがある。

上記ポリビニルアルコールの平均重合度は、GPC法（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算により求めた上記ポリビニルアルコールの重量平均分子量をポリビニルアルコール1セグメント当りの分子量で除して求められる。GPC法によってポリスチレン換算による重量平均分子量を測定する際のカラムとしては、例えば、Shodex LF-804（昭和電工社製）等が挙げられる。

[0021] 上記電解質層は、更に、支持電解質塩及び溶媒を含有することが好ましい。例えば、上記電解質層は、上記高分子化合物、支持電解質塩及び溶媒を含有する樹脂組成物を用いて形成されることが好ましい。

[0022] 上記支持電解質塩は特に限定されず、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム等の無機酸アニオンリチウム塩や、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム等の有機酸アニオンリチウム塩が挙げられる。

[0023] 上記支持電解質塩は、アンモニウムカチオンと、アニオンとの塩であってもよい。

上記アンモニウムカチオンは特に限定されず、例えば、テトラエチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、メチルプロピルピロリジニウム、メチルブチルピロリジニウム、メチルプロピルピペリジニウム、メチルブチルピペリジニウム等のアルキルアンモニウムカチオンや、エチルメチルイミダゾリウム、ジメチルエチルイミダゾリウム、メチルピリジニウム、エチルピリジニウム、プロピルピリジニウム、ブチルピリジニウム等が挙げられる。

上記アニオンは特に限定されず、過塩素酸アニオン、ホウフッ化アニオン、リンフッ化アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドアニオン等が挙げられる。

[0024] 上記電解質層中における上記支持電解質塩の配合量は特に限定されないが、上記高分子化合物100重量部に対する好ましい下限は3重量部、好ましい

上限は60重量部である。上記支持電解質塩の配合量が3重量部未満であると、イオン伝導性が低くなって、電圧を印加してもエレクトロクロミック層の光の透過率が変化しないことがある。上記支持電解質塩の配合量が60重量部を超えると、エレクトロクロミック層の応答性が低くなることがある。上記支持電解質塩の配合量のより好ましい下限は10重量部、より好ましい上限は50重量部である。

[0025] 上記溶媒は特に限定されず、例えば、アセトニトリル、ニトロメタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のエステル化合物や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の置換テトラヒドロフラン化合物や、1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチルー1,3-ジオキソラン、 t -ブチルエーテル、イソブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン等のエーテル化合物や、エチレングリコール、ポリエチレングリコールスルホラン、3-メチルスルホラン、蟻酸メチル、酢酸メチル、 N -メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒が挙げられる。

また、上記溶媒として、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、テトラエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート、トリエチレングリコールジブチレート等のジエステル化合物を使用してもよい。なかでも、上記溶媒として、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート又はトリエチレングリコールジブチレートを使用することが好ましい。

[0026] 上記電解質層中における溶媒の配合量は特に限定されないが、上記高分子化合物100重量部に対する好ましい下限は30重量部、好ましい上限は150重量部である。上記溶媒の配合量が30重量部未満であると、イオン伝導性が低くなって、電圧を印加してもエレクトロクロミック層の光の透過率が変化しないことがある。上記溶媒の配合量が150重量部を超えると、電解質層が形状を維持できないことがある。上記溶媒の配合量のより好ましい下

限は50重量部、より好ましい上限は100重量部である。

[0027] 上記電解質層は熱線吸収剤を含有してもよい。

上記熱線吸収剤は、赤外線を遮蔽する性能を有すれば特に限定されないが、錫ドーブ酸化インジウム粒子、アンチモンドーブ酸化錫粒子、亜鉛以外の元素がドーブされた酸化亜鉛粒子、六ホウ化ランタン粒子、アンチモン酸亜鉛粒子、及び、フタロシアニン構造を有する赤外線吸収剤からなる群より選択される少なくとも1種が好適である。

[0028] 上記電解質層は接着力調整剤を含有してもよい。

上記接着力調整剤は、例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等が挙げられる。なかでも、炭素数2～16のカルボン酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が好適であり、具体的には例えば、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、2-エチルブタン酸マグネシウム、2-エチルブタン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸カリウム等が挙げられる。これらの接着力調整剤は単独で用いられてもよく、併用されてもよい。電解質層に高分子化合物としてポリビニルアセタール樹脂を含有する場合、電解質層は接着力調整剤を含有することが好ましい。

[0029] 上記電解質層は単層構造であってもよく、多層構造であってもよい。上記電解質層が多層構造であるとは、上記電解質層が2層以上積層された構造であることを意味する。

上記電解質層が多層構造である場合、上記電解質層は、上記支持電解質塩と、上記高分子化合物としてポリビニルアセタール樹脂と、上記溶媒としてトリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート(3GO)、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート(3GH)、テトラエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート(4GO)、ジヘキシルアジペート(DHA)、トリエチレングリコールジブチラート等の液状可塑剤とを含有することが好ましい。

例えば、上記液状可塑剤の含有量の異なる電解質層を積層したり、上記高分

子化合物として水酸基量の異なるポリビニルアセタール樹脂を含有する電解質層を積層したりすることにより、得られる合わせガラスの遮音性等を向上させることができる。

[0030] 上記電解質層の厚さは特に限定されないが、好ましい下限は0.1 mm、好ましい上限は3.0 mmである。上記電解質層の厚さが0.1 mm未満であると、上記エレクトロクロミック層に電圧を印加しても光の透過率が変化しないことがあり、3.0 mmを超えると、上記エレクトロクロミック層に電圧を印加した場合、光の透過率の変化速度が低下することがある。上記電解質層の厚さのより好ましい下限は0.3 mm、より好ましい上限は1.0 mmである。

[0031] 上記電解質層を形成する方法は特に限定されず、例えば、上記溶媒に上記支持電解質塩を溶解した溶液を調製し、得られた溶液を上記高分子化合物と混合した混合物を熱プレス等の方法により電解質層を形成する方法や、該混合物を押出機により押出成形し電解質層を形成する方法等が挙げられる。

[0032] 上記対極材料層はハロゲン化フタロシアニンを含有する。

上記対極材料層を有することにより、著しく応答性が高く、電圧を印加してから光の透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短いエレクトロクロミック調光素子が得られる。更に、上記ハロゲン化フタロシアニンを含有する対極材料層を有することにより、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短いだけでなく、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子が得られる。

[0033] 上記ハロゲン化フタロシアニンは特に限定されないが、中心金属として金属原子を含有することが好ましい。上記ハロゲン化フタロシアニンが中心金属として金属原子を含有することにより、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子が得られる。

上記金属原子は、例えば、銅、コバルト、ニッケル、鉄、ベリリウム、マグネシウム、マンガン、亜鉛、白金、パラジウム、鉛、ビスマス、ケイ素等や

、酸素や塩素等の軸配位子を持つバナジウムやチタン等が挙げられる。なかでも、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間がより短く、より耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子が得られることから、銅を中心金属とすることが好ましい。

[0034] 上記ハロゲン化フタロシアニンは、フッ素化フタロシアニン、塩素化フタロシアニン又は臭素化フタロシアニンであることが好ましく、銅を含有するフッ素化フタロシアニン、銅を含有する塩素化フタロシアニン又は銅を含有する臭素化フタロシアニンであることがより好ましい。

[0035] 上記対極材料層は、熱線吸収剤や接着力調整剤を含有してもよい。上記熱線吸収剤は、上記電解質層に含有される熱線吸収剤と同様の熱線吸収剤を用いることができる。上記接着力調整剤は、上記電解質層に含有される接着力調整剤と同様の接着力調整剤を用いることができる。

[0036] 上記対極材料層は上記高分子化合物を含有してもよい。上記高分子化合物は上記電解質層に含まれる高分子化合物と同様の高分子化合物を用いることができる。

[0037] 上記対極材料層は、上記電解質層の全面に対応するように形成されてもよいが、部分的に形成されても十分に本発明の効果を発揮することができる。上記対極材料層が上記電解質層の全面に対応するように形成されている場合、上記対極材料層と上記電解質層との間の接着力が低く、後述する合わせガラスを製造したときに高い耐貫通性を発揮できなかつたり、使用中にガラス板と調光シートとが剥離してしまつたりする危険性がある。上記対極材料層を、上記電解質層に対して部分的に形成することにより、上記電解質層が直接第2の導電膜と接することができるようになり、接着力が向上する。

上記部分的に形成された対極材料層の形状は特に限定されず、網目状、線状又は斑点状等が挙げられる。

[0038] 上記対極材料層を部分的に形成する場合、上記電解質層の面積に対する上記対極材料層の面積の下限は10%である。上記対極材料層の面積が10%未満であると、エレクトロクロミック調光素子の電圧を印加してから光の透過

率の変化が完了するまでの時間を短くする効果が得られないことがある。

電解質層の面積に対する対極材料層の面積 X (%) は、以下の式で表される。

。

$$X (\%) = (A \text{ mm}^2) / (10 \text{ mm}^2) \times 100$$

対極材料層を形成した後の電解質層を光学顕微鏡で観察し、対極材料層が形成された任意の10箇所 ($1 \text{ mm}^2 / 1$ 箇所) における、対極材料層の存在する合計面積 A (mm^2) を測定し、対極材料層の面積 X (%) を算出する。

なお本発明のエレクトロクロミック調光素子を、ITOガラス上に上記対極材料層を部分的に形成した後、別に調製した電解質層を積層する方法により製造する場合には、上記式において、対極材料層を形成した後のITOガラスを光学顕微鏡で観察して、対極材料層の面積 X (%) を算出してもよい。

[0039] 上記対極材料層の厚さは特に限定されないが、好ましい下限は $0.05 \mu\text{m}$ 、好ましい上限は $2 \mu\text{m}$ である。上記対極材料層の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ 未満であると、上記対極材料層に電圧を印加しても十分に光の透過率が変化しないことがあり、 $2 \mu\text{m}$ を超えると、エレクトロクロミック調光素子の透明性が低下することがある。上記対極材料層の厚さのより好ましい下限は $0.1 \mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $1 \mu\text{m}$ である。

[0040] 上記対極材料層を形成する方法として、上記ハロゲン化フタロシアニンを水や有機溶剤に分散させた分散液を調製し、得られた溶液を上記電解質層又は上記第2の導電膜上に塗布する方法等が挙げられる。上記ハロゲン化フタロシアニンを水や有機溶剤に分散させる方法は特に限定されないが、例えば、サンドミル、ビーズミル、ミキサー、超音波による分散等公知の方法で上記ハロゲン化フタロシアニンを粒子化して分散液を調製する方法等が挙げられる。

また、共押出法により、上記エレクトロクロミック層と、上記電解質層と、上記対極材料層とが積層された調光シートを製造してもよい。

なお、エレクトロクロミック層と電解質層とが積層されている調光フィルムと、基板の導電膜上に形成された対極材料層とを、電解質層と対極材料層と

が接するように、積層してもよい。

[0041] 本発明のエレクトロクロミック調光素子は、第1の導電膜を有する第1の基板と、第2の導電膜を有する第2の基板との間に、エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と、電解質層と、ハロゲン化フタロシアニンを含む対極材料層とがこの順に積層されている。

[0042] 本発明のエレクトロクロミック調光素子は、第1の導電膜を有する第1の基板と、第2の導電膜を有する第2の基板とを有する。更に、上記第1の導電膜と上記エレクトロクロミック層とが接するように積層されており、かつ、上記第2の導電膜と上記対極材料層とが接するように積層されている。

上記第1の基板と第2の基板は、少なくとも一方の面に上記第1の導電膜及び第2の導電膜が形成されていればよい。上記基板は透明板であることが好ましく、例えば、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入りガラス、線入り板ガラス、着色された板ガラス、熱線吸収ガラス、熱線反射ガラス、グリーンガラス等の無機ガラスが挙げられる。また、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアクリレート等の有機プラスチック板を用いることもできる。上記基板として、2種類以上のガラス板を用いてもよい。

上記第1の導電膜及び第2の導電膜は、スズドープ酸化インジウム（ITO）又はフッ素ドープ酸化スズ（FTO）等を含む透明導電膜であることが好ましい。

[0043] また、エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と、電解質層と、ハロゲン化フタロシアニンを含む対極材料層とがこの順に積層されている調光シートもまた、本発明の1つである。

[0044] 本発明の調光シートは、表面にエンボスが形成されていることが好ましい。上記エンボスの粗さは特に限定されないが、JIS B 0601で定義される十点平均粗さの好ましい下限が20 μm 、好ましい上限が50 μm である。

[0045] 本発明の調光シートは、合わせガラス用中間膜として使用することができる。

。上記合わせガラス用中間膜もまた、本発明の1つである。

[0046] 本発明の合わせガラス用中間膜が、導電膜が形成されている、一对のガラス板の間に、それぞれの導電膜と接するように挟み込まれている合わせガラスもまた、本発明の1つである。例えば、透明フロート板ガラスと、グリーンガラスのような着色されたガラス板とで、本発明の合わせガラス用中間膜を挟持した合わせガラスが挙げられる。また、上記透明板として、2種以上の厚さの異なるガラス板を用いてもよい。

[0047] 上記ガラス板は、少なくとも一方の面に導電膜が形成されている。本発明の合わせガラスにおいて本発明の合わせガラス用中間膜は、上記ガラス板の導電膜が形成された面に接するように2枚のガラス板の間に挟持される。上記導電膜は、スズドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）等を含む透明導電膜が好ましい。

[0048] 本発明の合わせガラスの面密度は特に限定されないが、 12 kg/m^2 以下であることが好ましい。

本発明の合わせガラスは、自動車用ガラスとして使用する場合は、サイドガラス、リアガラス、ルーフガラスとして用いることができる。

発明の効果

[0049] 本発明によれば、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子を提供することができる。また、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れる調光シートを提供することができる。更に、該調光シートを用いた合わせガラス用中間膜、該合わせガラス用中間膜を備える合わせガラスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0050] 以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

[0051] （実施例1）

（1）エレクトロクロミック化合物の調整

窒素雰囲気下で -50°C で9-エチニルフェナントレン3 gを溶解させたテトラヒドロフラン溶液30 mLにn-ブチルリチウムの1.6 mol/Lヘキサン溶液を添加した。次いで、 -90°C に冷却後、カリウム-t-ブトキシド1.8 gを溶解させたテトラヒドロフラン溶液15 mLを添加し、 -80°C で1時間攪拌し、 5°C まで昇温した。次いで、 -70°C で1-ヨードオクタデカン5.6 gを滴下し、 -30°C で12時間攪拌した。 0°C で水100 mLを滴下し、ヘキサンを加え、生成した化合物を抽出した。このヘキサン層を蒸留水300 mLで3回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで1時間乾燥させ、濾過後、溶媒を留去した。カラム精製後溶媒を留去し、ヘキサンを展開溶媒としてカラム精製することにより3.5 gの9-エチニル-10-n-オクタデシルフェナントレンを得た。

得られた9-エチニル-10-n-オクタデシルフェナントレンについて ^1H -NMR (270 MHz 、 CDCl_3)により分析を行ったところ、 δ 8.7 (2H)、8.5 (1H)、8.1 (1H)、7.7 (4H)、3.7 (1H)、3.5 (2H)、1.7 (2H)、1.6 (30H)、1.0 (3H)のピークが認められた。

得られた9-エチニル-10-n-オクタデシルフェナントレン0.35 gをWC1触媒を用いて重合させ、ポリ(9-エチニル-10-n-オクタデシルフェナントレン)0.27 gを得た。

[0052] (2) 高分子化合物を含有する電解質層の作製

トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート21 g中に、支持電解質塩として1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-TFSIを8.5 g添加して電解液溶媒を調整した。ポリビニルブチラル樹脂(平均重合度2300、アセチル基量13 mol%、水酸基量22 mol%)30 gに対して上記で得られた電解液溶媒29.5 gを添加し、熱プレスで 150°C 、 100 kg/cm^2 の条件で10分間加圧して厚さ $800\text{ }\mu\text{m}$ の電解質層を得た。

[0053] (3) エレクトロクロミック層の作製

ポリ（９－エチニル－１０－ｎ－オクタデシルフェナントレン）２００ｍｇをトルエン５ｇに溶解し、塗布用溶液を得た。ITOガラス（表面抵抗１０Ω／□、縦５ｃｍ×横５ｃｍ）の透明導電膜上に、塗布用溶液０．５ｍＬを、スピンコーター（８００ｒｐｍ、２０秒）を用いて塗布して、透明導電膜と接するように積層されたエレクトロクロミック層を得た。

[0054] （４）対極材料層の作製

塩素化フタロシアニン銅（大日精化社製「PG-7」）１００ｍｇをエタノール１０ｇ中に添加した溶液に直径３ｍｍのステンレス球８０ｇを加え、ペイントシェーカー（セイワ技研社製）にて１時間震盪することで塩素化フタロシアニン銅の塗布用分散液を得た。ITOガラス（表面抵抗１０Ω／□、縦５ｃｍ×横５ｃｍ）上に、塗布用分散液０．５ｍＬを、スピンコーター（８００ｒｐｍ、２０秒）を用いて塗布して、透明導電膜と接するように積層された対極材料層を得た。

[0055] （５）耐光性評価用サンプルの作製

ITOガラス（表面抵抗１０Ω／□、縦５ｃｍ×横５ｃｍ）と、対極材料層が形成されたITOガラス（表面抵抗１０Ω／□、縦５ｃｍ×横５ｃｍ）との間に、ITOガラスの透明導電膜と、対極材料層が形成されたITOガラスの対極材料層とが電解質層（縦４．５ｃｍ×横５ｃｍ）と接するように、ITOガラスと電解質層と、対極材料層が形成されたITOガラスとをこの順に積層し、積層体とした。得られた積層体を、９０℃の真空ラミネータで圧着した後、１４０℃、１４ＭＰａの条件下でオートクレーブを行い、耐光性評価用サンプルを得た。

[0056] （６）応答性評価用サンプルの作製

エレクトロクロミック層が形成されたITOガラス（表面抵抗１０Ω／□、縦５ｃｍ×横５ｃｍ）と、対極材料層が形成されたITOガラス（表面抵抗１０Ω／□、縦５ｃｍ×横５ｃｍ）との間に、エレクトロクロミック層が形成されたITOガラスのエレクトロクロミック層と、対極材料層が形成されたITOガラスの対極材料層とが電解質層（縦４．５ｃｍ×横５ｃｍ）と接

するように、エレクトロクロミック層が形成されたITOガラスと電解質層と、対極材料層が形成されたITOガラスとをこの順に積層し、積層体とした。得られた積層体を、90℃の真空ラミネータで圧着した後、140℃、14MPaの条件下でオートクレーブを行い、応答性評価用サンプルを得た。

[0057] (実施例2)

(4) 対極材料層の作製において、塩素化フタロシアニン銅（大日精化社製「PG-7」）を臭素化フタロシアニン銅（大日精化社製「PG-36」）に変更した以外は実施例1と同様に、耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを得た。

[0058] (実施例3)

電解質層の調製において、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート（3GO）に代えて、トリエチレングリコールジブチラートを用いた以外は実施例1と同様にして耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを得た。

[0059] (実施例4)

電解質層の調製において、平均重合度2300、アセチル基量13mol%、水酸基量22mol%のポリビニルブチラル樹脂に代えて、平均重合度2300、アセチル基量18mol%、水酸基量15mol%のポリビニルブチラル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを得た。

[0060] (実施例5)

電解質層の調製において、平均重合度2300、アセチル基量13mol%、水酸基量22mol%のポリビニルブチラル樹脂に代えて、平均重合度2300、アセチル基量6mol%、水酸基量18mol%のポリビニルブチラル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にして耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを得た。

[0061] (実施例6～8)

対極材料層の作製において、ITOガラス（表面抵抗 $10\Omega/\square$ 、縦 5 cm ×横 5 cm ）上に、塩素化フタロシアニン銅の塗布用分散液を、スクリーン印刷法を用いて、ITOガラスの面積に対する対極材料層の面積が 10% （実施例6）、 60% （実施例7）及び 95% （実施例8）となるように網目状に印刷して、透明導電膜と接するように積層された対極材料層を得た。これ以外は、実施例1と同様にして耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを得た。

[0062]（比較例1）

対極材料層が形成されたITOガラスを、対極材料層が形成されていないITOガラスに変更した以外は実施例1と同様にして応答性評価用サンプルを得た。

なお、エレクトロクロミック層が形成されたITOガラスのエレクトロクロミック層と、ITOガラスの透明導電膜とが電解質層に接するように応答性評価用サンプルを作製した。

[0063]（比較例2）

（4）対極材料層の作製において、塩素化フタロシアニン銅（大日精化社製「PG-7」）をプルシアンブルーに変更した以外は実施例1と同様にして耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを得た。

[0064]（比較例3）

対極材料層の作製において、塩素化フタロシアニン銅（大日精化社製「PG-7」）を無置換フタロシアニン銅に変更した以外は実施例1と同様にして耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを得た。

[0065]（評価）

実施例及び比較例にて得られた耐光性評価用サンプル及び応答性評価用サンプルを用いて、耐光性評価及び応答性評価を行った。

[0066]（1）耐光性評価

耐光性評価用サンプルの可視光線透過率を、JIS R 3106「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法」に準拠した方法

にて、分光光度計「V-670」（日本分光社製）を用いて測定し、初期の可視光線透過率 T_v1 とした。

対極材料層が形成されたITOガラス側がキセノン照射面となるように、スーパーキセノン耐候促進試験機（スガ試験機社製「HLG2S」）を用いて、耐光性評価用サンプルに100時間照射した。照射後の耐光性評価用サンプルの可視光線透過率 T_v2 を可視光線透過率 T_v1 と同様にして測定した。

$\Delta T_v = T_v2 - T_v1$ を算出し、結果を表1に示した。

なお、比較例1の耐光性評価は行わなかった。

[0067] (2) 応答性評価

完全に着色した状態の応答性評価用サンプルの640nmの透過率をTC、完全に消色した状態の応答性評価用サンプルの640nmの透過率をTBとする。完全に着色した状態の応答性評価用サンプルに+2Vの電圧を印加し、応答性評価用サンプルに+2Vの電圧を印加してから、応答性評価用サンプルの640nmの透過率がTCから $T1 = TC + (TB - TC) \times 0.8$ まで変化する時間を確認し、消色時間とした。また、完全に消色した状態の応答性評価用サンプルに-2Vの電圧を印加してから、応答性評価用サンプルの640nmの透過率がTBから $T2 = TB - (TB - TC) \times 0.8$ まで変化する時間を確認し、着色時間とした。

結果を表1に示した。

[0068]

[表1]

	耐光性評価	応答性評価	
	ΔT_v (%)	消色時間(秒)	着色時間(秒)
実施例1	+0.8	15	5
実施例2	-0.6	26	5
実施例3	+1.1	11	3
実施例4	-1.2	12	4
実施例5	+1.0	13	4
実施例6	+0.8	38	12
実施例7	+0.5	17	6
実施例8	+0.6	15	4
比較例1	—	50	17
比較例2	+58	10	5
比較例3	+0.3	58	25

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れるエレクトロクロミック調光素子を提供することができる。また、電圧を印加してから光透過率の変化が完了するまでの時間が極めて短く、耐光性に優れる調光シートを提供することができる。更に、該調光シートを用いた合わせガラス用中間膜、該合わせガラス用中間膜を備える合わせガラスを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の導電膜を有する第1の基板と、第2の導電膜を有する第2の基板との間に、エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と、電解質層と、ハロゲン化フタロシアニンを含有する対極材料層とがこの順に積層されており、前記第1の導電膜と前記エレクトロクロミック層とが接するように積層されており、かつ、前記第2の導電膜と前記対極材料層とが接するように積層されていることを特徴とするエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項2] ハロゲン化フタロシアニンは、中心金属として銅を含有することを特徴とする請求項1記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項3] ハロゲン化フタロシアニンは、フッ素化フタロシアニン、塩素化フタロシアニン又は臭素化フタロシアニンであることを特徴とする請求項1又は2記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項4] 対極材料層は、電解質層に対して部分的に形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項5] 電解質層の面積に対する対極材料層の面積が10%以上であることを特徴とする請求項4記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項6] 対極材料層は、網目状、線状又は斑点状に形成されていることを特徴とする請求項4又は5記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項7] エレクトロクロミック化合物は、芳香族側鎖を有するポリアセチレン化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項8] 電解質層は、高分子化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項9] 高分子化合物は、ポリビニルアセタール樹脂であることを特徴とする請求項8記載のエレクトロクロミック調光素子。
- [請求項10] エレクトロクロミック化合物を含有するエレクトロクロミック層と、電解質層と、ハロゲン化フタロシアニンを含有する対極材料層とがこ

の順に積層されていることを特徴とする調光シート。

- [請求項11] ハロゲン化フタロシアニンは、中心金属として銅を含有することを特徴とする請求項10記載の調光シート。
- [請求項12] ハロゲン化フタロシアニンは、フッ素化フタロシアニン、塩素化フタロシアニン又は臭素化フタロシアニンであることを特徴とする請求項10又は11記載の調光シート。
- [請求項13] 電解質層は、高分子化合物を含有することを特徴とする請求項10又は11記載の調光シート。
- [請求項14] 高分子化合物は、ポリビニルアセタール樹脂であることを特徴とする請求項13記載の調光シート。
- [請求項15] 請求項10又は11記載の調光シートを用いることを特徴とする合わせガラス用中間膜。
- [請求項16] 請求項15記載の合わせガラス用中間膜が、導電膜が形成されている、一对のガラス板の間に挟み込まれていることを特徴とする合わせガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/155(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, G02F1/15(2006.01)i

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)

G02F1/155, B32B7/02, B32B9/00, C03C27/12, G02F1/15

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-198828 A (Teijin Ltd.), 02 September 1987 (02.09.1987), entire text; all drawings (Family: none)	1-16
A	JP 2-217827 A (Canon Inc.), 30 August 1990 (30.08.1990), entire text; all drawings (Family: none)	1-16
A	JP 4-132641 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 May 1992 (06.05.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1-16

☒ 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
20 October, 2011 (20.10.11)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/072573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-509430 A (Saint-Gobain Glass France), 27 March 2008 (27.03.2008), entire text; all drawings & US 2009/0284821 A1 & EP 1776612 A & WO 2006/021707 A1 & FR 2874100 A1 & CN 1993648 A & KR 10-2007-0055494 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/155(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i,
G02F1/15(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02F1/155, B32B7/02, B32B9/00, C03C27/12, G02F1/15

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-198828 A (帝人株式会社) 1987.09.02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2-217827 A (キャノン株式会社) 1990.08.30, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 4-132641 A (株式会社豊田中央研究所) 1992.05.06, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福田 知喜

2 L

3 7 0 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-509430 A (サンーゴバン グラス フランス) 2008.03.27, 全文、全図 & US 2009/0284821 A1 & EP 1776612 A & WO 2006/021707 A1 & FR 2874100 A1 & CN 1993648 A & KR 10-2007-0055494 A	1-16