

(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2017-517469

(P2017-517469A)

(43) 公表日 平成29年6月29日 (2017.6.29)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>C03C</b>	<b>17/09</b>	<b>(2006.01)</b>	C03C	17/09		3B114		
<b>C03C</b>	<b>17/245</b>	<b>(2006.01)</b>	C03C	17/245	A	4G059		
<b>C04B</b>	<b>41/88</b>	<b>(2006.01)</b>	C04B	41/88	J	4K029		
<b>C23C</b>	<b>14/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C23C	14/04	A			
<b>A44C</b>	<b>27/00</b>	<b>(2006.01)</b>	A44C	27/00				

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2016-565397 (P2016-565397)  
 (86) (22) 出願日 平成26年5月21日 (2014.5.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年10月28日 (2016.10.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/060484  
 (87) 国際公開番号 W02015/176757  
 (87) 国際公開日 平成27年11月26日 (2015.11.26)

(71) 出願人 511237737  
 デー. スワロフスキー カーゲー  
 D. Swarovski KG  
 オーストリア国 6112 ワッテンス  
 スワロフスキーシュトラッセ 30  
 (74) 代理人 110001999  
 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所  
 (72) 発明者 ノートドゥルフトー, ヘインツ  
 オーストリア共和国、エー-6122 フ  
 リッツェンス、ビルケンヴェグ 5  
 (72) 発明者 アルテンバーガー, ルドルフ エルンスト  
 オーストリア共和国、エー-6114 コ  
 ルサス、アウウェグ 28ディー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オブジェクトの表面を部分的にコーティングするための方法

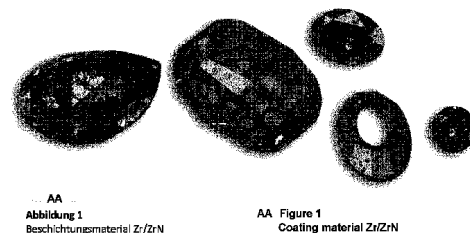
(57) 【要約】

本発明は、以下の工程；

- (a) 所望により、オブジェクトの該表面を疎水化する工程、
- (b) (b1) 液体を部分的に塗布し、続いて粉末状もしくは顆粒状の物質を塗布する工程、又は
- (b2) 液体中の該粉末状又は顆粒状の物質の溶液もしくは懸濁液を部分的に塗布する工程、
- (c) 該表面を乾燥し、空間的に区切られた塩又は粉末クラストを形成する工程、
- (d) 金属又は金属化合物の少なくとも一種の層で該表面をコーティングする工程
- (e) 製造された該塩もしくは粉末クラストを除去する工程、

を含む、オブジェクトの表面を部分的にコーティングする方法に関する。本発明はまた、請求された方法によって製造された製品に関する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オブジェクトの表面を部分的にコーティングする方法であって、以下の工程；

( a ) 所望により、該オブジェクトの表面を疎水化する工程、

( b ) ( b 1 ) 液体を部分的に塗布し、続いて粉末状もしくは顆粒状の物質を塗布する工程、又は

( b 2 ) 液体中の該粉末状もしくは顆粒状の物質の溶液もしくは懸濁液を部分的に塗布する工程、

( c ) 該表面を乾燥し、空間的に区切られた塩又は粉末クラストを形成する工程、

( d ) 金属又は金属化合物の少なくとも一種の層で該表面をコーティングする工程

( e ) 製造された該塩もしくは粉末クラストを除去する工程、

を含む方法。

10

## 【請求項 2】

前記オブジェクトが、ガラス又はセラミックで作られた装飾的エレメントである、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記装飾的エレメントが、好ましくは光沢のあるファセットガラスエレメントであることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記液体が、水、アルコール及び油、又はそれらの任意の混合物から選択されることを特徴とする、前記請求項の少なくとも一つに記載の方法。

20

## 【請求項 5】

前記粉末状もしくは顆粒状の物質が、0.01 - 1.0 mm の粒子径を有することを特徴とする、前記請求項の少なくとも一つに記載の方法。

## 【請求項 6】

前記粉末状もしくは顆粒状の物質が、食塩、ポリビニルアルコール顆粒、砂糖、小麦粉、石膏、粉砂糖から選択されることを特徴とする、前記請求項の少なくとも一つに記載の方法。

## 【請求項 7】

前記液体又は溶液の塗布工程 ( b ) が、一つまたはそれ以上のスプレーノズルを通じて実施されることを特徴とする、前記請求項の少なくとも一つに記載の方法。

30

## 【請求項 8】

前記表面の乾燥工程 ( c ) が、40 を越える温度で実施されることを特徴とする、前記請求項の少なくとも一つに記載の方法。

## 【請求項 9】

前記表面をコーティングする工程 ( d ) が、物理的蒸着法により実施されることを特徴とする、前記請求項の少なくとも一つに記載の方法。

## 【請求項 10】

前記製造された塩又は粉末クラストを除去する工程 ( e ) が、水で洗浄することにより実施されることを特徴とする、前記請求項の少なくとも一つに記載の方法。

40

## 【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 10 の少なくとも一つに記載の方法により得られる製品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非常に多くの塗布において、極めて簡単に、従って費用効果的に使用できるオブジェクトの表面を部分的にコーティングするための方法に関し、特に、パチナ ( p a t i n a ) 効果を伴う宝石用原石の製造のための方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

宝石産業分野において、表面を装飾的に設計するための方法の探求が急増している。この目的に関して、ガラス及びセラミック表面は、しばしば特定の色効果を生じるコーティングが施される。

【0003】

事前に定められた模様形の表面の部分的なコーティングは、主に、タイルのような二次元表面にマスクを適用することによって達成される。

【0004】

例えば、欧州特許第0909748号明細書（ジュリーニ）から、セラミック表面上、特にタイル上に装飾効果を生ずるための方法、及び、例えば、点及び線模様を可能にする、着色のための塗布方法がすでに知られている。したがって、方法は、粉末状の着色顔料又は粉末状の着色水溶性金属塩を含む層が供給される、所望により水及び/又は接着促進剤で前処理されたセラミック表面が適用され、ここで該層は、適用後水が供給され、そしてセラミック材料は1400℃までオープンで焼成される。

10

【0005】

セラミック材料（タイル）上への斑岩装飾効果の製造方法は、独国特許第3109927号明細書（チンマー及びシュバルツ）に記載され；それはスクリーン印刷ステンシルを使用している。セラミック材料は、続いて、乾燥されそして焼成される。

【0006】

欧州特許第0788876号明細書（ボルシ）は、メタリック効果層を備えた透明な支持板の領域を選択的にコーティングするための方法に関する。

20

【0007】

欧州特許第0686496号明細書（シヨン）は、ガラス板に直接塗布される、セラミックで色づけられたガラスパルク及びガラス粉末を含む印刷用インクのネットでラミネートされた装飾ガラスに関する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】 欧州特許第0909748号明細書

【特許文献2】 独国特許第3109927号明細書

【特許文献3】 欧州特許第0788876号明細書

【特許文献4】 欧州特許第0686496号明細書

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

さらに、当業者は、領域のコーティングは、例えばマスクを使用した蒸着により得ることができることを知っている。しかし、この方法は、宝石用原石、特にカットされた（*faceted*）宝石用原石の様な不規則な三次元形状のために使用できない。三次元オブジェクト、特に宝石用原石の部分的なコーティングに適した方法を提供すること、いわゆる“パチナ効果”を提供することが、本発明の目的である。

【課題を解決するための手段】

40

【0010】

本発明の説明

したがって、本発明は、以下の工程；

(a) 所望により、オブジェクトの該表面を疎水化する工程、

(b) (b1) 液体を部分的に塗布し、続いて粉末状もしくは顆粒状の物質を塗布する工程、又は

(b2) 液体中の該粉末状もしくは顆粒状の物質の溶液もしくは懸濁液を部分的に塗布する工程、

(c) 該表面を乾燥し、空間的に区切られた塩又は粉末クラストを形成する工程、

(d) 金属又は金属化合物の少なくとも一種の層で該表面をコーティングする工程

50

( e ) 製造された該塩もしくは粉末クラストを除去する工程、を含む、オブジェクトの表面を部分的にコーティングする方法に関する。

【発明の効果】

【0011】

驚くべきことに、請求項1に係る方法が本発明の目的を達成すること、及び傾斜面（ファセット）を有する小さい三次元オブジェクトでさえも、部分的なコーティングが分離することなく非常に良好にコートされることを見出した。本発明に係る方法は、古典的なマスクング方法によって得ることができない、オブジェクトの全てコートされた表面上に明白な“パチナ効果”を提供する。

【0012】

本発明に係る方法でコートされたオブジェクトは、ガラス、セラミック、プラスチック、金属、天然石等の様な多種多様の材料から作り出し得る。また、トパーズ、ジルコニアもしくは水晶の様な、宝石用原石又は半貴石が使用されても良い。部分的に滑らかな表面（約4 - 10 nmの表面粗さ）を有するオブジェクトが好ましい。好ましくは、本発明に係る方法は、ガラス又はセラミックで作られた装飾的なエレメントであるオブジェクトとともに実施され、それらは、好ましくは、磨かれたファセットガラスエレメントである。この方法でマスクされたオブジェクトの部分的なコーティングは、非常に安定であり、そして宝石産業における、通常の塗布試験での完全なコーティングをとまなうオブジェクトと同じくらい安定に作用する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明に係る方法によりコートされたガラス基体を示す図である。

【図2】図2は、本発明に係る方法によりコートされたガラス基体を示す図である。

【図3】図3は、本発明に係る方法によりコートされたガラス基体を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、さらに、本発明に係る方法により製造された部分的にコートされたオブジェクトに関する。適した材料は前段落に記載されている。ガラス又はセラミック組成物から製造されたオブジェクトは、特に好ましく、とりわけガラス又はセラミックのファセット宝石原石が好ましい。磨かれたファセットガラスエレメントは、本発明によれば好ましい。一般的なマスクング方法は、一方では、それらは三次元形状表面上に費用効果的に部分的にコーティングすることをうまく実現することはできず、そしてもう一方で、視覚的に十分にシャープな方法でコートされた又はコートされていない領域を区別することが可能でないため、特にファセット装飾エレメントの部分的マスクングのために完全に適しておらず、これによりそれらは段階的移行と受け取られていない。

【0015】

本発明に係るマスクされたオブジェクトの“パチナ効果”は、工程（b）の純粋なランダム分布、及び一連のプロセス工程から得られる。

【0016】

オブジェクトの前処理：疎水化（a）

本発明に係る方法の変形では、オブジェクトの表面は、部分的な濡れが工程（b）で生じる前に、工程（a）で疎水化される。適切には、オブジェクトは、疎水化前に洗浄すべきである。この疎水化は、工程（b）で部分的な濡れが生じている間、液滴の形成をもたらさず、続く工程で生じる特に均一な部分的コーティングをもたらす。例えば、疎水化は、多くの会社から市販されている脂肪酸ベースの第4級アンモニウム水溶液（例えば、A r q u a d（登録商標）H C V；ビス水素化牛脂ジメチルアンモニウムクロリド；水中での体積で約0.2%）を用いて実施される。また、適しているのは、例えば、商標テゴ（登録商標）フォーベのもとで市販されている、シラン、オリゴマーのシロキサン、ポリジメチルシロキサン、又はシリコーン樹脂の様なシリコーン系疎水化剤である。ペルフルオロハイドロカーボン化合物はまた、疎水化のために適し得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

マスキング工程 ( b )

マスキング工程それ自体は、二つの異なる方法の一方で実施し得る。

## 【 0 0 1 8 】

## 変形 1

まず、オブジェクトの表面上に液滴を形成する液体を塗布する。塗布された液滴は、通常、0.1乃至20mmの直径を有する。表面の品質に依存して、適した液体は、水、アルコール、油又はそれらの任意の混合物を含み得る。好ましくは、塗布は、一つ又はそれ以上のスプレーノズルを用いて実施される。液体は、ミスト/蒸気としてノズルから塗布されることが出来る。本発明によれば、例えば、液滴が実質上スプレーされる、スクリーン/ブラシ法により液体を塗布することはまた、適している。水は、好ましくは液体として使用される。その後、現実のマスキング材料が、例えば、粉末キャストにより塗布される。本発明によれば適しているのは、塩、砂糖、石灰、小麦粉、ポリビニルアルコール顆粒(例えば、Mowiol(登録商標))に基づく粉末状接着剤、細砂等の様な全ての粉末状の又は顆粒状材料である。好ましくは、食塩、ポリビニルアルコール顆粒、砂糖、小麦粉、石膏及び粉砂糖は、マスキング材料として使用される。これらのために、最も耐久性のあり及び均質な表面が得られる。本発明によれば、約0.01乃至1mm、好ましくは約0.2乃至0.5mmのマスキング材料の粒子径が適している。本発明に係る特に好ましい変形においては、水のスプレーミストが塗布され、次いで塩が粒状形状で塗布される。

10

20

## 【 0 0 1 9 】

## 変形 2

変形1の2工程プロセスに代えて、液体中のマスキング材料の溶液又は懸濁液が調製されそして塗布される。塗布は、変形1の様に実施される。水中の食塩もしくは砂糖の溶液又は水中の窒化ホウ素もしくは石膏の懸濁液は、本発明によれば好ましい。溶媒中のラッカー及び塗料、又は塗料スプレーはまた、適し得る。

## 【 0 0 2 0 】

乾燥工程 ( c )

本発明に係る方法の次工程において、マスクされたオブジェクトは塩又は粉末クラストを形成するために乾燥される。好ましくは、乾燥は、少なくとも40の温度で実施される。これは、約40-70で約5-15分間、オープン又は乾燥室で行うことができる。しかし、マスクされたオブジェクトはまた、当然に増加した延長時間を含めて、室温で単に乾燥され得る。

30

## 【 0 0 2 1 】

コーティング工程 ( d )

コーティング工程(d)において、金属及び/又は金属酸化物、金属窒化物、金属フッ化物、金属炭化物もしくはそれら化合物の任意の組合せ等の金属化合物の少なくとも一種の層は、一般的なコーティング方法の一つによって任意の順番で適用される。異なる金属又は金属化合物の連続する層を適用しても良い。

## 【 0 0 2 2 】

コーティング方法は、数ある中で、PVD(物理蒸着)、CVD(化学蒸着)及びペイントイングがある。本発明によれば、物理蒸着が好ましい。PVD方法は、特に光学及び宝石産業において、ガラス及びプラスチックのコーティングのために当業者に周知でありそして使用される、真空ベースのコーティング方法又は薄層技術の一群である。PVDプロセスにおいて、コーティング材料は、気体相に転移する。気体の材料は、続いて、コートされた基体に導かれ、それが凝結しそして目的の層を形成する。これらPVD法(マグネトロンスパッタリング、レーザービーム蒸着、熱蒸着等)のいくつかを用いて、非常に低いプロセス温度が実現できる。この方法においては、金属の多くは、薄層中に非常に純粋な形状で堆積できる。この方法が酸素の様な反応性の高いガスの存在下で実施された場合、金属酸化物もまた堆積され得る。本発明に係る好ましい方法は、スパッタリングによ

40

50

るコーティングプロセスである。

【0023】

光学的外観の機能の要求に応じて、所望の効果を生じるための典型的な層システムは、一層のみでなく多数の層からなることができる。実際には、この方法は、大抵は、1乃至25の層数に限定される。典型的な層の厚さは、5乃至800nmで変化する。具体的には、Cr、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au、SiO、SiO<sub>2</sub>、Mn、Si、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、Cu、Ag及びTiが、コーティング材料として適している。

【0024】

本発明に係る適したコーティングは、所望により、適した保護層により腐食から保護されている、例えば、高コントラストを備えた金属鏡（Al、Cr又はAg）を含む。このような金属鏡の一例は、Al及びSiO<sub>2</sub>の層配列である。また、コーティング材料として適しているのは、それらの吸収特性のために、波長選択的に可視光の特定の部分のみを透過又は反射する吸収材料であり、従って例えばFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のように着色している。また、本発明により適しているのは、干渉現象のせいで可視光の特定の部分のみを透過又は反射する誘電材料で構成された層システムであり、これにより、例えば、ガラス上にTiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>のシーケンスのように着色されてなる。

【0025】

効果コーティングは、好ましくは、市販されており、及び当業者に周知の二つのPVD法（蒸着又はスパッタリング）によって適用される。両方法では、層を形成する粒子が、排気された処理チャンバ内に固体として導入される。所望のコーティング材料は、気相に転移し及びそれらが凝結する、コートされる表面に向かって移動する。コーティング前の排気は、層を形成する蒸気粒子が、他の気体粒子と衝突することなく、基体のコートされる表面に到達するために必要である。蒸着技術では、コーティング材料は、抵抗又は誘導的に、層材料で満たされた供給源を加熱すること及び沸点まで材料を加熱することによって気相へ転移する。別の熱蒸着法は、いわゆる電子ビーム蒸着であり、これは蒸発エネルギーが高エネルギー電子ビームを用いて発生する。この技術は、当業者に十分知られている。特に、熱蒸発装置及び電子ビームガンを備えたキュービックマシン（cubic machines）の使用が、適している。例えば、エパテック社の型番BAK1101が

【0026】

スパッタリング技術では、高エネルギーガスイオンが、真空処理チャンバ内で、ターゲットの表面上に向けて加速され、それから原子が機械的衝撃によって剥離される。ターゲットは、所望の層が最終的に形成されるのと同じ材料からなる。剥離した粒子は、基板に衝突し、そしてその表面に凝結する。例えば、ライボルドオプティクス社の型番DynaMet4Vが、機械装置として適している。

【0027】

粉末又は塩クラストの除去（e）

最後のプロセス工程では、塩又は粉末クラストが除去される。本発明の好ましい実施形態では、空間的に区切られた塩又は粉末クラストは水で洗浄されることによって除去される。好ましくは、部分的にコートされたオブジェクトは、温水（約40℃）で処理される。その上に存在する層とともに塩及び粉末クラストは、それによって溶解し、そしてコートされた装飾的なエレメント上にコートされていない領域（ポイド）を残す。これは、食塩で特に適している。塩又は粉末クラストはまた、機械的に（例えば、柔らかいブラシを用いて）簡単に除去できる。界面活性剤溶液、並びに所望の塩基もしくは酸溶液、所望により超音波処理はまた、粉末クラストの除去のために使用できる。

【0028】

一般的なプロセスの説明

マスキング機械装置は、搬送ベルト、液体スプレーステーション、及び顆粒フリーフロ

10

20

30

40

50

ーションからなる。マスクされる物品は、キャリアプレート上に配置される。コートされるエレメントと一緒にキャリアプレートは、さらに、一定の速度で、搬送ベルト上で運搬される。運送路に沿って、物品は、二つの別々の処理工程を通過した。第一工程では、物品は液体スプレーステーションの下を通過させた。ノズルは、下方向に液体の制限されたミストを生成し、それは下方の該表面上に堆積した。第二プロセス工程では、顆粒キャストは、液滴に付着した細かい顆粒とともに予め湿らせた表面に振りかけられた。マスクされたエレメントは、その後、コーティング機械装置中に移動させる前に、乾燥オープン中で乾燥させた。

【0029】

効果コーティングは、二つの市販のPVD法（蒸着又はスパッタリング）によって塗布される。コーティングの間の作業圧力は、蒸着の間は $10^{-5}$ 乃至 $10^{-4}$  mbar、そしてスパッタリングの間は $10^{-4}$ 乃至 $10^{-3}$  mbarの範囲内であった。

10

【0030】

その後、マスクは温水（約30乃至40）で洗い落とされた。

【実施例】

【0031】

予備実験

例1 (NaCl)

ファセットガラスチャトンを、 $H_2O$ ミスト（0.5 mmノズル）で湿らせ、次いでNaCl顆粒を散在させた。結果として得られた、部分的にマスクされた基体をCrで蒸着した。マスクングはファセット上でさえも良好な接着性を示した。

20

【0032】

高温放出を伴う真空コーティングプロセス中であっても、NaClの蒸発及び分解のいずれも観察することができなかった。マスクングの光学的外観は、 $H_2O$ ミストの量及び塩顆粒の粒子径（約0.2乃至0.5 mmの粒子径が良好に使用できる）により制御及び順応できる。

【0033】

例2 ( $H_2O/CH_3COOH$ /プロパノール中のBN懸濁液)

懸濁液を、ファセットチャトン上へ0.75 mmノズルを通じてスプレーした。Al/SiO<sub>2</sub>及びCr/SiO<sub>2</sub>/Zr/ZrN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングとして使用した。マスクングは、ファセットに非常に良好な接着性を示し、そしてぬるま湯を用いて非常によく除去できた；液滴の非常に均一な分散を得た；ファセット上に均一な光学的外観を得た。

30

【0034】

例3 (モビオール (Mowiol) (登録商標) 顆粒、細粒)

ファセットガラスチャトンを $H_2O$ ミスト（0.5 mmノズル）で湿らせ、その後ビオール（登録商標）顆粒（細粒）を散在させた。Al/SiO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。マスクングは、側面ファセットに優れた接着性を示した。しかし、マスクングの除去、即ち洗い落としをするために、部分的にコートされた基体を長期間水に浸漬する必要があり、これは産業用途に不利である。

40

【0035】

例4 (モビオール (Mowiol) (登録商標) 顆粒、ふるいにかけられていない)

ファセットガラスチャトンを $H_2O$ ミスト（0.5 mmノズル）で湿らせ、その後モビオール（登録商標）顆粒（ふるいにかけられていない）を散在させた。Al/SiO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。例3と同様に、マスクングは、側面ファセットに優れた接着性を示した。しかし、例3と同様に、マスクングは、長期間水に浸漬した後のみうまく除去することができた。

【0036】

例5 (モビオール (Mowiol) (登録商標) 顆粒、きめが粗い)

ファセットガラスチャトンを $H_2O$ ミスト（0.5 mmノズル）で湿らせ、その後モビ

50

オール（登録商標）顆粒（きめが粗い）を散在させた。Al/SiO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。きめの粗い顆粒はミストスプレーで湿らせたファセットに不十分に接着していた。例3及び例4と同様に、マスクングは、長期間水に浸漬した後のみうまく除去することができた。

【0037】

例6（モビオール（登録商標）水溶液）

ファセットガラスチャトンを、水中の20質量%モビオール（登録商標）の溶液（0.75mmノズル）でスプレーした。Zr/ZrO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。マスクングの塗布は簡単であるとわかったが、しかしドロップレットの分布は不均一であった。

10

【0038】

例7（水中のチョーク塗料懸濁液）

ファセットガラスチャトンを市販の水中のチョーク塗料の懸濁液でスプレー（0.75mmノズル）した。Al/SiO<sub>2</sub>及びZr/ZrNをコーティングとして使用した。マスクングの塗布は容易であるとわかり、そしてマスクングは側面ファセットに良好に接着し；液滴の均一な分布を得た；パチナ効果の均一な光学的外観を得た。

【0039】

例8（水中のモルトフィル（登録商標）懸濁液）

ファセットガラスチャトンを、100mLの水中のモルトフィル80gの懸濁液でスプレー（0.75mmノズル）した。Zr/ZrN及びAl/SiO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。マスクングの塗布は簡単であることがわかり、そしてマスクングはまた側面ファセットに非常に良好に接着した。液滴の分布は均一であり、そしてパチナ効果の均一な光学的外観が得られた。

20

【0040】

例9（チョーク塗料）

ファセットガラスチャトンを、ブラシを用い、スクリーン（メッシュ径710μm；ISO3310-1）を通じて、市販のチョーク塗料懸濁液で湿らせた。Xr/ZrNをコーティングとして使用した。マスクングの塗布は容易であったが、しかし液滴の分布は不均一であり、そしてパチナ効果の不均一な光学的外観が得られた。

【0041】

例10（水中石膏懸濁液）

ファセットガラスチャトンを、ペイントブラシを用いたスプレー方法により水100g中の石膏100g懸濁液で湿らせた。Al/SiO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。マスクングの塗布は簡単であったが、しかしマスクングは、他のマスクングと比較してガラスに対してより悪い付着であった。マスクングが除去されたとき（機械的な擦り落とし）、粉塵の大量発生が不都合であった。しかし、マスクングは水で速やかに洗い落とすことができた。

30

【0042】

例11（砂糖）

ファセットガラスチャトンを、水のスプレーミスト（0.5mmノズル）で湿らせた。次いで、砂糖結晶をスクリーンを通して塗布した。Al/SiO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。マスクングの塗布は簡単であり、そしてマスクングはまた側面ファセットに非常に良好に付着した。しかし、マスクングは、PVDプロセスの間、砂糖のカaramel化反応で変色した。砂糖マスクングは、速やかに洗い落とせ、そして変色もまた洗うことによって消失した。

40

【0043】

例12（粉砂糖）

ファセットガラスチャトンを、水のスプレーミスト（0.5mmノズル）で湿らせた。次いで、粉砂糖をスクリーンを通して塗布した。Al/SiO<sub>2</sub>をコーティングとして使用した。マスクングの塗布は簡単であり、またマスクングは側面ファセットに非常に良好

50

に付着した。例 1 4 と同様に、マス킹は P V D プロセスの間、砂糖のカラメル化反応で変色した。この砂糖マス킹は、P V D プロセスの後速やかに洗い落とすことができ；変色は洗淨後もはや見えなくなった。

【 0 0 4 4 】

例 1 3 (水中の N a C l 溶液)

ファセットガラスチャトンを、H<sub>2</sub>O 中 N a C l の飽和溶液で湿らせた ( 2 5 ° で約 3 6 0 g / L の濃度 ; 0 . 5 m m ノズル ) 。次いで、得られた部分的にマスクされた基体を、C r 及び Z r / Z r O<sub>2</sub> でコートした。マス킹はファセットに良好な付着性を示したが ; しかし、マス킹材料のレイヤー厚さは十分でなかった。

【 0 0 4 5 】

例 1 4 (砂糖)

ファセットガラスチャトンを、砂糖溶液のスプレースト ( 0 . 5 m m ノズル ) で湿らせた。A l / S i O<sub>2</sub> をコーティングとして使用した。マス킹の塗布は簡単であり、またマス킹は側面ファセットに非常に良好に付着した。例 1 1 / 1 2 と同様に、マス킹は、P V D プロセスの間、砂糖のカラメル化反応で変色した。砂糖マス킹は、速やかに洗い落とすことができ ; 変色は洗淨によって見えなくなった。

【 0 0 4 6 】

技術的なプロセス

予備実験のために、例 1 に従う方法が、パチナ効果を有するガラスオブジェクトの技術的製造のために選択された。

【 0 0 4 7 】

マス킹のための技術的なプロセスは、上記したマス킹機械装置を用いて実施した。N a C l は、マス킹材料として使用され、そして異なるファセットガラスチャトンが基体として使用された。多くの異なるコーティングが、上記した P V D 方法により塗布された。コーティングプロセスの後、マス킹をぬるま湯で除去した。図 1 - 3 は、本発明に係る方法によりコートされた異なるガラス基体を示す。部分的にマスクされた基体は、非常に美しいパチナ効果を示し、これは通常のマスキング方法によって達成することはできない。驚くべきことに、部分的にマスクされた基体は、宝石産業における通常の全ての試験 ( 海水試験、汗試験、U V 試験、香水試験 ) において、完全にコートされた基質と同じくらい安定である。

10

20

30

【 図 1 】

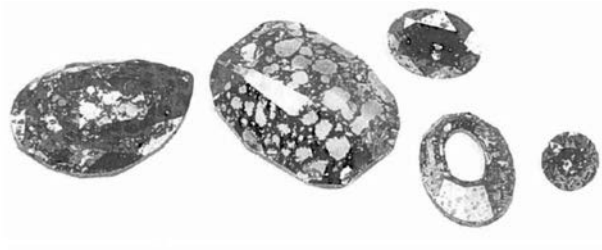


図1 コーティング材料 Zr/ZrN

【 図 3 】

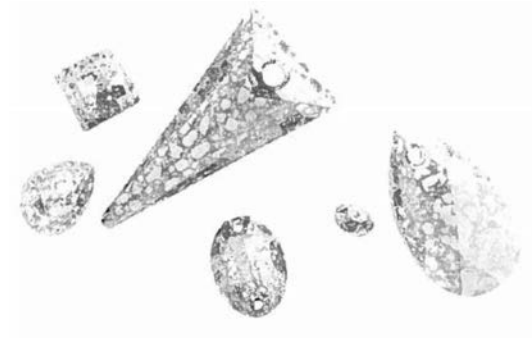


図3 コーティング材料 Cr

【 図 2 】



図2 コーティング材料 Cr

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/060484
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C03C17/10 C03C17/36 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C G03F G02F		
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, CHEM ABS Data, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 135 046 A (STOOKEY STANLEY D) 2 June 1964 (1964-06-02) column 1, line 3 - column 1, line 16 -----	1-3,8-11
X	EP 0 109 591 A1 (WARTENBERG ERWIN W) 30 May 1984 (1984-05-30) page 3, line 9 - page 3, line 23; examples -----	1-4,8,11
X	EP 0 390 465 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 3 October 1990 (1990-10-03) examples 7-13 -----	1,2,4, 8-11
X	US 2 559 969 A (KENNEDY DOUGLAS H) 10 July 1951 (1951-07-10)  column 2, line 46 - column 3, line 10 column 3, line 26 - column 3, line 32 claim 1 -----	1,2,4,5, 7,8,10, 11
----- -/--		
<input checked="" 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 "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		Date of mailing of the international search report
10 September 2014		17/09/2014
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  Pollio, Marco

2

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2014/060484

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 590 544 A (LIBBEY OWENS FORD GLASS CO) 12 January 1960 (1960-01-12) page 1, line 16 - page 1, line 23 page 7, line 29 - page 7, line 30 page 11 - page 11 claims 1,7 -----	1,2,6,7, 9-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/060484

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3135046	A	02-06-1964	US 3135046 A 02-06-1964
			US 3249467 A 03-05-1966
EP 0109591	A1	30-05-1984	DE 3242069 A1 17-05-1984
			EP 0109591 A1 30-05-1984
			JP H0455986 B2 07-09-1992
			JP S59152243 A 30-08-1984
			US 4552785 A 12-11-1985
EP 0390465	A2	03-10-1990	EP 0390465 A2 03-10-1990
			JP H02253692 A 12-10-1990
			US 5229167 A 20-07-1993
US 2559969	A	10-07-1951	NONE
CA 590544	A	12-01-1960	NONE

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/060484

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C03C17/10 C03C17/36 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C03C G03F G02F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 135 046 A (STOOKEY STANLEY D) 2. Juni 1964 (1964-06-02) Spalte 1, Zeile 3 - Spalte 1, Zeile 16 -----	1-3,8-11
X	EP 0 109 591 A1 (WARTENBERG ERWIN W) 30. Mai 1984 (1984-05-30) Seite 3, Zeile 9 - Seite 3, Zeile 23; Beispiele -----	1-4,8,11
X	EP 0 390 465 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 3. Oktober 1990 (1990-10-03) Beispiele 7-13 -----	1,2,4, 8-11
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. September 2014		17/09/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Pollio, Marco

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2014/0660484
--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 559 969 A (KENNEDY DOUGLAS H) 10. Juli 1951 (1951-07-10)  Spalte 2, Zeile 46 - Spalte 3, Zeile 10 Spalte 3, Zeile 26 - Spalte 3, Zeile 32 Anspruch 1  -----	1,2,4,5, 7,8,10, 11
X	CA 590 544 A (LIBBEY OWENS FORD GLASS CO) 12. Januar 1960 (1960-01-12) Seite 1, Zeile 16 - Seite 1, Zeile 23 Seite 7, Zeile 29 - Seite 7, Zeile 30 Seite 11 - Seite 11 Ansprüche 1,7  -----	1,2,6,7, 9-11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/060484

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3135046	A	02-06-1964	US 3135046 A	02-06-1964
			US 3249467 A	03-05-1966
-----				
EP 0109591	A1	30-05-1984	DE 3242069 A1	17-05-1984
			EP 0109591 A1	30-05-1984
			JP H0455986 B2	07-09-1992
			JP S59152243 A	30-08-1984
			US 4552785 A	12-11-1985
-----				
EP 0390465	A2	03-10-1990	EP 0390465 A2	03-10-1990
			JP H02253692 A	12-10-1990
			US 5229167 A	20-07-1993
-----				
US 2559969	A	10-07-1951	KEINE	
-----				
CA 590544	A	12-01-1960	KEINE	
-----				

## 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, 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, LT, 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

(72)発明者 カルトネッカー, フランツ

オーストリア共和国、エー - 6 2 0 0 イエンバッハ、アウツェンターラーシュトラッセ 3

(72)発明者 レヒアイス, アルノー

オーストリア共和国、エー - 6 0 7 3 ジシュトランス、リンナー シュトラッセ 5 1 9

Fターム(参考) 3B114 AA14 AA16 JB00

4G059	AA20	AB01	AB07	AB09	AC08	DA00	DA01	DA02	DA04	DA05
	DA07	DB02	EA04	EA05	EA11	EA12	EB02			
4K029	AA09	BA02	BA03	BA04	BA05	BA07	BA08	BA09	BA17	BA35
	BA43	BA44	BA46	BA48	BA58	BB02	BB03	BD06	CA01	CA05
	DB18	DB19	DB20	DB21	DC39	HA05				