(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-515695
(P2024-515695A)
(43)公表日　令和6年4月10日(2024.4.10)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
C03C	*8/22*	*(2006.01)*	C03C	8/22	4G059
C03C	*8/16*	*(2006.01)*	C03C	8/16	4G062
C03C	*17/36*	*(2006.01)*	C03C	17/36	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全19頁）

(21)出願番号　特願2023-564467(P2023-564467)
(86)(22)出願日　令和4年4月14日(2022.4.14)
(85)翻訳文提出日　令和5年12月14日(2023.12.14)
(86)国際出願番号　PCT/NL2022/050205
(87)国際公開番号　WO2022/225391
(87)国際公開日　令和4年10月27日(2022.10.27)
(31)優先権主張番号　2105702.1
(32)優先日　令和3年4月21日(2021.4.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　521544562
フェンジ・エイジーティ・ネザーランズ・ベスローテン・フェンノートシャップ
Ｆｅｎｚｉ ＡＧＴ Ｎｅｔｈｅｒｌａｎｄｓ Ｂ．Ｖ．
オランダ６２２２エヌゼット、マーストリヒト、フレガトウェッヒ３８
(74)代理人　100145403
弁理士　山尾 憲人
(74)代理人　100132263
弁理士　江間 晴彦
(74)代理人　100221501
弁理士　式見 真行
(72)発明者　デサント，オリヴィエ ジャン アンドレ
オランダ６２２２エヌゼット、マーストリヒト、
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　エナメルペースト組成物、エナメルコーティング製品、およびその製造方法

(57)【要約】
エナメルペースト組成物は、ガラス基材と、ガラス基材に配置されたエナメル層と、エナメル層に配置された０．５マイクロメートル以下の厚さを有する薄いコーティングとを含んで成る、コーティングされたガラス物品を製造するために提供される。エナメルペースト組成物は、滑らかな表面を提供し、コーティングされたガラス物品の加工中に結晶化しないように配合され、それにより、そこに配置される薄いコーティングの品質が改善される。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
３０～４０重量％のケイ酸ビスマスガラスフリットと、
２０～３０重量％のケイ酸亜鉛ガラスフリットと、
１５～２５重量％の顔料と、
１０～２０重量％の有機キャリア媒体と
を含んで成り、
前記ケイ酸ビスマスガラスフリットが、少なくともシリコン、ビスマス、ホウ素、およびリチウムを含み、鉛およびカドミウムを含まず、
前記ケイ酸亜鉛ガラスフリットは、少なくともシリコン、亜鉛、硫黄、リチウムを含み、鉛、カドミウムおよびビスマスを含まず、
前記エナメルペースト中の前記ガラスフリットおよび前記顔料はそれぞれ１５マイクロメートル未満のＤ９０粒子径分布を有し、
前記エナメルペーストは、せん断速度１００s^{-1}での粘度５～１５０Ｐａ・s^{-1}を有する、エナメルペースト。
【請求項２】
前記ケイ酸ビスマスガラスフリットは以下の組成：
【表１】

成分	モル％
SiO_2	45～55
Bi_2O_3	15～25
B_2O_3	10～20
Li_2O	2～10
Al_2O_3	0～5
ZrO_2	0～5
K_2O	0～1
MgO	0～1
CaO	0～1

を有する、請求項１に記載のエナメルペースト。
【請求項３】
前記ケイ酸亜鉛ガラスフリットは、以下の組成：

【表２】

成分	モル％
SiO_2	45～55
ZnO	20～30
Li_2O	1～10
S	1～10
B_2O_3	0～10
Na_2O	0～10
F	0～10
MnO	0～10
CaO	0～1
Fe_2O_3	0～1
MgO	0～1

を有する、請求項１または２に記載のエナメルペースト。

【請求項４】

前記顔料がＣｕＣｒブラック顔料である、請求項１または２に記載のエナメルペースト。

【請求項５】

ガラス基材と、該ガラス基材に配置されたエナメル層と、該エナメル層に配置された０．５マイクロメートル以下の厚さを有する薄いコーティングとを含んで成る、コーティングされたガラス物品の製造用の請求項１または２に記載のエナメルペーストの使用。

【請求項６】

請求項１～４のいずれか１項に記載のエナメルペーストをガラス基材の一部に配置することと、

前記エナメルペーストを温度Ｔ１で焼成しエナメル層を形成することと、

前記エナメル層の少なくとも一部の上に薄いコーティングを配置することと、

前記エナメル層と前記エナメル層に前記薄いコーティングをＴ１よりも高い温度Ｔ２でガラス基材を焼成して曲げて、コーティングされたガラス物品を形成すること、を含んで成り、

前記薄いコーティングは、０．５マイクロメートル未満の厚みを有し、

前記エナメルペーストは、焼成温度がＴ１より低く、結晶化温度がＴ２より高くなるように配合されている、コーティングされたガラス物品を製造する方法。

【請求項７】

前記エナメル層が、１マイクロメートル以下の粗さＲａおよび／または５マイクロメートル以下の粗さＲｚを有する、請求項６に記載の方法。

【請求項８】

前記エナメル層が、５以下のＬ値を有する、請求項６または７に記載の方法。

【請求項９】

前記薄いコーティングは、焼成前のエナメル層の少なくとも一部の上に配置されることに加えて、前記ガラス基材の少なくとも一部の上に配置される、請求項６～８のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１０】

前記薄いコーティングが導電性であり、少なくとも１つの電気コネクタが、焼成前のエナメル層上の前記薄いコーティングに配置される、請求項６～９のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】
前記薄いコーティングが複数のサブ層を含む、請求項６～１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
前記薄いコーティングは真空蒸着プロセスにより配置される、請求項６～１１のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１３】
前記薄いコーティングの厚さは０．４、０．３、０．２、または０．１マイクロメートル以下である、請求項６～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１４】
請求項６～１３のいずれか１項に記載の方法に従って製造されたコーティングされたガラス物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
分野
本明細書は、エナメルペースト組成物、エナメルコーティング製品、およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
背景
自動車ガラス業界では、フロントガラス、バックライト、サイドライト、その他のガラス部品を、部品の周囲領域に広がる遮蔽エナメルの黒い帯で装飾するのが一般的である。主な機能は、ガラス部品を所定の位置に保持する接着剤を、接着剤を分解する紫外線から保護することである。二次的な機能は、電気回路、ワイヤ、およびコネクタを覆い、ガラス部品に取り付けられた、またはガラス部品に埋め込まれた電気または電子部品の機能を確保し、きれいな美的外観を確保することである。
【０００３】
エナメルは、典型的には有機キャリア媒体中にガラスフリットと顔料とを含んで成る。エナメルは、スクリーン印刷またはインクジェットプロセスでペーストまたはインクとして平らなガラス基材に塗布され、その後高温で焼成される。この間にペーストまたはインクの有機キャリア媒体が燃え尽き、エナメルが融合して、基板との結合を確立する。焼成プロセスにより基板も柔らかくなり、焼成プロセス中の曲げプロセスによって最終形状に形成することができる。エナメル層を形成するために２段階の焼成プロセスを使用することも知られており、そのプロセスは：（ｉ）エナメルペーストの有機キャリア媒体成分を除去し、乾燥した予備焼成層を形成するための、エナメルペースト中のガラスフリットの融解（ｍｅｌｔｉｎｇ）温度よりも低い温度での第１の「焼成前」加熱ステップと、（ｉｉ）エナメルを溶融するための、エナメルペースト中のガラスフリットの融点を超える温度での第２の「焼成」加熱ステップとを含んで成る。第２の焼成ステップ中に、基材は曲げプロセスによって最終形状に形成され得る。
【０００４】
遮蔽エナメルに加えて、電気部品も同様の方法でガラス部品上に印刷できる。この場合、エナメル配合物は、典型的には、金属性の導電性粉末（例えば、銀粉末）、ガラスフリット、および有機キャリア媒体を含むことになる。このような導電性エナメルペーストは、遮蔽エナメルペーストに加えて塗布し、同じプロセスで焼成して、電気部品（例えば、アンテナおよび／または加熱素子）ならびに遮蔽エナメルの両方を含むガラス部品を形成することができ、電気部品への電気接続(バスバーなど)を隠すように配置される遮蔽エナメルを形成することができる。
【０００５】
より最近では、例えば蒸着プロセスを使用して、機能性薄膜もガラス部品に適用されて

います。そのような機能性薄膜は、ナノメートルスケールの厚さを有し、例えば、加熱要素（より従来のスクリーンまたはインクジェット印刷された導電性銀エナメルヒーターラインを置き換える）および／またはＩＲ反射要素として機能することができる。

【０００６】

米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号（米国特許第１０４５５６４５Ｂ２号として認可）は、ガラスパネルを加熱するための薄いスパッタリングされた導電層のシステムを備える自動車ガラスパネルを製造する方法の例を記載している。米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号に記載されているガラスパネル構成は図１に示されており、中間層シート６によって結合された２枚のガラスシート２、４を備える。使用時、ガラスシート２はガラスパネルの外側のガラスシートを形成し、一方でガラスシート４は内側のガラスシートを形成する。自動車のガラスパネルのガラスシートの側面には、通常、外側から内側に向かって番号が付けられている。したがって、外側ガラスシート２の外面（または外側；outer side）８は従来通り面(side)１と呼ばれ、外側ガラスシート２の内面（または内側；interior side）１０は従来通り面２と呼ばれ、外側ガラスシート２に面する内側ガラスシート４の面１２は、内側ガラスシート４の内面１４は従来通り面３と呼ばれる一方、内側ガラスシート４の内面１４は従来通り面４と呼ばれる。図１に示される米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号の構成では、エナメル層１６が外側ガラスシートの面２に形成される。薄いコーティング（または薄膜コーティング；thin coating）１８が、エナメル層１６の上、および外側ガラスシートの面２のコーティングされていない部分の上に形成される。米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号では、薄いコーティングは、カソードスパッタリングによって形成され、金属層および誘電体層のアセンブリを含む加熱導電層の系であり、アセンブリの厚さは０．１マイクロメートル以下であってもよい。次に、電気バスバー２０が、エナメル層１６上の薄いコーティング１８に形成される。前述したように、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号は、有機キャリア媒体を除去するための第１の予備焼成ステップと、より高い温度でのガラスフリットを溶融および融着させ、焼成プロセスの第２の焼成ステップ中に曲げを実行して成形ガラス物品を形成する第２の焼成ステップとを含む２ステップの焼成プロセスでシステムを焼成できることを開示している。

【０００７】

米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号は、図１に示され、上で説明された構成に関する問題を開示している。すなわち、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号は、バスバーに供給された電力が導電層に完全には伝達されず、その結果電力損失が発生し、ガラスパネルの加熱性能に悪影響を与えることを特定している。米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号は、この問題が少なくとも部分的には、上にある導電性コーティングおよびエナメル層上の導電性コーティングへのバスバーの接続に悪影響を与えるエナメル層の表面粗さによって引き起こされることを特定している。このように、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号には、エナメル層の表面粗さＲａは０．５マイクロメートル以下、好ましくは０．１マイクロメートル以下であるべきであると記載されている。エナメル層の粗さを低減するためのいくつかの方法が記載されており、その中には：（ｉ）ガラスフリットおよび顔料を含むエナメル組成物の使用；顔料および場合によってはガラスフリットの平均粒径が５マイクロメートル以下であり、（ｉｉ）表面粗さの低い塗膜表面を有する印刷用スクリーンを用いるエナメルペーストのスクリーン印刷、（ｉｉｉ）平滑効果を与えるために塗布されるエナメルペースト層の表面張力と粘度を変化させること、ならびに（ｉｖ）スクリーン印刷を使用するのではなく、エナメルのインクジェット印刷を含む。

【０００８】

米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号には、エナメルペーストの組成が用途に特有のものではないことが記載されている。スクリーン印刷によって製造されたエナメル層については、平均粗さＲａが０．６９マイクロメートルであったことが開示されている（すなわち、粗すぎ、０．５マイクロメートルの閾値を超えている）。インクジェット技

術によって塗布された層の場合、得られる粗さは実質的に減少し、ジョンソン－マッセイ社によって製造されたエナメル組成物（ＪＭ１Ｌ６０２７）を使用すると、０．１４マイクロメートル程度の平均粗さが得られた。

【０００９】

本発明は、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号に記載されているような方法で使用するために特に調整され改良されたエナメルペースト組成物を対象とする。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】米国特許出願公開第２０１７－０１３５１６０号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【００１１】

概要

背景セクションで説明したように、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号は、エナメルペーストの組成が、ガラスフリットと顔料の粒子サイズの特性と、有機キャリア媒体によって提供されるエナメルペーストの粘度を超えて、薄い機能性コーティングでの使用に特化したものではないことを示している。米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号には、ジョンソン－マッセイ社から市販されているエナメル組成物の使用以外に、エナメルに使用されるガラスフリットの種類についての情報は何も記載されていない。さらに、ガラスフリットの化学組成がエナメルの表面粗さに何らかの影響を与え、その後それに配置される薄い機能性コーティングに影響を与えるという兆候はない。むしろ、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号は、エナメル組成物中に小さな粒子サイズの顔料を使用することによってより滑らかなエナメル表面が達成できることを示し、エナメルを配置させるために使用される印刷プロセスの修正も示唆している。

【００１２】

本発明者らは、米国特許第２０１７０１３５１６０号に記載されている用途のために改良されたエナメルペースト配合物を開発した。具体的には、改良されたエナメルペースト配合物は、以下の特徴を有する組成物を含む；

（ｉ）それに薄いコーティングを塗布するために低温で滑らかなエナメル層を提供するために、ガラスフリットが低い焼成温度で軟化して流動することができるような、低い焼成（融解）温度を有するガラスフリット組成物；

（ｉｉ）コーティングされたガラス物品の加熱および曲げ中にガラスエナメルが結晶化し、それに配置された薄い機能性コーティングを損傷しないように、高い結晶化温度を有するガラスフリット組成物；

（ｉｉｉ）（ｉ）および（ｉｉ）の特性を満たしながら、コーティングされたガラス物品の加熱および曲げ後に良好な銀隠蔽特性およびＵＶ遮断特性も有するガラスフリット組成物。

【００１３】

すなわち、エナメルペーストのガラスフリット成分の化学組成は、それに配置される薄いコーティングおよび得られるコーティングされたガラス物品の品質に影響を与える。特に、ガラスフリットは、薄い機能性コーティングの堆積中およびコーティングされたガラス物品の処理（すなわち、コーティングされたガラス物品の加熱することおよび曲げること）中の両方で、低い焼成温度および高い結晶化温度を有するように調整して、低粗度の表面エナメル層を生成し、薄い機能性コーティングの損傷を回避しれなければならない。エナメルは、優れた銀隠蔽特性とＵＶ遮断特性も備えていなければならず、これらの特性は、ガラスフリットの種類および焼成温度、ならびに顔料によって影響を受ける。

【００１４】

したがって、本明細書は、それに薄い機能性コーティングを塗布するために調整されたエナメルペースト組成物を提供する。エナメルペーストは、以下を含んで成る：

３０～４０重量％のケイ酸ビスマスガラスフリット；
２０～３０重量％のケイ酸亜鉛ガラスフリット；
１５～２５重量％の顔料；ならびに
１０～２０重量％の有機キャリア媒体、
ここで、ケイ酸ビスマスガラスフリットは、少なくともシリコン、ビスマス、ホウ素、およびリチウムを含み、鉛およびカドミウムを含まず、
ケイ酸亜鉛ガラスフリットは、少なくともケイ素、亜鉛、硫黄、およびリチウムを含み、鉛、カドミウム、およびビスマスを含まず、
エナメルペースト中のガラスフリットおよび顔料はそれぞれ、１５マイクロメートル未満のＤ９０粒子径分布を有し、
エナメルペーストは、１００s^{-1}のせん断速度で５～１５０Ｐａ・s^{-1}の粘度を有する。

【００１５】
ケイ酸亜鉛フリットは、エナメルに銀隠蔽特性をもたらす。ケイ酸ビスマスフリットにより、エナメルを低温で加工することができ、低い焼成温度で滑らかな表面を発現させる。前記フリットは結晶化温度も高い。このように、２つのフリットを組み合わせると、低い焼成温度での滑らかな表面、広い温度範囲にわたる銀隠蔽特性、および高い結晶化温度を提供する。

【００１６】
任意選択で、ケイ酸ビスマスガラスフリットは、以下の組成（酸化物成分として表される）を有する。

【００１７】
【表１】

成分	Ｍｏｌ％
SiO_2	４５～５５
Bi_2O_3	１５～２５
B_2O_3	１０～２０
Li_2O	２～１０
Al_2O_3	０～５
ZrO_2	０～５
K_2O	０～１
ＭｇＯ	０～１
ＣａＯ	０～１

【００１８】
任意選択で、ケイ酸亜鉛ガラスフリットは以下の組成を有する。

【００１９】

【表２】

成分	モル％
SiO_2	４５～５５
ＺｎＯ	２０～３０
Li_2O	１～１０
Ｓ	１～１０
B_2O_3	０～１０
Na_2O	０～１０
Ｆ	０～１０
ＭｎＯ	０～１０
ＣａＯ	０～１
Fe_2O_3	０～１
ＭｇＯ	０～１

【００２０】
顔料は、任意選択でＣｕＣｒ黒色顔料である。
【００２１】
本明細書はまた、ガラス基材と、ガラス基材上に配置されたエナメル層と、エナメル層上に配置される０．５、０．４、０．３、０．２または０．１マイクロメートル以下の厚さを有する薄いコーティングとを含むコーティングされたガラス物品を製造するためのエナメルペーストの使用を提供する。
【００２２】
エナメルペーストは、コーティングされたガラス物品の製造方法に合わせて調整され、米国特許第２０１７０１３５１６０号に記載されているタイプのコーティングされたガラス物品を含むがこれに限定されない。
【００２３】
この方法は、
ガラス基材の一部にエナメルペーストを配置すること、
エナメルペーストを温度Ｔ１で焼成してエナメル層を形成すること、
エナメル層の少なくとも一部の上に薄いコーティングを配置させること、ここで、その薄いコーティングの厚さは０．５、０．４、０．３、０．２または０．１マイクロメートル以下の厚さを有し、
エナメル層およびその上の薄いコーティングを有するガラス基材をＴ１よりも高い温度Ｔ２で焼成および曲げて、コーティングされたガラス物品を形成することと
を含んで成り、
ここで、エナメルペーストは、焼成温度がＴ１より低く、結晶化温度がＴ２より高くなるように配合される。
【００２４】
先述のペースト組成物をこの方法に使用することができる。しかしながら、異なる用途では、焼成温度T_1と曲げ温度T_2が異なる可能性があることも想定される。この場合、エナメルペーストの配合を変更して、エナメルに配置設された薄いコーティングが加工中に損傷しないように、焼成温度がT_1より低く、結晶化温度がT_2より高くなるようにすることができ、同時に、T_2での処理後の最終用途に必要な色特性および／または銀隠蔽特性も達成することができる。したがって、本明細書の方法は、特別に定義されたT_1およびT_2を有する最終用途に合わせて調整された特定のエナメルペースト組成物に限定されない。すなわち、エナメルペースト配合の当業者は、本明細書の教示を利用して、異な

るＴ１およびＴ２値を有し、たとえば、サグ曲げ、プレス曲げ、およびそれらの変形を含む、さまざまな曲げプロセスを利用する薄いコーティング用途に適するように、本明細書に記載のペーストの組成を修正することができるであろう。

【００２５】

有利には、エナメル層は、１、０．７、０．５、または０．３マイクロメートル以下の粗さＲａ、および／または５、４、３、２、または１マイクロメートル以下の粗さＲｚを有する。さらに、遮蔽用途の場合、エナメル層は、５、４．５、４、または３．５以下のＬ値を有利に有する。

【００２６】

薄いコーティングは、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号に記載されている用途の場合と同様に、カソードスパッタリングプロセスのような真空蒸着プロセスを介して配置され得る。薄いコーティングは、エナメル層の少なくとも一部の上に配置されることに加えて、ガラス基材の少なくとも一部の上に配置されてもよい。さらに、米国特許第２０１７０１３５１６０号にも記載されているように、薄いコーティングは導電性であり、任意選択で複数のサブ層（例えば、２つまたは３つの銀サブ層）を含むことができ、少なくとも１つの電気コネクタをエナメル層上の薄いコーティングに配置させることができる。

【００２７】

本発明のエナメルペーストは、米国特許第２０１７０１３５１６０号に記載されているような用途向けに開発されているが、本明細書に係るエナメルペーストは、電気、光学、熱機能性コーティングを含むガラス基材の他の機能性薄いコーティングにも有用であることが想定される。

【図面の簡単な説明】

【００２８】

図面の簡単な説明

本発明をよりよく理解し、それがどのように実施されるかを示すために、添付の図面を参照して、本発明の特定の実施形態を単なる例として説明する。

【図１】図１は、米国特許第２０１７０１３５１６０号に記載されているタイプの自動車用ガラスパネルの構成を示す。

【図２】図２は、図１に示す自動車用ガラスパネル構成で使用するコーティングされたガラスシートを提供する際に含まれるステップのフロー図を示す。

【図３（ａ）】図３（ａ）は、エナメルペースト組成物の焼成（融解）温度が焼成温度T_1よりも低くかつエナメルペースト組成物の結晶化温度が曲げ温度T_2より高くなければ、図２の方法に従うと、加工中に薄膜の損傷が生じることを示すフロー図を示す。

【図３（ｂ）】図３（ｂ）は、エナメルペースト組成物の焼成（融解）温度が焼成温度T_1よりも低くかつエナメルペースト組成物の結晶化温度が曲げ温度T_2より高くなければ、図２の方法に従うと、加工中に薄膜の損傷が生じることを示すフロー図を示す。

【図４】図４は、本明細書に係るエナメルペースト組成物を使用して形成されたエナメル層の発色特性を、そのＬ値対焼成温度に関して示しており、エナメルは、結晶化を伴わないコーティングガラスの製造方法の最終焼成（曲げ）温度T_2時に低いＬ値を有するように配合されている。

【図５】図５は、本明細書に係るエナメルペースト組成物を使用して形成されたエナメル層の銀隠蔽特性を、そのｄＥ値対焼成温度に関して示しており、エナメルは、結晶化を伴わないコーティングガラスの製造方法の最終焼成（曲げ）温度T_2時に低いｄＥ値（良好な銀隠蔽）を有するように配合されている。

【発明を実施するための形態】

【００２９】

詳細な説明

背景セクションで説明したように、米国特許出願公開第２０１７０１３５１６０号に記載されているガラスパネル構成は図１に示されており、中間層シート６によって結合され

た２枚のガラスシート２、４を備える。外側ガラスシート２の外面８は従来通り面１と呼ばれ、外側ガラスシート２の内側１０は従来通り面２と呼ばれ、外側ガラスシート２に面する内側ガラスシート４の面１２は従来通り面１と呼ばれる。一方、内側ガラスシート４の内面１４は、従来のように面４と呼ばれる。エナメル層１６は、外側ガラスシートの面２に形成される。薄いコーティング１８が、エナメル層１６上および外側ガラスシートの面２のエナメル化されていない部分上に形成される。電気バスバー２０は、エナメル層１６上の薄いコーティング１８に形成される。ガラスシート２、４は焼成され、成形され、次いで中間層シート６と積層されてガラスパネルを形成する。

【００３０】

図１に示される構成は、２枚のガラスシート２，４を含む積層されたガラスパネル（合わせガラスパネル）の面２に配置されたエナメル層１６および薄いコーティング１８を有するが、本発明はこの構成に限定されないことに留意されたい。例えば、エナメル層および薄いコーティングは、そのような合わせガラスパネルの異なる面に適用することができ、または単一のガラスシートを含むガラスパネルに適用してもよい。

【００３１】

図２は、図１に示される自動車用ガラスパネル構成の外側被覆ガラスシート２を提供する際に含まれるステップのフロー図を示す。この方法は、外側ガラスシートの面２にエナメルペーストを配置することと、温度T_1℃で焼成することと、エナメル上と外側ガラスシートのエナメルが施されていない部分上に薄い層のコーティングを塗布することと、外側ガラスシートのエナメルが施された部分上の薄層コーティングに銀のバスバーを塗布することと、コーティングされたガラスシートを温度T_2℃で曲げることとを含んで成る。

【００３２】

図３（ａ）および３（ｂ）は、エナメルペースト組成物の焼成（融解）温度が焼成温度T_1よりも低くなく、かつエナメルペースト組成物の結晶化温度は、曲げ温度T_2よりも高い限り、図２の方法に従うと、加工中に薄いコーティングの損傷が生じることを示すフロー図を示す。

【００３３】

図３（ａ）は、エナメルペーストがガラスフリットの焼成／融解温度よりも低い温度T_1で最初に焼成された場合を示しており、これは、ガラスフリットを溶かして融合させるのではなく、単に有機キャリア媒体を除去するように設計された標準的な焼成前ステップの場合に当てはまり、その場合、粗い表面が生じ、例えば、蒸着技術を使用してそのような表面に蒸着すると、コーティングされた薄膜が損傷する可能性がある。

【００３４】

図３（ｂ）は、たとえエナメルペーストがガラスフリットの焼成／融解温度より高い温度T_1で最初に焼成されても、薄いコーティングを堆積するための滑らかな表面を提供することを示しており、曲げ温度T_2がガラスエナメルの結晶化温度を超えると、コーティングされたガラスシートを曲げる際に薄いコーティングが損傷する可能性がある。

【００３５】

したがって、図３（ａ）および図３（ｂ）は、エナメル組成物中のガラスフリットが、Ｔ１での焼成後に低い表面粗さを生成するために、T_1よりも低い焼成／熔融（または溶融；fusing）／融解（melting）温度と、T_2より高い結晶化温度の両方を有していなければならないことを示している。これは、薄いコーティングが損傷を受けない形態で配置され、T_2での加工（曲げ）中に損傷を受けない形態で残ることを保証するためである。

【００３６】

上記に加えて、得られるエナメルは、用途に必要な機能特性を満たさなければならない。例えば、図１の自動車用ガラス パネルの用途では、エナメルは、以下の目的で良好な光学特性および良好な銀隠蔽特性を備えていなければならない。（ｉ）接着剤（glue）／接着剤（adhesive）をＵＶ分解から保護すること、ならびに（ｉｉ）エナメルの後ろに配置された銀のバスバーをマスキングすること。これらの特性は、ガラスフリットの化

学組成に依存し、エナメルコーティングされたガラスシートを加工するために使用される最終焼成／曲げ温度T_2にも依存する。したがって、この用途では、エナメルペースト組成物は、T_1より低い焼成／熔融／融解温度、T_2より高い結晶化温度を含む複数の要件を満たすように調整する必要があり、さらにエナメルペースト組成物に必要な、T_2での処理後の最終用途のための光学特性および銀隠蔽特性も満たさなければならない。エナメルはまた、薄いコーティングおよびエナメル上に薄いコーティングを製造する蒸着法に対して、化学的および構造的に耐性がなければならない。さらに、自動車用途では、エナメルが耐酸性（０．１Ｎ　H_2SO_4、８０℃で４時間）であり、コーティングされたガラスシートが最小限の機械的強度仕様を満たす必要がある。

【００３７】

本明細書は、例えば、自己加熱またはＩＲ反射コーティングのような薄い機能性コーティングと組み合わせて使用するのに適したエナメルに対する前述の要件をすべて満たすエナメルペースト組成物を提供する。

【００３８】

エナメルペーストは、（１）ケイ酸ビスマスガラスフリット、（２）ケイ酸亜鉛ガラスフリット、（３）顔料、および（４）有機キャリアを含んで成る。等価酸化物に関する２つのフリット組成物の例の詳細を以下に提供する。

【００３９】

ケイ酸ビスマスフリット:

【表３】

成分	モル%	質量%
SiO_2	51.18	21.70
Bi_2O_3	19.46	63.97
B_2O_3	16.12	7.92
Li_2O	6.21	1.31
Al_2O_3	3.00	2.16
ZrO_2	2.55	2.20
K_2O	0.76	0.51
MgO	0.37	0.10
CaO	0.35	0.14

【００４０】

ケイ酸亜鉛フリット:

【表４】

成分	モル%	質量%
SiO_2	49.09	47.11
ZnO	24.35	31.64
Li_2O	7.82	3.73
B_2O_3	6.91	7.68
Na_2O	4.82	4.77
F	2.34	0.71
MnO	2.13	2.41
S	1.71	0.87
CaO	0.59	0.53
Fe_2O_3	0.20	0.51
MgO	0.04	0.03

【００４１】
顔料は、例えば、ＣｕＣｒ黒色顔料のような自動車用背面顔料（back pigment）であってもよい。
【００４２】
フリットおよび顔料は、Ｄ９０＜１５マイクロメートルの所望の粒度分布に粉砕され、有機キャリア配合物と混合されて、せん断速度１００ｓ$^{-1}$で５～１５０Ｐａ・ｓ$^{-1}$の粘度を有するペーストが作製される。
【００４３】
ペースト配合の例を以下の表：
【表５】

中間体	明細書	比(重量%)
フリット1	Pb/Cd/Biフリー Zn/S/Li フリット	25.6
フリット2	Pb/CdフリーLi/Bi/Si フリット	38.4
顔料	黒顔料	21.4
有機媒体	溶剤/シンナー/チキソトロピー剤	14.6

に示す。
【００４４】
このペースト配合の新規性は、自己加熱式自動車合わせガラスパネルの製造プロセスに適合するようにエナメルにもたらされる特性の微妙な組み合わせにある。自己加熱式フロントガラスは、本稿執筆時点で過去５年間に市場に投入された比較的新しい製品であり、本明細書により、そのような自己加熱式フロントガラスの性能向上が可能になる。以前に示したように、エナメルペースト配合物の主な特徴には以下が含まれる：（ｉ）低い焼成温度、（ｉｉ）焼成後の滑らかな表面、（ｉｉｉ）良好な銀隠蔽特性、ならびに（ｉｖ）高い結晶化温度。ケイ酸亜鉛フリットは、エナメルに銀隠蔽特性をもたらす。ケイ酸ビスマスフリットにより、エナメルを低温で加工することができ、低い焼成温度で滑らかな表

面が形成される。どちらのフリットも高い結晶化温度を有している。したがって、２つのフリットの組み合わせは、低い焼成温度の滑らかな表面、広範囲の温度にわたる銀隠蔽特性、およびコーティングされたガラスシートの曲げ中の結晶化を避けるための高い結晶化温度を提供する。この機能の組み合わせにより、ナノメートルスケールの銀コーティングをエナメル上に塗布し、その後コーティングを損傷することなく曲げ加工を施すことが可能になる。

【００４５】

上記に加えて、エナメルペースト組成物は、Ｔ２での焼成後に、良好な光学特性および銀隠蔽特性を有するエナメル層を提供する。図４は、エナメルペースト組成物を使用して形成されたエナメル層のＬ値対焼成温度の発色特性を示す。エナメルは、結晶化を行わないコーティングガラスの製造方法の最終焼成（曲げ）温度T_2で低いＬ値を有するように配合されている。図５は、エナメルペースト組成物を使用して形成されたエナメル層の銀隠蔽特性を、そのｄＥ値対焼成温度に関して示している。エナメルは、結晶化を伴わないコーティングガラスの製造方法の最終焼成（曲げ）温度T_2で低いｄＥ値（良好な銀隠蔽）を有するように配合されている。

【００４６】

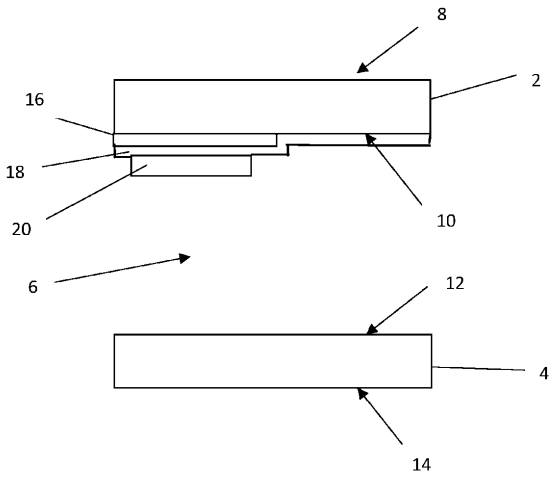
したがって、得られたペーストを使用して、改良された自動車合わせガラスパネルを構築することができる。エナメルペーストは、滑らかなエナメル表面を得るために、ガラス基材、通常はソーダ石灰ガラス上に配置され、所定の温度で乾燥され、焼成される。続いて、薄い多層銀コーティングがガラスシートおよびエナメルの上に配置され、抵抗加熱要素またはＩＲ反射バリアが形成され、その後、バスバーが薄いコーティングと接触するエナメルの上に配置される。次に、コーティングされたガラスシートを加熱して曲げて、成形されたフロントガラス部品を形成する。

【００４７】

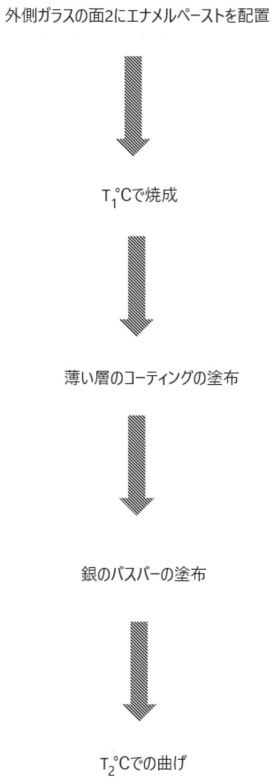
上述の特定のペースト組成物は、特定のT_1温度およびT_2温度を有する特定のフロントガラス製造プロセスに合わせて調整されている。しかしながら、異なる用途では、焼成温度T_1と曲げ温度T_2が異なる可能性があることも想定される。この場合、エナメルペーストの配合を変更して、エナメル上に配置された薄いコーティングが加工中に損傷せず、同時に、T_2での処理後に最終用途に必要な色特性も達成するように、焼成温度がT_1より低く、結晶化温度がT_2より高くなるようにすることができる。したがって、本明細書の方法は、特別に定義されたT_1およびT_2を有する最終用途に合わせて調整された特定のエナメルペースト組成物に限定されない。すなわち、エナメルペースト配合の当業者は、本明細書の教示を利用して、異なるT_1およびT_2値を有する薄いコーティング用途に適するように本明細書に記載のペーストの組成を変更することができるであろう。変形されたペーストの主な重要な特徴は、エナメルペーストの配合がT_1より低い焼成温度とT_2より高い結晶化温度を有し、エナメルに配置された薄いコーティングが加工中に損傷せず、また、T_2での処理後に最終用途に必要な望ましい光学特性を達成するようにする。本明細書で説明される例の変形は、そのような最終用途向けの機能変更を達成することができる。したがって、変形例は、概要セクションで定義されたフリット組成の範囲内に収まる可能性があるが、異なるフリットタイプの組み合わせも、本明細書に記載される方法の機能要件を満たす可能性があることも想定される。したがって、本発明は、特定の例を参照して特に図示および説明されてきたが、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲から逸脱することなく、形態および詳細における様々な変更を行うことができることが当業者には理解されるであろう。

【図面】

【図１】



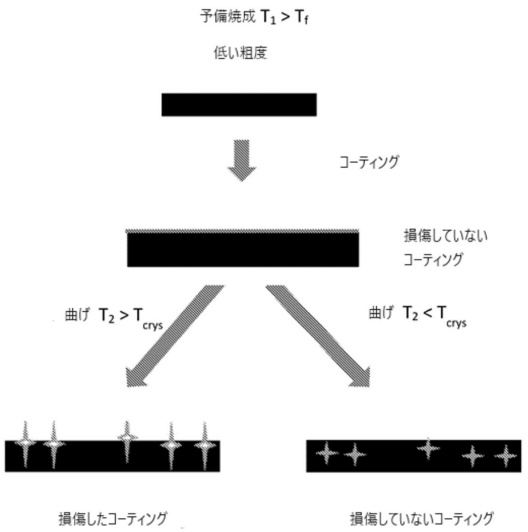
【図２】



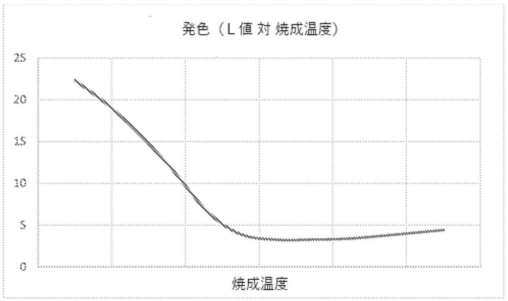
【図３（ａ）】



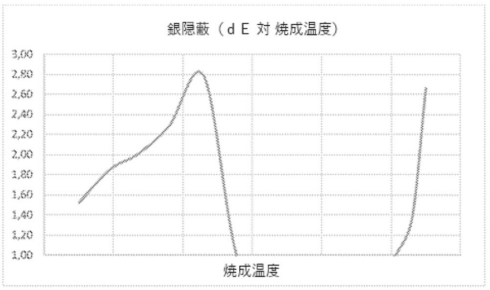
【図３（ｂ）】



【図４】


発色（L値 対 焼成温度）
25
20
15
10
5
0
焼成温度

【図５】


銀隠蔽（ｄＥ 対 焼成温度）
3,00
2,80
2,60
2,40
2,20
2,00
1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
焼成温度

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NL2022/050205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C8/14 C03C17/04 C03C17/36 B32B17/00 H05B3/84
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 B32B H05B

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	WO 2005/073140 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; BENTEM GEERT KLASS [NL] ET AL.) 11 August 2005 (2005-08-11) tables example 4 page 1, line 29 - line 33 page 5, line 6 - line 7 page 3, line 6	1-4
X	EP 1 298 099 A1 (OKUNO CHEM IND CO [JP]) 2 April 2003 (2003-04-02) examples paragraphs [0062], [0066], [0071] - [0077]	1-14
A	EP 0 505 892 A1 (DEGUSSA [DE]) 30 September 1992 (1992-09-30) the whole document	1-14

-/--

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C. [x] 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
22 June 2022	01/07/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Omegna, Anna

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NL2022/050205

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2017/135160 A1 (MASSCHELEIN PETER [BE] ET AL) 11 May 2017 (2017-05-11) cited in the application the whole document -----	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/NL2022/050205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005073140 A1	11-08-2005	NONE	
EP 1298099 A1	02-04-2003	CN 1454188 A	05-11-2003
		EP 1298099 A1	02-04-2003
		HK 1058663 A1	28-05-2004
		JP 4556004 B2	06-10-2010
		JP 2002020140 A	23-01-2002
		KR 20030017574 A	03-03-2003
		US 2003119647 A1	26-06-2003
		WO 0200563 A1	03-01-2002
EP 0505892 A1	30-09-1992	AU 648880 B2	05-05-1994
		BR 9201007 A	24-11-1992
		CA 2063858 A1	26-09-1992
		DE 69216883 T2	22-05-1997
		EP 0505892 A1	30-09-1992
		ES 2097230 T3	01-04-1997
		FR 2674519 A1	02-10-1992
		JP 3228994 B2	12-11-2001
		JP H0585770 A	06-04-1993
		KR 920017963 A	21-10-1992
		ZA 922147 B	25-11-1992
US 2017135160 A1	11-05-2017	CN 106489296 A	08-03-2017
		EA 201692410 A1	31-05-2017
		EP 2955976 A1	16-12-2015
		EP 3155872 A1	19-04-2017
		JP 6830357 B2	17-02-2021
		JP 2017525643 A	07-09-2017
		US 2017135160 A1	11-05-2017
		WO 2015189039 A1	17-12-2015

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

リヒト、フレガトウェッヒ３８、ジョンソン・マッセイ内

(72)発明者　ローンチェンス，ジャン リュック

オランダ６２２２エヌゼット、マーストリヒト、フレガトウェッヒ３８、ジョンソン・マッセイ内

(72)発明者　トリーペルス，マルティン パウル エルネスト

オランダ６２２２エヌゼット、マーストリヒト、フレガトウェッヒ３８、ジョンソン・マッセイ内

(72)発明者　ヴァッラ，マクセンス

オランダ６２２２エヌゼット、マーストリヒト、フレガトウェッヒ３８、ジョンソン・マッセイ内

Ｆターム（参考）　4G059　AA01 AA08 AC08 AC11 CA01 CB09 DA01 DB02 GA01 GA02
GA04 GA14
4G062　AA09 BB01 BB05 CC10 DA05 DA06 DB01 DB02 DB03 DC01
DC02 DC03 DC04 DD01 DE04 DF01 EA03 EB01 EB02 EB03 EC01
EC02 ED01 ED02 EE01 EE02 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01 FC01
FC02 FC03 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA04
GB03 GC01 GD01 GE01 GE02 GE03 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH10 HH11 HH12 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM07 NN29 NN40