

(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2017-507885
(P2017-507885A)

(43) 公表日 平成29年3月23日(2017.3.23)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C03C 8/24 (2006.01)		C03C	8/24	4G061
C03C 27/06 (2006.01)		C03C	27/06 101A	4G062
C03C 3/12 (2006.01)		C03C	27/06 101E	
C03C 3/062 (2006.01)		C03C	3/12	
C03C 8/04 (2006.01)		C03C	3/062	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2016-549745 (P2016-549745)
 (86) (22) 出願日 平成27年2月3日(2015.2.3)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年9月15日(2016.9.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/014269
 (87) 国際公開番号 W02015/119952
 (87) 国際公開日 平成27年8月13日(2015.8.13)
 (31) 優先権主張番号 14/172,432
 (32) 優先日 平成26年2月4日(2014.2.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 512006321
 ガーディアン インダストリーズ コーポ
 レーション
 GUARDIAN INDUSTRIES
 CORP.
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48326
 -1714, オーバーンヒルズ, ハーモン
 ロード 2300
 (74) 代理人 100088605
 弁理士 加藤 公延
 (74) 代理人 100166420
 弁理士 福川 晋矢

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空断熱ガラス (VIG) ユニットに使用されるフリット、及び／又は関連方法

(57) 【要約】

本発明の特定の実施形態は、2つの異なるフリットベ
 ース端部シール物質を用いて製造された改善されたシ
 ールを有する真空断熱ガラス (VIG) ユニット、及び/
 又はその製造方法に関する。特定の実施形態において、
 第1フリット材料は、第1及び第2ガラス基板の周縁部
 の周りに適用される。特定の実施形態でピスマス系であ
 ってもよい、第1フリット材料は、熱処理 (例えば、焼
 き戻し処理) 工程によって焼成される。特定の実施形態
 において、V B Z系であってもよい、第2フリット材料
 が、適用されて少なくとも部分的に焼成された第1フリ
 ット材料と重なる。第1フリット材料は、プライマーと
 して作用して、第2フリット材料は、VIGユニットを
 共に封止するのを助ける。第2フリット材料は、ガラ
 スが熱処理によって付与されるテンパー又はその他の強度
 を保持するように非常に低い温度で焼成される。

【選択図】 図5

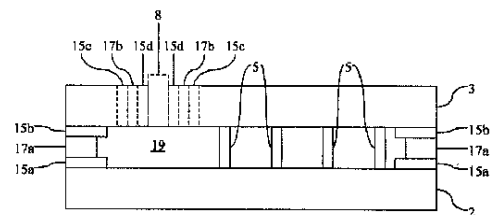


Fig. 5

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

真空断熱ガラス（VIG）窓ユニット用の端部シールの形成時に使用される第 1 及び第 2 フリット材料を含むキットにおいて、

前記第 1 フリット材料は、少なくとも 65 重量%のビスマス酸化物を含み、前記第 1 フリット材料は、ガラスが 550 以上の第 1 温度に到達するときにガラスに溶融可能であり、

前記第 2 フリット材料は、バナジウム酸化物、バリウム酸化物、及び亜鉛酸化物を、合計で少なくとも 65 重量%の量で含み、前記第 2 フリットは、VIG 窓ユニット用の端部シールの製造時に第 1 フリット材料と接合を形成するように構成され、前記ガラスが 400 以下の第 2 温度に到達するときに溶融可能であり、前記第 1 フリット材料は、第 2 温度で湿潤可能である、キット。

10

【請求項 2】

前記第 1 フリット材料は、少なくとも 2 重量%の亜鉛酸化物をさらに含む、請求項 1 に記載のキット。

【請求項 3】

前記第 1 フリット材料は、70～80 重量%のビスマス酸化物、2～7 重量%の亜鉛酸化物、5～15 重量%のシリコン酸化物、2～7 重量%のアルミニウム酸化物、0～5%のマグネシウム酸化物、0～5%のクロミウム酸化物、0～5%の鉄酸化物、0～5%のコバルト酸化物、0～5%のナトリウム酸化物、0～5%のマンガン酸化物、及び 0～5%のバリウム酸化物を含む、請求項 1 又は 2 に記載のキット。

20

【請求項 4】

前記第 2 フリット材料は、45～67 重量%のバナジウム酸化物、7～25 重量%のバリウム酸化物、及び 4～17 重量%の亜鉛酸化物を含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のキット。

【請求項 5】

前記第 2 フリット材料は、0～13 重量%のテルル酸化物、0～13 重量%のモリブデン酸化物、0～13 重量%のタンタル酸化物、及び 0～13 重量%のニオブ酸化物をさらに含み、

前記テルル酸化物、モリブデン酸化物、タンタル酸化物、及びニオブ酸化物のうち少なくとも 1 つは、少なくとも 0.25 重量%で提供される、請求項 4 に記載のキット。

30

【請求項 6】

前記第 2 フリット材料は、45～67 重量%のバナジウム酸化物、7～25 重量%のバリウム酸化物、及び 4～17 重量%の亜鉛酸化物を含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載のキット。

【請求項 7】

前記第 2 フリット材料は、0～13 重量%のテルル酸化物、0～13 重量%のモリブデン酸化物、0～13 重量%のタンタル酸化物、及び 0～13 重量%のニオブ酸化物をさらに含み、

前記テルル酸化物、モリブデン酸化物、タンタル酸化物、及びニオブ酸化物のうち少なくとも 1 つは、少なくとも 0.25 重量%で提供される、請求項 6 に記載のキット。

40

【請求項 8】

前記第 1 及び / 又は第 2 フリット材料は、熱膨張係数（CTE）充填材を含み、前記 CTE 充填材は、導入されたとき、その CTE を低くする、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のキット。

【請求項 9】

前記第 1 及び / 又は第 2 フリット材料は、無鉛である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のキット。

【請求項 10】

前記第 1 及び / 又は第 2 フリット材料は、1 ppm 未満の鉛を含む、請求項 1～8 のい

50

ずれか一項に記載のキット。

【請求項 1 1】

前記第 1 フリット材料は、プライマーフリット材料であって、前記第 2 フリット材料は、シーリングフリット材料である、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のキット。

【請求項 1 2】

前記第 1 フリット材料及び第 2 フリット材料は、V I G ユニットの排気管と前記排気管が位置する V I G ユニットの基板に形成される孔の内面との間にシールを形成するとき使用可能である、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のキット。

【請求項 1 3】

プライマーフリットとして前記第 1 フリットを、シーリングフリットとして前記第 2 フリットを用いて共に密封されるように、第 1 及び第 2 ガラス基板をさらに含む、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載のキット。

10

【請求項 1 4】

真空断熱ガラス (V I G) 窓ユニット用の端部シールとポンプアウトポートシールの形成時に使用されるフリット材料であって、

前記フリット材料は、少なくとも 6 5 重量 % のビスマス酸化物及び少なくとも 2 重量 % の亜鉛酸化物を含み、前記フリット材料は、ガラスが 5 5 0 以上の第 1 温度に到達するときにガラスに溶融するように設計され、ガラスが前記第 1 温度より少なくとも 1 5 0 低い第 2 温度に到達するときに湿るように設計される、フリット材料。

【請求項 1 5】

7 0 ~ 8 0 重量 % のビスマス酸化物、2 ~ 7 重量 % の亜鉛酸化物、5 ~ 1 5 重量 % のシリコン酸化物、2 ~ 7 重量 % のアルミニウム酸化物、0 ~ 5 % のマグネシウム酸化物、0 ~ 5 % のクロミウム酸化物、0 ~ 5 % の鉄酸化物、0 ~ 5 % のコバルト酸化物、0 ~ 5 % のナトリウム酸化物、0 ~ 5 % のマンガン酸化物、及び 0 ~ 5 % のバリウム酸化物をさらに含む、請求項 1 4 に記載のフリット材料。

20

【請求項 1 6】

2 ~ 7 重量 % の B_2O_3 をさらに含む、請求項 1 5 に記載のフリット材料。

【請求項 1 7】

熱膨張係数 (C T E) 充填材をさらに含み、前記 C T E 充填材が導入された結果前記フリット材料の C T E を低くする、請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれか一項に記載のフリット材料。

30

【請求項 1 8】

真空断熱ガラス (V I G) 窓ユニット用の端部シール及びポンプアウトポートシールの形成時に使用されるフリット材料であって、

前記フリット材料は、4 5 ~ 6 7 重量 % のバナジウム酸化物、7 ~ 2 5 重量 % のバリウム酸化物、及び 4 ~ 1 7 重量 % の亜鉛酸化物を含み、3 6 0 以下のピーク温度が 1 5 分以下の時間の間保持されるときに溶融可能であり、これらの条件下で請求項 1 4 のフリットに結合可能であるように設計される、フリット材料。

【請求項 1 9】

0 ~ 1 3 重量 % のテルル酸化物、0 ~ 1 3 重量 % のモリブデン酸化物、0 ~ 1 3 重量 % のタンタル酸化物、及び 0 ~ 1 3 重量 % のニオブ酸化物をさらに含み、

前記テルル酸化物、モリブデン酸化物、タンタル酸化物、及びニオブ酸化物のうち少なくとも 1 つは、少なくとも 0 . 2 5 重量 % で提供される、請求項 1 8 に記載のフリット材料。

40

【請求項 2 0】

熱膨張係数 (C T E) 充填材をさらに含み、前記 C T E 充填材が導入された結果、前記フリット材料の C T E を低くする、請求項 1 8 又は 1 9 に記載のフリット材料。

【請求項 2 1】

真空断熱ガラス (V I G) 窓ユニットの製造方法において、

前記方法は、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項のキットを有し、また、

50

前記第1及び第2フリット材料を用いて、前記基板のうちの1つ及び排気管、並びに前記第1及び第2ガラス基板を共に封止することを含む、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2012年5月25日に提出された米国出願第13/480,987号の全体の内容を参照として含む。

【0002】

本発明の特定の実施形態は、真空断熱ガラス(VIG又は真空IG)ユニット、及び/又はその製造方法に関する。具体的には、本発明の特定の実施形態は、2つの異なるフリットベース端部シール物質を用いて製造された改善されたシールを有するVIGユニット、及び/又はその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0003】

真空断熱ガラス(VIG又は真空IG)ユニットは、当技術分野で知られている。一部例示のVIG構成は、例えば、米国特許第5,657,607号、同第5,664,395号、同第5,657,607号、同第5,902,652号、同第6,506,472号及び第6,383,580号に開示されており、その開示の内容は、全て本明細書に参照として含まれる。

【0004】

図1及び図2は、一般的なVIG窓ユニット1及びVIG窓ユニット1の構成要素を示す。例えば、VIGユニット1は、2つの離隔した実質的に平行なガラス基板2,3を含み、ガラス基板は、その間に減圧された低圧の空間/キャビティ6を含む。ガラスシート又は基板2,3は、例えば、融合したはんだガラスなどで製造することができる周縁部シール4によって互いに結合される。支柱/スペーサ5の配列は、基板2,3の間に存在する低圧の空間/間隙6の点でVIGユニット1の基板2,3の間隔を保持するためにガラス基板2,3の間に含まれてもよい。

20

【0005】

ポンプアウトチューブ8は、例えば、ガラス基板2のうち1つの内面からガラス基板2の外面の任意の凹部11の下部まで又は任意のガラス基板2の外面に通じる開口/孔10にはんだガラス9等によって気密封止できる。内部キャビティ6を、例えば、順次的なポンプ操作を用いて大気圧より低い低圧に真空引きするために、真空装置をポンプアウトチューブ8に取り付ける。キャビティ6の減圧後、低圧のキャビティ/空間6内の真空状態を封止するために、チューブ8の一部分(例えば、先端)を溶融する。密封されたポンプアウトチューブ8が任意の凹部11内に保持されてもよい。任意に、化学的ゲッター材(getter)12は、ガラス基板のうちの1つ(例えば、ガラス基板2)の内面に配置される凹部13内に含まれてもよい。化学的ゲッター材12は、キャビティ6が減圧されて密封された後に保持されることができると特定の残留不純物を吸着する又はこれと結合するのに用いてもよい。

30

【0006】

周辺気密端部シール4(例えば、はんだガラス)を含むVIGユニットは、一般的に基板2の周辺部の周辺(又は基板3上)に、溶液上のガラスフリット(glass frit)又はその他適切な物質(例えば、フリットペースト)を蒸着することによって製造される。最終的に、このようなガラスフリットペーストによって端部シール4を形成する。2つの基板2,3の間にガラスフリット溶液及びスペーサ/支柱5が介在するように、基板2上にその他の基板(例えば、3)を配置する。ガラス基板2,3、スペーサ/支柱5及びシール材(例えば、溶液上のガラスフリット又はガラスフリットペースト)を含む全体アセンブリを、少なくとも約440の温度まで加熱し、この温度でガラスフリットが溶融して、ガラス基板2,3の表面を湿らした後、最終的に気密周辺/端部シール4を形成する。

40

50

【0007】

従来の端部シールの組成物は、当技術分野で知られている。例えば、米国特許第3,837,866号；同第4,256,495号；同第4,743,302号；同第5,051,381号；同第5,188,990号；同第5,336,644号；同第5,534,469号；同第7,425,518号、及び米国特許公開第2005/0233885号を参照し、その開示の内容は、全て本明細書に参照として含まれる。

【0008】

基板の間に端部シール4を形成した後、ポンプアウトチューブ8を介して真空にすることで、基板2,3の間の低圧の空間/キャピティ6を形成する。空間/キャピティ6の圧力は、減圧工程によって大気圧未満（例えば、約 10^{-2} Torr未満）に形成してもよい。空間/キャピティ6内の低圧を保持するために、基板2,3は、ポンプアウトチューブの端部シール及びシールオフによって気密封止された。大気圧下にて、略平行なガラス基板の分離を保持するために、透明なガラス基板の間に小さな高強度スペーサ/支柱5が提供される。上記のように、基板2,3の間の空間6が減圧されれば、例えば、レーザなどを用いてポンプアウトチューブ8の先端を溶融することによってポンプアウトチューブ8を封止してもよい。

10

【0009】

上記のように、ガラスフリット接合のような高温接合技術は、シリコン、セラミック、ガラス、等で構成された部品を気密封止（例えば、端部シールを形成）するために広く使用される方法である。このような高温工程に必要な温度は、一般的に約440 ~ 600及びしばしばそれ以上である。このような従来の接合技術は、一般的に全体装置（ガラス及びガラスハウジング内に収容される任意の部品を含む）を、シール形成するために、オープンを用いて熱平衡に近い状態にするオープンバルク加熱を必要とする。従って、許容されるシールを得るためには、比較的長い時間が必要である。温度に最も敏感な部品が全体システムの最大許容温度を決定する場合もある。

20

【0010】

従って、前記検討された（例えば、ガラスフリット接合のための）高温のシール工程は、例えば、強化されたVIGユニットのような感熱性部品を製造するのに適していない。強化されたVIGユニットの場合、VIGユニットの熱強化されたガラス基板は、高温環境で焼戻し強度（*temper strength*）が早く減少する。特に真空IGユニットで熱強化又は強化ガラス基板2,3を用いることが好ましい場合に、例えば、端部シール4の形成に利用された全体アセンブリの高温及び長い加熱時間は、好ましくない。また、特定の例において、このような高い加工温度は、ガラス基板のうちの1つ又は2つに適用できる特定の低放射率コーティングに悪影響を与える恐れがある。

30

【0011】

強化ガラスは、適切に設計される場合、破片にさらされた人の負傷のリスクを低減する微細なパターンで破壊されるために好ましい。従って、破片化密度（*fragmentation density*）の測定は、一般的に強化ガラスが安全要件を充足するか否かを決定するために用いられる。例えば、ヨーロッパ規格EN 14179-1:2005は、50mm×50mm領域内で少なくとも40個の破片となるように破壊するための4mmの強化安全ガラスを必要とする。この点に対して例示の破壊パターンを示す図3を参照する。

40

【0012】

加熱条件及び強化損失（*tempering loss*）の間の相関関係は、ヨーロッパ規格EN 14179-1:2005の破片化要件を超過するように、一定の炉の条件下で数多くの350mm×500mmの基板（4mmのフロートガラス）を焼き戻し処理することによって譲受人により作られた。破壊パターンは、初期の破片化密度を捜し出すために追加の加熱なしに数個の基板上で測定された。残った基板は、破壊する前に（VIGをシミュレーションするための積層された対において）様々な温度及び持続期間で加熱した。最終の破片化密度対初期破片化密度の比は、所定の加熱工程によって誘導されたテ

50

ンパー損失 (temper loss) を示すように取った。図 4 に示された結果は、試験条件範囲下におけるテンパー損失は、主に温度に応じて駆動されて時間によってさらに少ない程度で駆動されることを示す。追加の試験は、VIG は、テンパーの 30% の損失に耐えて、ヨーロッパ規格 EN 14179-1:2005 破片化の要件を充足するために十分な残留圧縮応力を有する強化ガラスから製造されてもよいことを示した。一般的にテンパーのレベルが高ければ、連続的に端部シールを製造することが困難な平坦性問題 (flatness issues) を起こす。図 4 に示すように、非常に短い熱露出 (5 分未満) は、このような要件を充足するために約 375 の最大温度に制限される。上記にて言及したように、ガラスフリット接合は、遅い工程で実行され、従って一般的に安全ガラス要件を充足するためにはるかに低いピーク温度を必要とする。

10

【0013】

ガラス基板を一緒に封止することに対する 1 つの従来 of 解決策は、エポキシを使用することである。しかし、VIG ユニットの場合、エポキシ組成物は、シールを真空中に保持するのに不十分なこともある。また、エポキシは、環境要因の影響を受けやすく、VIG ユニットに適用する場合、これらの効果がさらに減少し得る。

【0014】

歴史的に、鉛系のフリットは、VIG を含む様々な製品で気密封止を製造するのに広く使用されているが、鉛を含有する製品は、個体に対する健康上の影響が原因で、段階的に廃止されている。従って、特定国 (例えば、米国及びヨーロッパ連合で少なくとも特定の国) は、所定の製品に含まれることができる鉛の量に対して厳格な要件を課することができる。すなわち、一部の国 (又は顧客) は、現在、完全に無鉛の製品を要求することがあり、他の国もこのような方向に進んでいる。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

従って、封止された全体物品の高温での加熱を伴わないシール加工技術、及び / 又はこのような例示的方法によって製造される物品が当技術分野で必要とされることを理解できるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の特定の実施形態において、第 1 及び第 2 ガラス基板を含む真空断熱ガラス (VIG) 窓ユニットを製造する方法が提供され、各々の前記基板は、第 1 及び第 2 主面を有する。前記方法は、第 1 及び第 2 基板の第 1 主面の周縁部 (perimeter edge) の周辺に第 1 フリット材料を適用する工程と; 第 1 フリット材料を上にも有する第 1 及び第 2 基板を熱処理する工程 (前記第 1 及び第 2 基板は、第 1 ピーク温度に到達する) と; 前記熱処理工程後、第 2 フリット材料が適用された各々の基板に対して、第 2 フリット材料が各々の基板の周縁部 (peripheral edge) の周辺において各々の基板上の第 1 フリット材料と少なくとも部分的に重なるように、第 2 フリット材料を第 1 及び / 又は第 2 基板に適用する工程 (第 1 及び第 2 フリット材料は、異なる組成物を有する) と; 第 1 基板の第 1 面上に複数のスペーサを配置する工程と; VIG ユニットサブアセンブリの製造時に、第 1 及び第 2 基板の第 1 主面が互いに対面し、その間にキャビティが画定されるように第 1 及び第 2 基板を合わせる工程と; 第 2 フリット材料を溶融して第 1 フリット材料を湿らすためにサブアセンブリを加熱する工程 (加熱工程は、第 1 及び第 2 基板が 400 以下で第 1 ピーク温度より少なくとも 150 低い第 2 ピーク温度に到達するように行う) と; 前記サブアセンブリの加熱工程後に、第 1 基板と第 2 基板との間の端部シール形成時にサブアセンブリを冷却及び / 又は冷却させる工程と; キャビティをポンプアウトポートを介して大気圧よりも低圧に真空引きする工程と; VIG ユニット製造時にポンプアウトポートを封止する工程と; を含む。

30

40

【0017】

本発明の特定の実施形態において、真空断熱ガラス (VIG) 窓ユニットの製造方法が

50

提供される。前記方法は、第1及び第2物品を有し、各々の前記物品は、第1及び第2主面を有するガラス基板であり、各々の基板を熱処理した結果、第1主面の周縁部の周りに融合した第1フリット材料を有する工程と；第2フリット材料が適用された各々の基板に対して、第2フリット材料が各々の基板の周縁部の周りにおいて各々の基板上の第1フリット材料と少なくとも部分的に重なるように、第2フリット材料を第1及び/又は第2基板に適用する工程（第1及び第2フリット材料は、異なる組成物を有する）と；第1基板の第1面上に複数のスペーサを配置する工程と；VIGユニットサブアセンブリの製造時に、第1及び第2基板の第1主面が互いに対面して、キャビティがその間に画定されるように第1及び第2基板を合わせる工程と；第2フリット材料を溶融して第1フリット材料を湿らすためにサブアセンブリを加熱する工程（加熱工程は、第1及び第2基板が400 10
以下で第1ピーク温度より少なくとも150 低い第2ピーク温度に到達するように行う）と；前記サブアセンブリの加熱工程後に、第1基板と第2基板との間の端部シール形成時にサブアセンブリを冷却及び/又は冷却させる工程と；キャビティをポンプアウトポートを介して大気圧よりも低圧に真空引きする工程と；VIGユニット製造時にポンプアウトポートを封止する工程と；を含む。

【0018】

本発明の特定の実施形態において、VIG窓ユニットが提供され、実質的に平行な離隔した第1及び第2ガラス基板を含む。第1及び第2基板のうち少なくとも1つが熱処理される。スペーサは、第1基板と第2基板との間に配置される。第1及び/又は第2基板の周辺に周りに端部シールが提供され、第1及び第2基板は、端部シールと共にその間にキャビティを画定する。キャビティは、大気圧未満の圧力まで減圧される。前記端部シールは、高温工程中に第1及び第2基板と共に融合した第1フリット材料のバンドの間に介在する第2フリット材料を、短い期間の低温工程を介して加熱することによって形成された気密封止であり、低温工程は、400 以下の第2ピーク温度、及び第2ピーク温度で15分以下に対して実行され、高温工程は、第2ピーク温度より少なくとも150 高い第1ピーク温度で実行される。 20

【0019】

本発明の特定の実施形態において、VIG窓ユニットの端部シールを形成するのに用いる第1及び第2フリット材料を含むキットが提供される。第1フリット材料は、少なくとも65重量%のビスマス酸化物を含み、第1フリット材料は、ガラスが550 以上の第1温度に到達するときにガラスに融合してもよい。第2フリット材料は、バナジウム酸化物、バリウム酸化物、及び亜鉛酸化物を、全体の少なくとも65重量%の量で含み、第2フリットは、VIG窓ユニットの端部シール製造時に第1フリット材料との接合を形成するように構成される。第2フリット材料は、ガラスが400 以下の第2温度に到達するときに溶融可能であり、第1フリット材料は、第2温度で湿潤可能である。 30

【0020】

本発明の特定の実施形態において、VIG窓ユニットの端部シールを形成するのに用いるためのフリット材料が提供される。フリット材料は、少なくとも65重量%のビスマス酸化物及び少なくとも2重量%の亜鉛酸化物を含み、フリットは、ガラスが550 以上の第1温度に到達すれば、ガラスに融合されるように設計され、また、ガラスが第1温度より少なくとも150 低い第2温度に到達すれば、湿るよう設計される。 40

【0021】

本発明の特定の実施形態において、VIG窓ユニットの端部シールを形成するのに用いるフリット材料が提供される。フリット材料は、45～67重量%のバナジウム酸化物、7～25重量%のバリウム酸化物、及び4～17重量%の亜鉛酸化物を含み、360 以下のピーク温度が15分以下の時間保持されるときに溶融されるように設計される（及び、これら及び/又は類似の条件下で先行する段落のフリット材料に潜在的に接合可能である）。

【0022】

本発明の特定の実施形態において、第1及び第2主面を各々有する、第1及び第2ガラ 50

ス基板を含むVIG窓ユニットを製造する方法が提供される。第1及び第2基板の第1主面の周縁部の周りに第1フリット材料が適用される。第1フリット材料を上にも有する第1及び第2基板を加熱し、第1及び第2基板は、第1ピーク温度に到達する。前記熱処理後、第2フリット材料が適用された各々の基板に対して、第2フリット材料が各々の基板の周縁部の周りにおいて各々の基板上の第1フリット材料と少なくとも部分的に重なるように、第2フリット材料を第1及び/又は第2基板に適用する。第1及び第2フリット材料が異なる組成物を有する。第1基板の第1面上にスペーサを配置する。VIGユニットサブアセンブリの製造時に第1及び第2基板は、第1及び第2基板の第1主面が互いに対面して、キャビティがその間に画定されるように合わせられる。第2フリット材料を溶融して第1フリット材料を湿らすためにサブアセンブリを加熱し、加熱は、第1及び第2基板が400以下で第1ピーク温度より少なくとも150低い第2ピーク温度に到達するように行う。前記サブアセンブリの加熱後に、第1基板と第2基板との間の端部シール形成時にサブアセンブリを冷却及び/又は冷却させる。キャビティをポンプアウトポートを介して大気圧よりも低圧に真空引きする。VIGユニット製造時にポンプアウトポートを封止する。第1及び第2基板のうち少なくとも1つは焼き戻し処理される。第2ピーク温度は、焼き戻し処理された基板がサブアセンブリの加熱後に元の焼き戻し強度の少なくとも約70%を保持するように十分に低い。

10

20

30

40

50

【0023】

本発明の特定の実施形態において、第1及び第2主面を各々有する、第1及び第2ガラス基板を含むVIG窓ユニットを製造する方法が提供される。第2ガラス基板は、減圧を容易にする孔を有する。第1フリット材料は、第2基板の第2主面上のチューブシール領域において、また、第1及び第2基板の第1主面の周縁部の周りに適用される。第1フリット材料を上にも有する第1及び第2基板は加熱され、第1及び第2基板は、第1ピーク温度に到達する。前記熱処理後、第2フリット材料が適用された各々の基板に対して、第2フリット材料が各々の基板の周縁部の周りにおいて各々の基板上の第1フリット材料と少なくとも部分的に重なるように、第2フリット材料を第1及び/又は第2基板に適用する。第1及び第2フリット材料が異なる組成物を有する。第1フリット材料をポンプアウトチューブ上のシール形成領域に適用し、チューブ上に第1フリット材料を融合するためにチューブを加熱する。スペーサは、第1基板の第1面上に配置される。VIGユニットサブアセンブリの製造時に第1及び第2基板は、第1及び第2基板の第1主面が互いに対面して、キャビティがその間に画定されるように合わせられる。ポンプアウトチューブを第2基板内のポンプアウトホールに挿入し、第2フリット材料は、第2基板内のシール領域において第1フリットと少なくとも部分的に重なってポンプアウトチューブ上の第1フリットと少なくとも部分的に重なるように適用する。第2フリット材料を溶融して第1フリット材料を湿らすためにサブアセンブリを加熱し、加熱は、第1及び第2基板が400以下で第1ピーク温度より少なくとも150低い第2ピーク温度に到達するように行う。前記サブアセンブリの加熱後に、第1基板と第2基板との間の端部シール形成時にサブアセンブリを冷却及び/又は冷却させる。キャビティをポンプアウトチューブを介して大気圧よりも低圧に真空引きする。VIGユニット製造時にポンプアウトチューブを封止する。第1及び第2基板のうち少なくとも1つは焼き戻し処理される。第2ピーク温度は、焼き戻し処理された基板がサブアセンブリの加熱後に元の焼き戻し強度の少なくとも約70%を保持するように十分に低い。

【0024】

特定の実施形態の一形態は、プライマー層（例えば、第1フリット）及びシール層（第1フリットと異なる第2フリット）の使用に関し、プライマー及びシール層は、異なる機能及び一般的に異なる組成物を有する。このような例の形態は、単一シール物質を2回加熱し、任意に2回目の適用は、加熱工程の間にあるアクセス方法と互いに異なる。従って、本明細書に検討された第1及び第2フリットは、特定の例において、プライマーフリット又はプライマー層、及び上部コート又はシール層と呼ぶことができることが分かる。

【0025】

本明細書に記載した特徴、形態、利点、及び例示的な実施形態は、追加の実施形態を実現するために組み合わせることができる。

【0026】

このような及びその他の特徴及び利点は、図面と共に例示的な実施形態の詳細な説明を参照することによって、より良く、かつより完全に理解することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】従来の真空IGユニットの断面図である。

【図2】図1に示された切断線に沿った図1の真空IGユニットの下部基板、端部シール及びスペーサの平面図である。

【図3】例示的な破壊パターンを示すイメージである。

【図4】熱プロファイルがテンパー損失に及ぼし得る効果を示すグラフである。

【図5】特定の実施形態に従って製造された真空断熱ガラス(VIG)ユニットの断面図である。

【図6】特定の実施形態に従って図5に示したVIG製造で 사용할 ことができる工程を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

特定の実施形態は、耐久性のある端部シールを備える真空断熱ガラス(VIG)ユニット、及び/又はその製造方法に関する。具体的には、特定の実施形態は、VIGユニットが組み立てられる場合、互いに対面する2つの基板(例えば、ガラス基板)の表面上に第1「プライマー」フリットを適用することによって製造されてもよい。プライマーフリットは、熱処理(例えば、熱強化及び/又は焼き戻し処理)前に、基板の周縁部に、例えば、一般的に円周のストリップで適用してもよい。熱処理後、しかしシールの焼成操作前に、現在の焼成された(now-fired)プライマーストリップのうち1つ又は2つ上に異なる第2「シーリング」フリットが適用される。第1フリットは、熱処理後(例えば、ガラスの温度が約600の温度に到達するか、又は超過し得る一般的な強化条件後)、フロートガラスなどに機械的に強く耐久性のある接合を形成するように選択される。ガラスに対する熱処理の効果を維持するために(例えば、ガラスのテンパーを保持するために)十分に低い温度で、第2フリットは溶融するように選択され、第1フリットは湿潤される。特定の実施形態において、ガラスが好ましくは450未満、さらに好ましくは400未満、より好ましくは約360以下の温度に到達すれば、第2フリットは溶融し、第1フリットは湿潤する。一部の例では、ガラスが300~360の温度に到達すれば、第2フリットが溶融して第1フリットが湿潤する。

【0029】

特定の実施形態において、プライマーフリットは、主にビスマス酸化物を含み、シーリングフリットは、主にバナジウム酸化物、バリウム酸化物、及び亜鉛酸化物を含む。特定の実施形態において、第1プライマーフリットは、Bi系はんだガラスであると言え、第2シーリングフリットは、VBZシールフリットであると言える。特定の実施形態の技術は、有利には、フロートガラスの接着強度より強い気密封止によって製造することができる強化されたVIGユニットを製造してもよい。

【0030】

具体的に図面を参照すると、図5は、特定の実施形態に従って製造されたVIGユニットの断面図である。図5に示されたVIGユニットは、図1~図2と関連して前記図示、及び説明されたものと同様である。例えば、図1~図2に対して前記図示及び説明されたVIGユニットのような図5のVIGユニットは、実質的に平行な離隔した方向の第1及び第2基板(2,3)を含む。複数のスペーサ5は、第1基板及び第2基板(2,3)の間の間隙が大気より低圧に減圧されても、これらの関係を保持するのを助ける。

【0031】

図5のVIGユニットは、2つのフリット材料から製造された端部シールを有する。す

10

20

30

40

50

なわち、第1フリット材料15a, 15bは、第1及び第2基板(2, 3)の周縁部の周りの内面に適用される。このような第1フリット材料15a, 15bは、第2フリット材料17aに対するプライマーとして作用し、熱処理(例えば、熱強化及び/又は焼き戻し処理)に耐えることができる。すなわち、第1フリット材料15a, 15bは、基板によく融合し、ガラスの代わりに第2フリット材料17aを融合してもよい。これは、各々異なる溶融温度を有する異なるフリット組成物を用いてもよく、例えば、フリットをまた別のフリットに融合するのと違って、フリットをガラスに融合するのが困難なことがある。

【0032】

図5は、断面図であるが、第1フリット材料15a, 15b及び第2フリット材料17aは、基板の内面上の端部に基板の周辺に基本的な円周のストリップで適用してもよいことが理解されるであろう。すなわち、第1フリット材料15a, 15bは、熱処理前に、スクリーン印刷、インクジェット印刷、及び/又は任意のその他適切な技術によって、第1及び第2基板(2, 3)の内面上の端部に、基本的に円周のストリップで適用してもよい。第1フリット材料15a, 15bが熱処理工程を介して第1及び第2基板(2, 3)に焼成して融合されると、第2フリット材料17aは、現在の焼成された第1フリット材料15a, 15b上にこれと接触し、基板のうちの1つ又は2つと少なくとも部分的に重なるように配置されることができ、例えば、基板の内面上の端部に基本的に円周のストリップで提供される。

10

【0033】

端部シールの二重フリットアクセス方法は、ポンプアウトチューブ8に対して使用してもよい。例えば、上記のように、孔は、ポンプアウトチューブ8を収容するように基板のうちの1つに穿孔されてもよい。図5の例において、ポンプアウトチューブ8は、第2基板3内に示されているが、その他の例示的な実施形態では、チューブを、第1基板2の端部シール内に又は外に配置されてもよい。いずれにしても、孔の内面は、ここに適用された第1プライマーフリット材料15cを有し、同様にポンプアウトチューブ8自体も、ここに適用された第1プライマーフリット材料15dを有してもよい。チューブ8は、例えば、第2基板3内の孔の内面に、及びチューブ8自体の外面に適用された第1プライマーフリット材料15cに第2フリット材料17bを融合することによって孔の内面に接合してもよい。

20

【0034】

チューブ8が第2基板3に融合すると、キャビティ19は、少なくとも部分的に減圧されてもよい。チューブ8は、封止をするために(例えば、レーザなどを用いて)「先端オフ(tipped off)」されることによって、キャビティ19内で少なくとも部分的な真空を保持することができる。

30

【0035】

第1及び第2フリット材料は、「サンドイッチ」(例えば、VIGユニットの周辺に15a/17a/15bを有するスタック層)として示されているが、場合によっては、基板の表面と層間で互いに混合し得ることが分かる。例えば、一部の例では、気密シールの品質は、基板2, 3に第1フリット材料15a, 15bを接合する領域外では、フリット材料(15a/17a/15b)の増加した相互の混合によってより良くなり得る。また、ポンプアウトチューブ8の周辺に提供されたフリットに対して類似の説明が適用されてもよい。

40

【0036】

本発明者により、少なくとも特定の実施形態において、第2シールフリットとしてVBZ系フリット、及び第1プライマーフリットとしてBi系はんだガラスを使用することで、ガラス内のテンパーを保持するための十分に低いシール温度で、VIG内で予想外に強く耐久性があるシールを製造できることが観察された。一方、本発明者によって、第1及び第2フリットとしてBi系フリットを使用することは、気密封止を製造するためにVIGガラスを360を超過した温度まで加熱する必要があり(これは、容認されないテンパー損失をもたらす)、一方、第1及び第2フリットとしてVBZ系フリットを使用す

50

ることは、しばしばVIGガラス基板への低い又は不安定な接合に潜在的に起因する遅延したシールの故障 (d e l a y e d s e a l f a i l u r e) に繋がり得ることが観察された。

【0037】

図6は、特定の実施形態に係る図5に示されたVIGを製造するのに使用することができる工程を示すフローチャートである。(例えば、ステップS23a~S27aが関連する)図6に示されたステップは、部分的な並列順序 (p a r a l l e l o r d e r) を含む、任意の好適な順序で実行され得ることが分かり、図示された特定の例の順序は、具体的に別に記載されない限り制限するものとして解釈されるべきではない。図6のステップS21は、選択的予備加工が実行されてもよいことを含む。選択的予備工程は、例えば、ストックシートを任意の大きさに切断する操作、端部シーミング (s e a m i n g) を行う操作、低放射及び/又はその他のコーティングを適用する操作、このようなコーティングを端部除去する操作、ゲッター材を収容するのに適した1つ以上のポケットを穿孔する操作、ポンプアウトチューブを収容する孔及び選択的ポケットを穿孔する操作、ポンプアウトチューブが配置される孔にフリットを適用する操作、洗浄及び/又は洗浄操作 (例えば、DI水、プラズマアッシングなど) のような多くの異なる選択事項を含んでもよい。

10

【0038】

ステップS23において、第1フリット材料は、基板周辺及び(例えば、第2基板内の)ポンプアウトホールの周辺に適用される。上記のように、特定の実施形態において、第1プライマーフリットはビスマス系であってもよい。ステップS25において、第1フリット材料を上にも有する基板は、熱処理(例えば、熱強化及び/又は焼き戻し処理)される。これは、所望する周辺、一般的に円周のパターンで基板にプライマー物質を融合してもよい。熱処理は、任意の好適な炉などを用いて達成してもよい。熱処理されると、基板は、ステップS27に示すように冷却及び/又は冷却させることができる。

20

【0039】

ステップS23aにおいて、第1フリット材料がポンプアウトチューブに適用される。上記のように、特定の実施形態で第1プライマーフリットは、ビスマス系であってもよい。ステップS25aにおいて、第1フリット材料を上にも有するポンプアウトチューブは、ポンプアウトチューブの表面に第1フリットを融合するように加熱する。熱処理は、任意の好適な炉などを用いて達成してもよい。熱処理されれば、ポンプアウトチューブは、ステップS27aで示すように冷却及び/又は冷却させることができる。

30

【0040】

非熱処理可能な (n o n h e a t t r e a t a b l e) コーティングは、任意に熱処理後に適用され得ることが分かる。例えば、特定の熱処理可能な低放射率コーティングがあるが、その他の低放射率コーティングは、熱処理可能でない。例えば、反射防止及び/又は他のコーティングは、例えば、スパッタリング、湿式化学 (w e t c h e m i c a l) 及び/又は他の技術を用いて適用してもよい。装飾及び/又はその他のパターンは、スクリーン印刷するか、又は別に形成されてもよい。

【0041】

ステップS29において、第2フリット材料は、焼成された第1フリットと少なくとも部分的に重なるように基板の周辺の周りに適用される。上記のように、特定の実施形態で第2フリットは、VBZ系のフリットであってもよい。

40

【0042】

支柱は、ステップS31において基板のうちの1つに配置される。ステップS33において、任意に、ゲッターは、1つ又は2つの基板上のプランケットコーティングとしてポケットに適用される。

【0043】

基板は、ステップS35において、例えば、第2フリット材料が2つの基板の周辺において第1フリット領域と重なるように、第2基板を支柱などを支持する異なる基板の上に

50

配置されることによって、共にブッキングされる (b o o k i n g) 。ステップ S 3 7 において、融合した第 1 フリット材料を有するポンプアウトチューブは、第 2 基板内のポンプアウトホール内に配置され、第 2 フリット材料は、例えば、第 2 基板及び / 又はチューブ上の、第 2 基板内の孔における第 1 フリット領域と少なくとも部分的に重なるように適用され、及び / 又は予め適用される。アセンブリは、ステップ S 3 9 で加熱され、これは、第 2 フリット材料を溶融して第 1 フリット材料を湿らすのを助ける。好ましくは、ガラスによって到達するピーク温度は、450 以下 (さらに好ましくは 400 以下、より好ましくは 360 以下) であり、ピーク温度における時間は、好ましくは 30 分未満、さらに好ましくは 15 分未満、より好ましくは 10 分未満 (及び場合によって 3 ~ 7 分だけ) である。低い時間及び温度にもかかわらず、第 2 フリットの物質組成は、第 2 フリットが溶融することができ、第 1 フリットが湿潤するようなものである。

10

【 0 0 4 4 】

シール操作は、選択的加熱能力を有するオープン、例えば、VIG でフロートガラスより早く第 1 及び / 又は第 2 フリットを加熱する加熱エネルギー源に対して実行されてもよい。選択的熱エネルギーの例は、短波赤外線 (S W I R) 光である。選択的加熱を用いれば、第 1 及び第 2 フリットを加熱し、従ってガラスより早くさらに高いピーク温度に到達する。

【 0 0 4 5 】

また、上記のように、第 1 フリットは (例えば、一般的な熱処理条件、例えば、ガラスの温度が少なくとも約 600 に到達する強化に係る熱処理条件後) 、フロートガラスに機械的に強くて丈夫な接合をするために選択される。一方、第 2 フリットは、ガラス内のテンパー及び / 又はガラスの他の熱強化特徴を保持するために十分に低い温度 (例えば、ガラスが 360 以下に到達する温度) で第 2 フリットが溶融して第 1 フリットが湿るように、選択される。

20

【 0 0 4 6 】

図 6 を参照すると、ステップ S 4 1 においてアセンブリを冷却及び / 又は冷却させることができる。静的又は動的圧力は、任意に、フリット固化のうちに優れた接触を保障するのに助けるために、アセンブリ (例えば、少なくともフリットが配置される端部周辺) に適用してもよい。

【 0 0 4 7 】

ステップ S 4 3 において、キャビティは、例えば、ポンプアウトチューブを介して空気を吸引することによって大気圧よりも低圧に真空引きする。ターゲット圧力は、真空又はその近くであってもよく、好ましくは 0 . 1 Pa 未満である。キャビティは、例えば、全体の内容が本明細書に参照として含まれる米国特許公開第 2012 / 0304696 号に開示されるように、プラズマ強化減圧技術及び静的プラズマグリッド、又は配列に対して洗浄されてもよいことに留意する。オゾン洗浄技術はまた、例えば、米国特許公開第 2013 / 0292000 号に検討されたように使用してもよく、その全体の内容は、本明細書に参照として含まれる。

30

【 0 0 4 8 】

ステップ S 4 5 において、チューブが封止された。これは、全体の内容が本明細書に参照として含まれる米国特許公開第 2013 / 0153550 号、及び / 又は同第 2013 / 0153551 号、及び / 又は 2012 年 9 月 27 日に出願された米国特許出願第 13 / 628, 653 号に対して記載されたポンプアウトチューブチップオフ技術を用いて実行されてもよい。ステップ S 4 7 において、必要に応じてゲッターは、活性化してもよい。ゲッター材及び活性化技術は、例えば、全体の内容が本明細書に参照として含まれる 2012 年 7 月 31 日に出願された米国特許出願第 13 / 562, 386 号 ; 同第 13 / 562, 408 号 ; 同第 13 / 562, 423 号に開示されている。

40

【 0 0 4 9 】

例えば、ステップ S 4 9 に示すように、ポンプアウトチューブは、その上に適用された任意の保護キャップを有してもよい。ポンプアウトチューブを保護するために用いてもよ

50

く、特定の実施形態に対して使用することができる様々な技術がある。例えば、米国特許公開第2013/0074445号、同第2013/0302542号、同第2013/0305785号、同第2013/0306222号、及び同第2013/0309425号を参照し、その全体の内容は、本明細書に参照として含まれる。

【0050】

第1プライマーフリットの例示の組成物は、次の表に示されている。その他の物質は、下記に表示されたものと共に又は代わりに用いてもよく、例示の重量パーセントは、また他の実施形態で互いに異なってもよい。特定の化学量論は、例示の物質に対して表示されるが、このような及び/又は他の化学量論が他の例示的な実施形態に提示されてもよい。

【0051】

【表1】

材料	好ましい (重量%)	より好ましい (重量%)
ビスマス酸化物(Bi_2O_3)	55~95	70~80
亜鉛酸化物(ZnO)	2~20	2~7
シリコン酸化物(SiO_2)	0~15	5~15
アルミニウム酸化物(Al_2O_3)	0~15	2~7
マグネシウム酸化物(MgO)	0~10	0~5
クロム(III)酸化物(Cr_2O_3)	0~10	0~5
鉄(III)酸化物(Fe_2O_3)	0~10	0~5
コバルト酸化物(CoO)	0~10	0~5
ナトリウム酸化物(Na_2O)	0~10	0~5
マンガン(II)酸化物(MnO)	0~10	0~5
バリウム酸化物(BaO)	0~10	0~5

10

20

【0052】

第2シーリングフリットの例示の組成物は、次の表に示されている。その他の物質は、下記に表示されたものと共に又は代わりに用いてもよく、例示の重量パーセントは、また他の実施形態で互いに異なってもよい。特定の化学量論は、例示の物質に対して表示されるが、このような及び/又は他の化学量論が他の例示的な実施形態に提示されてもよい。

【0053】

【表2】

材料	好ましい (重量%)	より好ましい (重量%)	例 (重量%)
バナジウム(V)酸化物(V_2O_5)	40~70	45~67	52
バリウム酸化物(BaO)	5~30	7~25	23
亜鉛酸化物(ZnO)	2~20	4~17	10
テルル酸化物(TeO)	0~15	0~13	3
モリブデン(IV)酸化物(MoO_3)	0~15	0~13	4
タンタル(V)酸化物(Ta_2O_5)	0~15	0~13	5
ニオブ(V)酸化物(Nb_2O_5)	0~15	0~13	3

30

40

【0054】

特定の実施形態で第1フリットは、2~7重量%の B_2O_3 をさらに含むことができる。前記提供された例示のフリット組成物は、0重量%を含む重量パーセント範囲の数個の物質が列挙されている。特定の実施形態において、フリットは、少なくとも一部の例では

50

、例えば約0.25重量%まで減らされた、少量のこのような及び/又は他の物質を含んでもよい。

【0055】

フリット又はシール材が基板に配置される場合、シール材の熱膨張係数(CTE)は、下部基板のCTEと互いに異なってもよい。これは、2つの物質の間のCTEミスマッチング(mismatch)を起こすことがある。このような状況において、下部基板及びシール材の温度が上昇/下降するにつれ、物質は、各々異なる速度で膨張/収縮してもよい。これは、基板にシール材が配置された(例えば、接合又は接着された)製品で構造的な問題を起こすことがある。例えば、シール材が結果的に下部基板から剥離し、(例えば、VIGが真空を失うにつれ)製品が故障することがある。このような故障は、好ましくないため、例えば、下部基板のCTEに近づくよう(又は一致するように)膨張速度を調節するために、上述したようにCTE充填材をフリット材料に添加してもよい。

10

【0056】

この点において、第1及び第2フリット中の1つ又は2つは、例えば、最終状態でプライマーがガラスに融合するとき、シールが形成されるとき、シールとガラスとの間の熱膨張差を減らすために、適切な量の、低い又は負の膨張係数を有する耐火性充填材(refractory fillers)を含んでもよい。これは、接合、ガラスの湿り、及び/又はその他の特徴を改善するのを助けることができる。

【0057】

特定の例示のフリット材料と共に使用することができる1つの一般的なCTE充填材物質は、チタン酸鉛であってもよい。しかし、上述したように、CTE充填材としての鉛の使用は、商業的に実用的でない可能性がある。従って、場合によっては、非鉛系(non-lead based)のCTE充填材物質が好ましい場合がある。特定の実施形態において、CTE充填材物質は、1つ以上の基板に用いられるシール材を形成するために、マイクロフェア又は粉末(例えば、球状シリカ-真空バブル)の形態でフリット材料と混合することができる。例示のガラスバブルは、3M Companyから市販されているK37、S60、S60H、及びIM30Kタイプガラスバブルを含む。理解されるように、バブルの大きさが大きくなるほど、ガラスは(例えば、粉碎強度で示すように)機械的に弱くなり、一部の例では、ガラスバブル体積対フリット材料の比が増加すると、基板からシール材が剥離する量を減らすことができる。

20

30

【0058】

特定の実施形態において、モリブデン(Mo)に基づくCTE充填材を用いてもよい。モリブデンは約4.8のリニアppm CTEを有してもよい。特定の実施形態において、約150メッシュ未満又は約150メッシュ以上の約170メッシュ未満の大きさを有する形状は、特定の例のVBZフリット材料と共に用いてもよい。適切な物質は、例えば、H.C. Starck及び/又はAlfa Aesar(a Johnson Matthey Company)から得ることができる。特定の例のCTE充填材は約60ミクロンと100ミクロンの間、さらに好ましくは約70ミクロンと90ミクロンの間の大きさ範囲又は、例えば、約80ミクロンの球直径又は主な長さ(major distance size)の球を有してもよい。特定の実施形態において、CTE充填材コーディエライト(cordierite) - - 2(MgO) - 2(Al₂O₃) - 5(SiO₂) - - が使用されてもよい。

40

【0059】

特定の実施形態のフリットでCTEマッチング(matcher)に対して、一部例は、前記識別された球のサイズの80%から100%の間を含み、粒子及び/又は球の残りは、このような球のサイズ外にある(例えば、100ミクロン超過である球/粒子又は60ミクロン未満の粒子/球)。また、全ての「球」が完全な球状ではないこともある。例えば、一部の「球」は、部分的に又は実質的に球状であってもよい(例えば、長方形又は不規則的な球状)。従って、特定のCTE充填材に用いられる粒子は、「実質的」に球状であってもよい。例えば、所定のCTE充填材物質のうち物体の半分又は60%超過は、

50

「実質的に」球状であってもよく、さらに好ましくは少なくとも80%、より好ましくは少なくとも95%である。特定の例において、60から100ミクロン範囲のCTE充填材内に球状要素のパーセントは、CTE充填材の少なくとも90体積%、さらに好ましくは少なくとも95%、より好ましくは少なくとも98%である。

【0060】

特定の例において、CTEマッチング特徴及び/又は球の機械的強度を改善するために(例えば、VIG物品の応力に耐えるために)、球状(又は他の形状)の表面の化学的性質を改善してもよい。

【0061】

特定の実施形態において、次の物質は、ガラス基板にフリットをCTEマッチングするためにフリット材料と共に使用することができる： $Cu_2P_2O_7 \times H_2O$ (例えば、銅ピロリン酸塩水和物)； $Mg_2P_2O_7$ (例えば、マグネシウムピロリン酸塩)； SnP_2O_7 (例えば、スズピロリン酸塩 - 少ない添加によって改善された相溶性(例えば、0.2から0.5gm/2.5gmのフリット材料))；W(タングステン粉末 - 高い添加レベルのフリット材料との改善された相溶性(例えば、1から1.5gm/2.5gmのフリット材料))；Fe/Ni65：35重量%(例えば、インバー(Invar)合金 - 高い添加レベルのフリット材料との改善された相溶性(例えば、0.6~0.8gm/2.5gmのフリット材料))。このような物質(例えば、インバー)は、前記検討されたモリブデン物質として球状であってもよい。また、特定の物質(例えば、インバー)は、1.2ppm減少したCTEを有することができ、従ってCTEマッチングを得るためにフリットに添加される追加の重量を減らすことができる。特定の例において、セラミック充填材は、球状(又は実質的に球状)であるものを用いてもよい。特定の実施形態において、石英を用いてもよい。石英は、本明細書に記載した球状で提供されてもよい。石英のCTEが約0.6であるため、所定の基板に対してCTEマッチングを得るために本明細書に記載したその他の物質より少ない物質が要求されてもよい。特定の実施形態の一形態は、不活性で焼成及び/又はその他の高温工程中に溶融したフリットガラスと反応しない充填材に関する。特定の実施形態において、タングステン酸ジルコニウム(例えば、ジルコニウムタングステン酸化物又は ZrW_2O_8)粉末は、特定の例のフリット材料にソーダ石灰フロートガラスと許容されるCTEマッチング(例えば、ガラスのリニアCTEが約7.0~11.0ppmである)を提供してもよい。

10

20

30

【0062】

特定の実施形態でモリブデン球は、ガラスバブル(例えば、その他の粒子)と結合されてもよい。例えば、IM30Kの重量で0.2~0.3gm、又は ZrW_2O_8 の重量で0.15~0.35、及びIM30Kの0.2~0.3gmと混合されるモリブデン球の重量で0.3~0.5gmが特定の実施形態で用いられてもよい。特定の実施形態において、結合されたCTE充填材物質を形成するために2つ以上の検討されたCTE充填材が結合されてもよい。

【0063】

特定の実施形態は、球状又は一般的に球状のCTE充填材に関して記載されているが、その他の形状は、このような形状の代わり又は共に用いてもよい。例えば、フットボール型、目型、円筒型、細長型、ウイスキー型、及び/又はその他の種類の粒子を用いてもよい。このような形状は、一部の例の場合に対称的であり、及び/又は対称的に湾曲していてもよい。特定の実施形態において、例えば、60~100ミクロンの主な長さを有するこのような形状を用いてもよい。また、特定のサイズ及び/又は形状の物質の一部が変化してもよいことが理解される。しかし、凝集体(aggregate)において、一般的に物質分布は、指定された大きさ/形状を有する必要がある。

40

【0064】

特定の実施形態において、例示のCTE充填材を含むフリット材料のCTEは、基板のCTEの約15%以内、さらに好ましくは約10%以内、より好ましくは約5%以内、より好ましくは約3%以内であってもよい。例えば、ガラスは、例えば、約25~300

50

の温度範囲において8.6 ppmのCTEを有することが知られている。このような値以下のCTE充填材物質を提供することが好ましい。例えば、同一の又は類似の範囲において8.0 ppmのCTEが好ましい。これにより、ガラスが圧縮状態で保持されて、好ましい。

【0065】

時には、フリット材料は、例えば、フリットを構成する様々な物質の接合を容易にするために用いられる接合剤を含んでもよい。しかし、特定の例において、フリットに用いられる物質は、フリットに用いられる接合剤のバーンアウトポイント(burn out point)未満の溶融温度を有してもよい。このような状況において、接合剤の不完全なバーンオフ(burn off)は、多孔性フリットシールを形成し、例えば、フリット内の炭素汚染、又はフリットベースシールに対して好ましくないその他の特徴によって、フリットに対するガラス接合が減少することがある。従って、特定の実施形態は、熱処理及び次の焼成操作によってバーンオフする好ましい接合剤を有するフリットを含んでもよい。例示の接合剤は、以下に基づく接合剤を含む：メチルセルロースポリマー接合剤(例えば、DI水内の400 cps分子量ポリマーとして、約320~380のバーンアウト温度を有することを譲受人は発見した)；ポリエチレンカーボネート接合剤、例えば、 $[CH_2CH_2OCO_2]_n$ 又は $C_3H_4O_3$ (例えば、エンパワーマテリアルズ(Empower Materials Inc.)から市販されているQPAC(登録商標)25)、ポリプロピレンカーボネート接合剤、例えば、 $[CH_3CHCH_2OCO_2]_n$ 又は $C_4H_6O_3$ (例えば、エンパワーマテリアルズ社から市販されているQPAC(登録商標)40として、約250~275のバーンアウト温度を有することを譲受人は発見した。)；など。

10

20

【0066】

第1及び第2基板のうちの1つ又は2つは、特定の実施形態で熱強化されることができ、このような場合に加熱操作は、強化された第1及び第2基板が(例えば、VIGユニットが製造されれば)熱処理完了後に元の焼戻し強度の少なくとも約50%を保持し、さらに好ましくは熱処理完了後に元の焼戻し強度の少なくとも約60%、より好ましくは熱処理完了後に元の焼戻し強度の少なくとも約70%、より好ましくは熱処理完了後に元の焼戻し強度の少なくとも約75%、場合により熱処理完了後に元の焼戻し強度の80~90%以上を保持するように十分に低いピーク温度に対して実行されてもよい。

30

【0067】

本明細書に記載した技術によって製造される強化されたVIGの優れたシールは、密封されたVIGをこじ開けようとした際に確認された。ライト(light)は、1つ又は2つを破壊せずに分離することができず、破面(fracture)はシールに平行であり、これは、ガラス内で発生してシール又はシールとガラスの界面内では発生しないことを発見した。すなわち、ガラスに対するシールの接合及びシールの接着強度は、このような試料内においてガラスの強度を超過した。この試験では、アニールされたガラスが用いられたが、加熱工程は、保存条件を調節するために調節した。強化されたガラスを用いた反復試験は、丈夫な破壊パターンを生成し、調節された条件の保存などを実証する。

40

【0068】

特定の実施形態において、フリットのうちの1つ又は2つは、「無鉛」であってもよい。例えば、特定の実施形態において、ベースフリットを製造する際に鉛を使用せず、極微量だけを使用することもできる(例えば、使用される原料及び/又はツール)。上記の例の物質は、汚染物として任意の検出可能な量の鉛を含まずに利用できる場合がある。従って、特定の「無鉛」組成物は、その中に極少量の鉛だけ、例えば1~3 ppm未満の鉛、を有してもよいことが理解されるであろう。

【0069】

特定の実施形態は、本明細書に開示された例示の一部のフリットの代わり又は共に2012年5月25日に出願された米国出願第13/480,987号に開示された例のフリットを使用してもよい。

50

【0070】

本明細書で用いられる「熱処理」及び「熱処理すること」は、物品をガラス含有物品の焼き戻し処理及び/又は熱強化を達成するために十分な温度まで加熱することを意味する。この定義は、例えば、コーティング物品を、オープン又は炉で少なくとも約550、好ましくは少なくとも約580、さらに好ましくは少なくとも約600、さらに好ましくは少なくとも約620、最も好ましくは少なくとも約650の温度で強化及び/又は熱強化するのに十分な期間の間加熱する工程を含む。特定の実施形態において、これは、少なくとも約2分間、又は約10分以下、15分以下であってもよい。

【0071】

VIGユニットは、例えば、住宅及び/又は商業的な窓の用途などを含む異なる数多くの用途に使用できることに留意されたい。他の例示的な実施形態でVIGユニットのうち1つ又は2つの基板が熱処理(例えば、熱強化及び/又は焼き戻し処理)できる。

10

【0072】

特定の実施形態は、VIGユニットに対して記載されているが、本明細書に記載した例示の技術は、ガラス以外の物質から形成された1つ以上の基板を含んでもよいことが分かる。すなわち、本明細書の例示の技術は、少ない加工時間及び温度で気密封止を形成できるため、例えば、プラスチック、プレキシガラスなどのまた他の基板物質を使用することができる。上記のように、このような物質は、真空断熱パネル(VIP)ユニットなどに1つ又は2つの基板として用いてもよい。上述したように、任意の又は全ての特徴、形態、技術、構成などは、このようなVIPユニットに用いることができる。また、本明細書に記載した例示のVIG及びVIPユニットは、特定の実施形態において、また他の基板に積層され得ることが分かる。

20

【0073】

例えば、シールに対して本明細書に用いられた「周辺」及び「端部」は、シール及び/又はその他の要素がユニットの完全に周辺又は端部に配置されることを意味するのではなく、代わりにシール及び/又はその他の要素がユニットのうち少なくとも1つの基板端部に又は近辺(例えば、約2インチ内)に少なくとも部分的に配置されることを意味する。同様に、本明細書に使用される「端部」は、ガラス基板の完全な端部に制限されずに基板の完全な端部又は近辺(例えば、約2インチ以内)の領域を含んでもよい。

【0074】

本明細書に使用される、「上に」、「によって支持される」等は、別に記載されていなければ、2つの要素が互いに直接隣接することを意味すると解釈されるべきではない。すなわち、その間に1つ以上の層がある場合にも、第1層が第2層「上に」又は「によって支持される」と記載されてもよい。

30

【0075】

特定の実施形態において、VIG窓ユニット用の端部シールの形成時に使用される第1及び第2フリット材料を含むキットが提供される。第1フリット材料は、少なくとも65重量%のビスマス酸化物を含み、ガラスが550以上の第1温度に到達するとき、第1フリット材料がガラスに溶融可能である。第2フリット材料は、合計で65重量%の量でバナジウム酸化物、バリウム酸化物、及び亜鉛酸化物を含み、第2フリットは、VIG窓ユニット用の端部シールの製造時に第1フリット材料と接合を形成するように構成され、ガラスが400以下の第2温度に到達するとき溶融可能であり、第1フリット材料は、第2温度で湿潤可能である。

40

【0076】

前の段落の特徴以外に、特定の実施形態において、第1フリット材料は、少なくとも2重量%の亜鉛酸化物をさらに含んでもよい。

【0077】

前記2つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、第1フリット材料は、70~80重量%のビスマス酸化物、2~7重量%の亜鉛酸化物、5~15重量%のシリコン酸化物、2~7重量%のアルミニウム酸化物、0~5%のマグネシウム酸

50

化物、0～5%のクロミウム酸化物、0～5%の鉄酸化物、0～5%のコバルト酸化物、0～5%のナトリウム酸化物、0～5%のマンガン酸化物、及び0～5%のバリウム酸化物を含んでもよい。

【0078】

前記3つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、第2フリット材料は、45～67重量%のバナジウム酸化物、7～25重量%のバリウム酸化物、及び4～17重量%の亜鉛酸化物を含んでもよい。

【0079】

前の段落の特徴以外に、特定の実施形態において、第2フリット材料は、0～13重量%のテルル酸化物、0～13重量%のモリブデン酸化物、0～13重量%のタンタル酸化物、及び0～13重量%のニオブ酸化物をさらに含んでもよく、テルル酸化物、モリブデン酸化物、タンタル酸化物、及びニオブ酸化物のうち少なくとも1つは、少なくとも0.25重量%で提供されてもよい。

10

【0080】

前記4つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、第2フリット材料は、45～67重量%のバナジウム酸化物、7～25重量%のバリウム酸化物、及び4～17重量%の亜鉛酸化物を含んでもよい。

【0081】

前の段落の特徴以外に、特定の実施形態において、第2フリット材料は、0～13重量%のテルル酸化物、0～13重量%のモリブデン酸化物、0～13重量%のタンタル酸化物、及び0～13重量%のニオブ酸化物をさらに含んでもよく、テルル酸化物、モリブデン酸化物、タンタル酸化物、及びニオブ酸化物のうち少なくとも1つは、少なくとも0.25重量%で提供されてもよい。

20

【0082】

前記7つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、第1及び/又は第2フリット材料は、CTE充填材を含んでもよく、CTE充填材は、ここに導入されるときにそのCTEを低くする。

【0083】

前記8つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、第1及び/又は第2フリット材料は、無鉛であってもよい。

30

【0084】

前記9つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、第1及び/又は第2フリット材料は、1ppm未満の鉛を含んでもよい。

【0085】

前記10個の段落のうちいずれか1つの特徴以外に、特定の実施形態において、第1フリット材料は、プライマーフリット材料であってもよく、第2フリット材料はシーリングフリット材料であってもよい。

【0086】

前記11個の段落のうちいずれか1つの特徴以外に、特定の実施形態において、第1フリット材料及び第2フリット材料は、排気管が位置するVIGユニットの基板に形成される孔の内面とVIGユニットの排気管との間でのシールの形成時に用いてもよい。

40

【0087】

前記12個の段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、プライマーフリットとして第1フリットを、シーリングフリットとして第2フリットを用いて、共に気密封止されるように、第1及び第2ガラス基板がキットにさらに含まれてもよい。

【0088】

特定の実施形態において、VIG窓ユニットの製造方法が提供される。前記方法は前の段落のキットを有する工程と；第1及び第2フリット材料を用いて、第1及び第2ガラス基板と、前記基板のうち1つ及び排気管を共に封止するステップと；を含んでもよい。

【0089】

50

特定の実施形態において、VIG窓ユニット用のポンプアウトポートシール及び端部シールの形成時に使用されるフリット材料が提供される。フリット材料は、少なくとも65重量%のビスマス酸化物、及び少なくとも2重量%の亜鉛酸化物を含み、フリット材料は、ガラスが550以上の第1温度に到達するときにガラスに溶融するように設計され、ガラスが第1温度より少なくとも150低い第2温度に到達するときに湿るように設計される。

【0090】

前の段落の特徴以外に、特定の実施形態において、フリット材料は、70～80重量%のビスマス酸化物、2～7重量%の亜鉛酸化物、5～15重量%のシリコン酸化物、2～7重量%のアルミニウム酸化物、0～5%のマグネシウム酸化物、0～5%のクロミウム酸化物、0～5%の鉄酸化物、0～5%のコバルト酸化物、0～5%のナトリウム酸化物、0～5%のマンガン酸化物、及び0～5%のバリウム酸化物をさらに含んでもよい。

10

【0091】

前記2つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、フリット材料は2～7重量%の B_2O_3 をさらに含んでもよい。

【0092】

前記3つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、フリット材料はCTE充填材をさらに含んでもよく、CTE充填材はその中に導入された結果、フリット材料のCTEを低くする。

20

【0093】

特定の実施形態において、真空断熱ガラス(VIG)窓ユニット用のポンプアウトポートシール及び端部シールの形成時に使用されるフリット材料が提供され、フリット材料は、45～67重量%のパナジウム酸化物、7～25重量%のバリウム酸化物、及び4～17重量%の亜鉛酸化物を含み、360以下のピーク温度が15分以下の時間の間保持されるときに溶融可能であり、これらの条件下で前記4つの段落のいずれかに記載のフリットに接合可能であるように設計される。

【0094】

前の段落の特徴以外に、特定の実施形態において、フリット材料は、0～13重量%のテルル酸化物、0～13重量%のモリブデン酸化物、0～13重量%のタンタル酸化物、及び0～13重量%のニオブ酸化物をさらに含んでもよく、テルル酸化物、モリブデン酸化物、タンタル酸化物、及びニオブ酸化物のうち少なくとも1つは、少なくとも0.25重量%で提供されてもよい。

30

【0095】

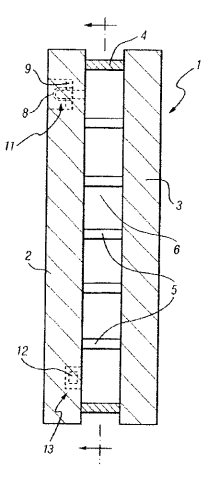
前記2つの段落のいずれかに記載の特徴以外に、特定の実施形態において、フリット材料はCTE充填材をさらに含んでもよく、CTE充填材はその中に導入された結果、フリット材料のCTEを低くする。

【0096】

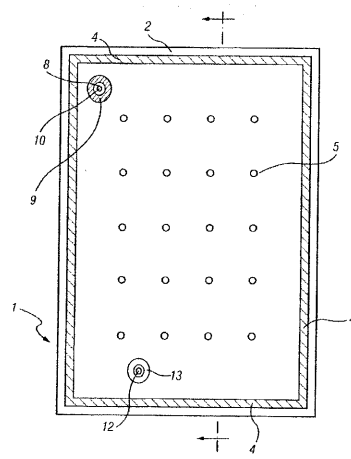
本発明は、現在最も実用的かつ好ましい実施形態であると考えられるものに関して説明してきたが、本発明は、開示された実施形態に限定されるものではなく、添付する請求の範囲の思想と範囲内に含まれる様々な変更及び同等な配列を含むことが理解される。

40

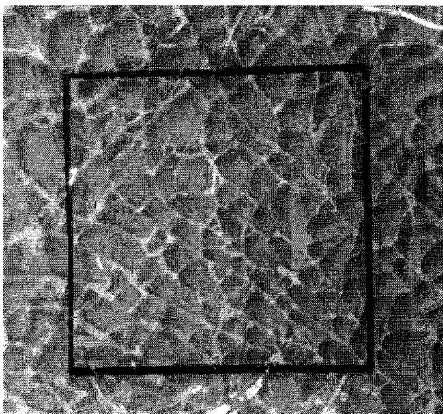
【図1】



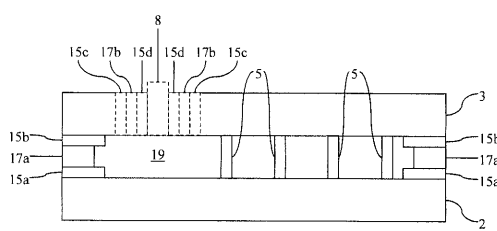
【図2】



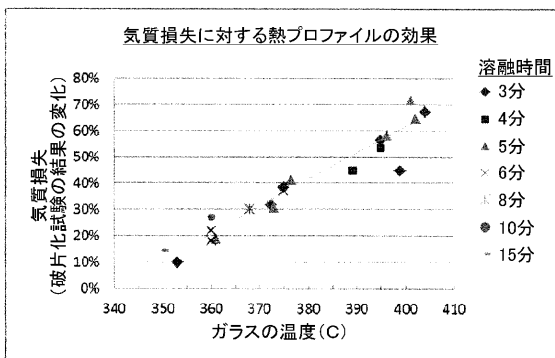
【図3】



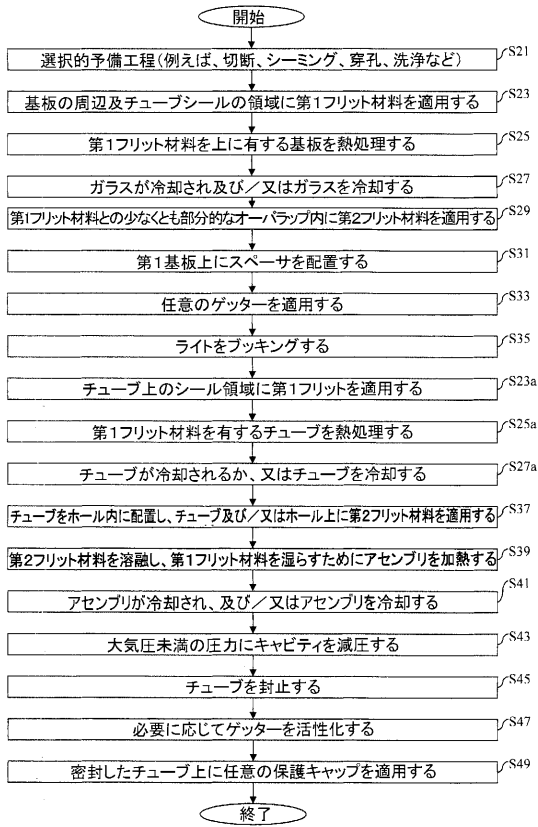
【図5】



【図4】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/014269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C03C3/062	C03C3/066
	C03C8/14	C03C8/22
		C03C3/12
		C03C8/24
		C03C8/02
		C03B27/04
		C03C8/04
		C03C3/14
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 C03B		
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.
X	JP 2002 241143 A (NGK INSULATORS LTD; NGK FRIT CO LTD) 28 August 2002 (2002-08-28)	14-17
Y	abstract; table 1: ex. 1	1-13,21
X	US 2008/300126 A1 (GOEDEKE DIETER [DE] ET AL) 4 December 2008 (2008-12-04)	14,17
Y	[0002], [0003], [0008]; table 1: ex. 1-5	1,21
X	US 2012/213952 A1 (DENNIS TIMOTHY ALAN [US]) 23 August 2012 (2012-08-23)	18-20
Y	Fig. 1; [0002], [0008], [0011], [0042], [0050], [0054]-[0055]; table 9A: ex. 20; table 10A: ex. 31	1-13,21
X	US 2010/180934 A1 (NAITO TAKASHI [JP] ET AL) 22 July 2010 (2010-07-22)	18,20
Y	Fig. 2; [0003], [0015], [0050], table 1: G34, G47	1,21
	----- -/--	
<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
24 March 2015		01/04/2015
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 Deckwerth, Martin

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/014269

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 336 984 B1 (AGGAS STEVEN L [US]) 8 January 2002 (2002-01-08) Fig. 1, 2, 6-12; col. 1, l. 19-33; col. 2, l. 28-44; col. 6, l. 34-col. 7, l. 24, l. 60-col. 8, l. 56 -----	21
X	US 2012/128904 A1 (MASUDA NORIAKI [JP] ET AL) 24 May 2012 (2012-05-24) table 2: ex. 10,11,15; paragraphs [0002], [0009], [0083], [0084], [0088]; figure 2 -----	14,17
X	US 2005/233885 A1 (YOSHIDA MASAHIRO [JP] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) [0109]; table 5: V36, V39 -----	18,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/014269

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2002241143	A	28-08-2002	NONE	
US 2008300126	A1	04-12-2008	CN 101314520 A DE 102007025465 B3 JP 5318466 B2 JP 2008297199 A KR 20080106027 A US 2008300126 A1	03-12-2008 25-09-2008 16-10-2013 11-12-2008 04-12-2008 04-12-2008
US 2012213952	A1	23-08-2012	CN 104066696 A EP 2758349 A1 JP 2014534148 A KR 20140079390 A US 2012213952 A1 WO 2013043340 A1	24-09-2014 30-07-2014 18-12-2014 26-06-2014 23-08-2012 28-03-2013
US 2010180934	A1	22-07-2010	CN 101781090 A JP 5414409 B2 JP 2010184852 A KR 20100084476 A TW 201036929 A US 2010180934 A1 US 2013333748 A1	21-07-2010 12-02-2014 26-08-2010 26-07-2010 16-10-2010 22-07-2010 19-12-2013
US 6336984	B1	08-01-2002	AU 4024301 A DE 10085030 B3 DK 200200378 A JP 4653368 B2 JP 2003510238 A US 6336984 B1 US 6641689 B1 WO 0123700 A1	30-04-2001 09-11-2006 08-05-2002 16-03-2011 18-03-2003 08-01-2002 04-11-2003 05-04-2001
US 2012128904	A1	24-05-2012	CN 102471139 A JP 5476850 B2 JP 2011037682 A US 2012128904 A1 WO 2011019006 A1	23-05-2012 23-04-2014 24-02-2011 24-05-2012 17-02-2011
US 2005233885	A1	20-10-2005	CN 1738776 A CN 101016196 A EP 1595856 A1 JP 4299021 B2 JP 2004250276 A KR 20050105167 A KR 20100049651 A TW 1274746 B US 2005233885 A1 US 2007184963 A1 US 2007191203 A1 WO 2004074198 A1	22-02-2006 15-08-2007 16-11-2005 22-07-2009 09-09-2004 03-11-2005 12-05-2010 01-03-2007 20-10-2005 09-08-2007 16-08-2007 02-09-2004

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 3 C 8/14 (2006.01) C 0 3 C 8/04
 C 0 3 C 8/14

(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, T
 J, 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, R
 O, 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, H
 N, 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

(72) 発明者 ホーガン・ジョン・ピー
 アメリカ合衆国、 4 8 1 6 7 ミシガン州、 ノースビル、 モーガン・サークル 4 6 2
 (72) 発明者 デニス・ティモシー・エイ
 アメリカ合衆国、 4 4 8 1 7 オハイオ州、 ブルームデール、 ブルームデール・ロード 4 2 2 6
 (72) 発明者 ベトルミヒル・ルドルフ・エイチ
 アメリカ合衆国、 4 8 1 0 8 ミシガン州、 アン・アーバー、 イースト・ハイランダー・ウェイ
 3 6 8 0
 (72) 発明者 ケメナー・グレッグ
 アメリカ合衆国、 4 8 3 7 1 ミシガン州、 オックスフォード、 ウォーターズミート・ドライブ
 8 2 5

F ターム (参考) 4G061 AA02 BA01 CB04 CB13 CC03 CD02 CD23 CD25 DA09 DA14
 DA26 DA32 DA43
 4G062 AA09 AA15 BB07 BB12 DA01 DA02 DA03 DA04 DB01 DB02
 DB03 DB04 DC01 DD01 DE03 DE04 DF01 EA01 EB01 EB02
 EB03 EC01 ED01 ED02 ED03 EE01 EF01 EG01 EG02 EG03
 EG04 EG05 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01 FF02
 FF03 FF04 FF05 FF06 FG01 FG02 FG03 FG04 FH01 FH02
 FH03 FH04 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA02 GA03 GA04 GA05
 GA06 GA07 GA08 GB01 GC01 GD01 GD02 GD03 GD04 GE01
 HH01 HH03 HH05 HH07 HH08 HH09 HH10 HH11 HH12 HH13
 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03
 KK05 KK07 KK10 MM01 MM10 NN33 PP01 PP02 PP09 PP12