

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6600305号  
(P6600305)

(45) 発行日 令和1年10月30日 (2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日 (2019. 10. 11)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C03C</b> 27/12 (2006.01)	C O 3 C 27/12 N
<b>B32B</b> 7/023 (2019.01)	B 3 2 B 7/023
<b>C09K</b> 11/06 (2006.01)	C O 9 K 11/06
<b>C09K</b> 9/02 (2006.01)	C O 9 K 9/02 B
<b>B60J</b> 1/00 (2006.01)	B 6 0 J 1/00 H

請求項の数 16 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-525594 (P2016-525594)	(73) 特許権者	000002174
(86) (22) 出願日	平成26年10月15日 (2014. 10. 15)		積水化学工業株式会社
(65) 公表番号	特表2017-503737 (P2017-503737A)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(43) 公表日	平成29年2月2日 (2017. 2. 2)	(74) 代理人	110001232
(86) 国際出願番号	PCT/FR2014/052626		特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
(87) 国際公開番号	W02015/059386	(72) 発明者	フレデリク クラボ
(87) 国際公開日	平成27年4月30日 (2015. 4. 30)		フランス国, エフ-75013 パリ, リ
審査請求日	平成29年10月6日 (2017. 10. 6)		ュ パスカル 67 (パティマン セ)
(31) 優先権主張番号	1360289	(72) 発明者	ミヒヤエル ラプロット
(32) 優先日	平成25年10月22日 (2013. 10. 22)		ドイツ連邦共和国, 52072 アーヘン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(72) 発明者	マルク ルメール
			フランス国, エフ-69100 ビルール
			バンヌ, リュ ミッシェル デュブーブル
			32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレーシステムのためのガラスパネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性若しくは接着性中間層によって又はそのような中間層が組み込まれた多層シートによって一緒に結合された、無機ガラス又は硬質プラスチックの少なくとも2枚の透明シートの集成体を含む情報表示のためのグレージングであり、当該表示を可能とするため少なくとも1種の発光物質が当該グレージング中に組み込まれている情報表示のためのグレージングであって、当該発光物質のうちの1種が、

- ・ 2つのヒドロキシル基、
- ・ 炭素をベースとし、複素環を含んでいるR基、
- ・ 式 - C O O R " (この式のR " は炭化水素ベースの基又は水素である) の炭素ベース

のR ' 基、

で少なくとも置換されたベンゼン環を含んでおり、

前記複素環が少なくとも1つの窒素原子を含んでいる、情報表示のためのグレージング

。

【請求項2】

前記複素環が不飽和である、請求項1に記載のグレージング。

【請求項3】

前記不飽和の複素環の電子が前記ベンゼン環の電子と共鳴している、請求項2に記載のグレージング。

【請求項4】

前記2つのヒドロキシル基が互いに対してパラの位置にあり且つR及びR'基が互いに対してパラの位置にある発光物質を含んでいる、請求項1～3のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項5】

R'が-COOR''エステル基(この式のR''は1～15個の炭素原子を含む炭化水素ベースの鎖である)である、請求項1～4のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項6】

R''が連続して結合した炭素原子を6個以上含む炭素ベースの主鎖を含む炭化水素ベースの鎖である、請求項1～5のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項7】

R''が連続した炭素原子を6個以上含む炭素ベースの主鎖を含む直鎖又は分岐鎖の炭素ベース基であり、当該R''基は、当該鎖が直鎖である場合は合計で10個を超える炭素原子を含み、当該鎖が分岐鎖である場合は合計で少なくとも7個の炭素原子を含んでいる、請求項1～6のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項8】

前記R基が不飽和の複素環とベンゼン環とを含んでいる、請求項1～7のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項9】

前記複素環が少なくとも2つの窒素原子を含んでいる、請求項1～8のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項10】

前記R基がベンゾオキサゾール基：

【化1】

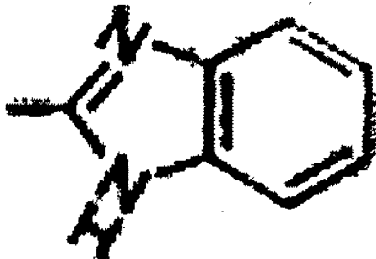


を含んでいる、請求項1～8のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項11】

前記R基がベンズイミダゾール基：

【化2】



を含んでいる、請求項1～9のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項12】

前記中間層が熱可塑性物質で作られており、前記発光物質が当該熱可塑性物質中に分散されている、請求項1～11のうちの1項に記載のグレージング。

【請求項13】

前記中間層を構成する熱可塑性物質が、PVB、可塑化PVC、ポリウレタンPU、及びエチレン/酢酸ビニルEVAの群から選択される、請求項1～12のうちの1項に記載のグレージング。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 4】

建築物向けのグレージングである、請求項 1 ~ 1 3 のうちの 1 項に記載のグレージング。

## 【請求項 1 5】

熱可塑性若しくは接着性の中間層によって一緒に結合された無機ガラス又はプラスチックからなる 2 枚の透明シートの集成体を含む、請求項 1 ~ 1 3 のうちの 1 項に記載のグレージングからなる自動車のフロントガラス又は航空機の風防スクリーン。

## 【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 4 のうちの 1 項に記載のグレージングと、ダイオードの、集中励起放射線を発生させる光源とを含み、当該光源の放射線が 3 5 0 n m と 4 1 0 n m m の間であり、当該励起放射線を当該グレージングの前記発光物質を含む領域に当てる、透明グレージング上に画像を表示するための装置。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、無機ガラス製又は硬質プラスチック製の透明支持体を用いるディスプレイシステムの分野に関し、特に自動車のフロントガラス又は建築物向け、とりわけショーウィンドー向けのグレージングに関する。

## 【0 0 0 2】

詳しく言えば、本発明は、限定されはしないが、本技術分野にてヘッドアップディスプレイ（HUD）システムと称されるディスプレイシステムの分野に関する。そのようなシステムは、特に、航空機のコックピット、列車で用いられるが、最近では、自家用車（乗用車、トラックなど）にも用いられている。これらのシステムは、特に、車両の運転者に、車両前方の視野から視線を逸らすことなく情報を与えることを可能とするものであり、それによって安全性が大きく向上する。

20

## 【0 0 0 3】

そのようなシステムでは、グレージングは一般的にサンドイッチ構造からなり、最も単純な場合ではガラスシートなどの剛性材料の 2 つのシートを含む。剛性材料のシートは、通常はポリビニルブチラル（PVB）を含むか又はそれからなる、熱可塑性中間層シートによって一緒に結合される。本発明の範囲から逸脱することなく、特に航空機産業の分野又は耐衝撃特性を有する安全グレージングの分野では、グレージングは、例えばポリカーボネート若しくは PMMA から作られる透明硬質プラスチックシートから、又はガラスシートと 1 つのそのような硬質プラスチックシートとの集成体から形成される場合もある。同様に、本発明によるグレージングは、ガラス又は、特に前述のタイプの、透明硬質プラスチックのシートと、当該剛性シートに結合した軟質プラスチックのシートとを含んでもよい。「剛性」という用語は、基材の機械的特性が建築物用グレージング、フロントガラスなどとしての支持体用途に適していることを意味するものと理解される。

30

## 【背景技術】

## 【0 0 0 4】

最も普通には、自動車における情報の表示は、積層構造を有する、すなわち 2 枚のガラスシート及び熱可塑性プラスチックの中間層から形成される、フロントガラス上に画像を投影することによって得られる。しかし、運転者は、その場合、二重の画像、すなわち搭乗車内に向いているフロントガラスの面で反射された第一の画像及びフロントガラスの外側面からの反射による第二の画像を見ており、これら 2 つの画像は互いに対して僅かにずれている。このずれは、見られる情報を混乱させる恐れがある。この問題を克服するためには、ヘッドアップディスプレイシステムについて記載した米国特許第 5 0 1 3 1 3 4 号明細書に提案されている解決策を挙げることができ、それでは 2 枚のガラスシート及びポリビニルブチラル（PVB）中間層から形成され、2 つの外側面が平行ではなく楔形状である積層フロントガラスが用いられ、そのために、表示源によって投影されてフロントガラスの搭乗室を向いた面によって反射された画像は、同じ表示源から来てフロントガラス

40

50

の外部を向いた面によって反射された同じ画像と実質的に重ね合わされる。二重画像を解消するために、グレージングの上端部から底端部に向かって厚さが減少する中間シートを用いた楔形状の積層グレージングが従来から作製されている。しかし、PVBのプロファイルが非常に規則正しく厚さのばらつきがないことが必要であり、その理由はこれらが集成の過程でフロントガラスに伝わり、局所的な角度の変動に繋がるからである。

**【 0 0 0 5 】**

別の選択肢として、米国特許第6979499号明細書には、適切な波長の入射ビームをグレージングに直接組み込まれた発光物質へと送出することが提案されており、発光物質が励起に応答して可視光範囲の光放射線を放出することができる。この方法では、もはやバーチャル画像ではなく実際の画像が、フロントガラス上に直接形成される。この画像はまた、車両のすべての搭乗者にも視認可能である。米国特許第6979499号明細書には特に、ポリビニルブチラル(PVB)タイプの間層シートを含む積層グレージングが記載されており、その2つの外側面は平行であって、そしてそれには発光物質の追加層が組み込まれている。発光物質は、入射励起放射線の波長に応じて選択される。この波長は通常、UV-可視光範囲内、特に350nmと410nmの間にあり、IR範囲にあるのは稀である。この入射放射線下で、発光物質は可視光範囲の放射線を再発光する。それは、入射放射線がUV放射線である場合はダウンコンバージョンと称され、入射放射線がIR放射線である場合はアップコンバージョンと称される。この文献によると、そのような構造により、任意のオブジェクトの画像をフロントガラス又はグレージング上に直接再現することが可能となる。この開示によると、発光物質は、積層グレージングを構成するシートの中の1つ(PVB又はガラス)の面の少なくとも一部分上に、所望に応じて複数種類の発光物質を含む連続層の形をして被着される。発光物質層の所定の領域を選択的に励起することによって、所望の画像が得られる。画像の位置及びその形状は、外部の手段によって制御され調節される励起源によって得られる。

**【 0 0 0 6 】**

本出願人が行った実験では、集成したグレージングに発光物質が組み込まれたそのようなHUD装置は、従来の非集束UV励起源下では輝度が低すぎるという特性を有することが示された。しかし、発光物質の濃度は曇り度の値及びフロントガラスの色による制限を受け、それらは運転者の視覚を妨げることはないように顕著過ぎてはならない。

**【 0 0 0 7 】**

特に、そのような装置で得られる光度は、それが数十カンデラを超えないため、外部の光度が高い場合、そして一般的に日中における視覚では、依然として非常に不十分であると思われる。一般的に、それは、フロントガラスの通常の日中外部光条件下にて、観察者が単色放射線を、例えば車両の運転者の視野中において、視認可能な従来の「HUD」システム、すなわち反射の原理に従って作動するシステムで、輝度が数百cd/m<sup>2</sup>程度、特に500cd/m<sup>2</sup>よりも著しく高く、又はさらには1000cd/m<sup>2</sup>よりも高いかどうか測定されている。

**【 0 0 0 8 】**

そのような輝度を得るためには、ダイオードタイプのより特定の光源によって放射される集中指向性の光を発生させる励起源を用いることが可能である。

**【 0 0 0 9 】**

集中光源、例えばダイオード(任意選択的にレーザーダイオード)などを用いることに関連する別の重大な問題は、用いる発光物質の選択に起因するものであり、これは高い入射放射線変換効率を有する必要があるが、ディスプレイ機能の適切な寿命を確保するために、外部UV放射線下でも、又はこれがレーザータイプである場合は入射励起放射線下でも、劣化してはならない。

**【 0 0 1 0 】**

従って、その面上に情報の直接の表示を可能とするこのようなグレージングでは、発光物質の選択が重大であると思われ、それはそのような用途と関連する種々の特徴及び特性間の妥協の産物となることが避けられず、中でも最も重要なものは、

10

20

30

40

50

- ・入射励起放射線下での良好な量子効率によってもたらされる高い輝度、
- ・本技術分野における Arizona - WOM (登録商標) 試験によって特に測定される、入射太陽UV放射線に対する最大の耐久性、
- ・ISO 9050 (2003) 標準規格に従って測定される、曇り度が2%を超えず光透過率が70%超であるような透明度、
- ・グレージングを形成する熱可塑性シートとの化学的適合性、
- ・例えばDIN 6167 標準規格に従う「黄色度指数」試験によって測定されるような、特にそれがグレージングに高濃度で存在する場合の、相対的中間色、
- ・入射励起放射線に対する十分な耐久性、

である。

10

## 【0011】

上記で明らかにした問題のすべてを解決するために、国際公開第2010/139889号には既に、入射UV光励起下での良好な量子効率によりもたらされる高い輝度とUV光励起下での老化試験における良好な耐久性とを有する、ヒドロキシテレフタレートタイプの発光物質を使用することが記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0012】

【特許文献1】米国特許第5013134号明細書

【特許文献2】米国特許第6979499号明細書

20

【特許文献3】国際公開第2010/139889号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0013】

特許文献3に記載されている化合物は非常に良好な一般的特性を有するものの、それらの輝度はそれでもなお440nmに近い放射波長、すなわち青色の放射線の周りを中心としている。

## 【0014】

しかし、フロントガラス(風防スクリーン)又は商店のショーウィンドーでの情報表示という状況では、フロントガラス(風防スクリーン)に投影された情報の多色表示を可能にするため、放射波長が可視スペクトルの他の色の周囲を中心とする新しい化合物を得ることが必要なことが分かる。

30

## 【0015】

言うまでもなく、上述の全ての他の特性、特に入射UV光励起下での量子効率、UV光励起下での老化試験における耐久性、そして周囲照明下での色を、維持しあるいは少なくとも容認しがたいほど低下させないことが必要である。

## 【0016】

ところが、有機化合物の場合、通例ストークスシフト(励起スペクトルと放射スペクトルとの差)が小さいので、オレンジ色の(すなわち最大の放射が550nmを超える)放射線は標準的に、(一般に少なくとも最大で500nmまで及ぶ可能性のある)可視範囲における非常に強い吸収を必要とするはずである。光スペクトルのそのような部分の吸収は、発光物質を非常に顕著なオレンジ色にし、情報の表示に用いられるグレージングで使用するのに極めて不利となる。

40

## 【0017】

従って、本発明の目的は、最大の放射が550nmと650nmの間の波長の周囲を中心としていて、黄-オレンジ-赤の放射色を与えるが、グレージングの色が強烈的な日射のもとでも比較的中間的に見えるように、可視光、特に440nmと550nmの間の放射線の吸収が弱い発光物質を組み込んだグレージングを提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0018】

50

よって、本発明は、特許文献3（国際公開第2010/139889号）に記載された化合物のものよりもはるかに長い波長の周囲を中心として発光する発光化合物を含むグレージングであって、そこに見られる画像の多彩装飾を保证するためグレージングにおいて特に2種を組み合わせることが可能であるグレージングに関する。

【0019】

より具体的に言えば、本発明は、熱可塑性若しくは接着性中間層によって又はそのような中間層が組み込まれた多層シートによって一緒に結合された、無機ガラス又は硬質プラスチックの少なくとも2枚の透明シートの集成体を含む、情報表示のためのグレージング、特に自動車のフロントガラス又は建築物用グレージングであって、当該表示を可能とする少なくとも1種の発光物質が当該グレージング中に組み込まれているグレージングに関する。本発明によれば、当該発光物質のうちの1種は、

- ・2つのヒドロキシルOH基、
  - ・炭素をベースとしたR基であって、好ましくは不飽和の、特に芳香族の複素環を含む、炭素ベースのR基、
  - ・式 -COOR'（この式のR'は炭化水素ベースの基又は水素である）の炭素ベースのR'基、
- で少なくとも置換されたベンゼン環を含む。

【0020】

本発明によれば、前記発光物質のうちの少なくとも1種は、前記中間層中に組み込まれるか、さもなければこの中間層と透明シートのうちの1つとの間に配置されるか、さもなければ任意選択的なプラスチック透明シート中に組み込まれる。

【0021】

好ましくは、発光物質は、特に中間層がPVB製である場合には、中間層中に組み込まれる。

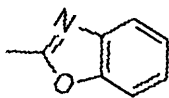
【0022】

必要に応じて一緒に組み合わせられてもよい本発明の特定の有利であるが限定されない実施形態によると、

- ・不飽和環の電子はベンゼン環の電子と共鳴する、
- ・発光物質は互いに対しパラの位置の2つのヒドロキシル基と互いに対してパラの位置の2つのR及びR'基を含む、
- ・前記不飽和複素環は少なくとも1つの窒素原子を含む、
- ・R'は-COOR''エステル基（この式のR''は1~15の炭素原子を含む炭化水素ベースの鎖である）である、
- ・R''は連続して結合した炭素原子を6個以上含む炭素ベースの主鎖を含む炭化水素ベースの鎖である、
- ・R''は連続した炭素原子を6個以上含む炭素ベースの主鎖を含む直鎖又は分岐鎖の炭素ベース基であり、当該R''基は、当該鎖が直鎖である場合は合計で10個を超える炭素原子を含み、当該鎖が分岐鎖である場合は合計で少なくとも7個の炭素原子を含む、
- ・R基は不飽和の複素環とベンゼン環とを含む、
- ・前記R基はオキサゾール基を含み、好ましくはベンゾオキサゾール基：

【0023】

【化1】



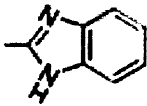
【0024】

を含むか又はこれからなる、

- ・前記R基はイミダゾール基を含み、好ましくはベンズイミダゾール基：

【 0 0 2 5 】

【 化 2 】



【 0 0 2 6 】

を含むか又はこれからなる、

・中間層は熱可塑性物質製であり、前記発光物質が当該熱可塑性物質中に分散されている、

10

・当該中間層を構成する熱可塑性物質は、PVB、可塑化PVC、ポリウレタンPU、又はエチレン/酢酸ビニルEVAの群から選択される、

・当該グレージングは、熱可塑性若しくは接着性中間層によって一緒に結合された無機ガラス又はPMMA若しくはポリカーボネートなどのプラスチックからなる2枚の透明シートの集成体を含む自動車フロントガラス又は航空機風防スクリーンである、

・当該グレージングは、建築物用のグレージングであり、特に、商店のショーウィンドー、スパンドレルガラス、又は分離壁若しくは間仕切りである。

【 0 0 2 7 】

第一の実施形態によると、本発明によるグレージングは自動車のためのフロントガラスである。この場合、そのような積層グレージングは、通常、熱可塑性物質で作られた中間層によって結合された無機ガラスの2枚の剛性シートの集成体からなる。例えば、当該中間層を形成する熱可塑性物質は、PVB、可塑化PVC、ポリウレタンPU、又はエチレン/酢酸ビニルEVAの群から選択される。

20

【 0 0 2 8 】

好ましくは、熱可塑性物質はPVBである。

【 0 0 2 9 】

1つの考えられる実施形態によると、透明シートは、連続するPVB/PET/PVB層を組み込んだ多層シートによって一緒に結合されており、ここでのPETはポリエチレンテレフタレートである。

30

【 0 0 3 0 】

本発明による積層グレージングは、特に、発光物質の薄層をグレージングのガラス板のうちの1つの上に、又はPVBタイプの熱可塑性シートなどの中間層上に、スクリーン印刷、スプレー、ローラー、コーティング、若しくはインクジェット技術、さもなければオフセット、フレキソグラフィ、若しくはフォトグラビアタイプの技術から選択される技術により、溶媒を含有し所望に応じてポリマー結合剤を含有している溶液の形態で被着させ、その後オートクレーブ中でグレージングの積層を行う方法によって得ることができる。発光物質はまた、熱可塑性シートの押出しでの作製時に、一般的には粉末の形態で直接、導入することもできる。

【 0 0 3 1 】

40

通常、本発明によるそのようなフロントガラスでは、本発明による発光物質は、積層工程後に前記熱可塑性物質中に分散されている。

【 0 0 3 2 】

別の実施形態によると、本発明によるグレージングは、例えば欧州特許第0893340号明細書又は国際公開第2007/003849号に記載のような航空機の風防グレージングである。

【 0 0 3 3 】

第三の実施形態によると、本発明によるグレージングは、建築物用のグレージングであり、特に、ショーウィンドー、スパンドレルガラス、又は後者によって情報の表示が可能である分離壁若しくは間仕切りである。

50

## 【0034】

本発明の範囲から逸脱することなく、そして第四の実施形態によると、グレージングはまた、アクリル系接着剤を例とする接着性材料の中間層によって例えばポリエステル製の軟質プラスチックのシートが結合された、ガラスのシートからなってもよい。

## 【0035】

最後に、本発明は、前述の実施形態のうちの1つに規定される通りのグレージングとダイオードタイプ、任意選択的にレーザーダイオードタイプの、集中励起放射線を発生させる光源を含む、透明グレージング上に画像を表示するための装置に関し、当該光源の放射線は350nmと410nmの間にあり、励起放射線がグレージングの発光物質層を含む領域に向けて当てられる。

10

## 【0036】

このディスプレイ装置において、UV-可視放射線を発生させる光源は一般的に、UV-可視励起放射線を放射する少なくとも1つのレーザーダイオードを含み、その波長は410nm未満、好ましくは405nm程度である。

## 【0037】

好ましくは、ディスプレイ装置はまた、特に輝度を、例えばグレージングの日射条件に応じて、グレージングの外部光条件に対して適合させるために、UV-可視放射線を発生させる光源の出力を調節するための手段も含む。

## 【0038】

例えば、調節手段は、日中での使用に適する少なくとも1つの出力、及び夜間での使用に適する前述のものよりも低い少なくとも1つの出力を規定するものでよい。

20

## 【0039】

本発明とその利点は、本発明の以下の実施形態を単一の添付図面に関連して読むことでより良く理解される。

## 【0040】

添付図面は、本発明とその利点を説明するのを可能にするものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

【図1】本発明によるフロントガラスと装置を模式的に示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

30

## 【0042】

フロントガラス1は、典型的にはガラスから作られるが、例えばポリカーボネートから作られた、硬質で強固なプラスチックの支持体又はシートからなってもよい、2枚のシート2及び9から構成される。2枚のシートの間には、PVB(ポリビニルブチラール)、可塑化PVC、PU、若しくはEVAなどの熱可塑性の中間層シート3が存在し、あるいは、例えばPET(ポリエチレンテレフタレート)が組み込まれ、層の連続体が例えばPVB/PET/PVBである、多層熱可塑性シートが存在する。

## 【0043】

本発明による有機発光物質の粒子は、熱可塑性シートの押出し成形時に直接、又は下記で述べる技術のうちの1つによる被着によって、各種シートを集成する前に中間層熱可塑性シート3に加えられる。被着は、グレージングの内側シートの内側面の少なくとも一部分に対して、又は熱可塑性シートの内側面の少なくとも一部分に対して行われる。

40

## 【0044】

好ましくは、積層前の発光物質粒子は、主として1 $\mu$ mと100 $\mu$ mの間の粒度分布を有する。「主として」という語は、市販の粉末を構成している粒子の90%超が1 $\mu$ mと100 $\mu$ mの間の直径であることを意味するものと理解される。

## 【0045】

励起光放射線を放射する光源4を使用して、400nmに近い波長を持つ入射集中放射線7を送出する。積層後の中間層熱可塑性シート3に分子の形態で存在する発光物質10は、入射放射線に対して高い吸収係数を有する。従ってそれは、可視光範囲の強い放射線

50

を再発光する。

【 0 0 4 6 】

発光物質によって放射された可視放射線は、次に運転者の目5によって直接観察され、運転者はこうして、道路から目をそらす必要なくフロントガラス上のオブジェクトを見る。このようにして、積層フロントガラスの構造を、たとえば中間層シートの厚さを、適合させる必要なく、画像を積層フロントガラス上に直接形成することができ、それによってHUDシステムを経済的に製造することが可能となる。

【 0 0 4 7 】

集中放射線を発生させるために用いる光源は、例えば、ダイオードタイプ、任意選択的にレーザーダイオードタイプの、UV - 可視光源である。

10

【 0 0 4 8 】

1つの可能な実施形態によると、米国特許出願公開第2005/231652号明細書の段落[0021]に記載の方法により励起波を調節するためにDLPプロジェクターを用いることが可能である。また、本発明によると、米国特許出願公開第2004/0232826号明細書に記載の、特に図3に関連して記載の装置を、UV - 可視励起源として用いることも可能である。

【 0 0 4 9 】

先に示したように、発光物質は、PVBシート中にその押し出し成形時に加えてもよく、さもなければそれは、例えばスクリーン印刷、スプレー、ローラー、コーティング、若しくはインクジェット技術、あるいはオフセット、フレキソグラフィ、若しくはフォトグラフィタイプの技術により、ガラス又はPVBシート上に被着させてもよい。

20

【 0 0 5 0 】

好ましくは、上述の技術のうちの1つによる被着は、素早く蒸発する溶媒中に発光物質の粒子を溶解又は分散した後に行われ、その溶媒はまた、熱可塑性シートを構成する材料自体が例えばPVB製である場合、熱可塑性シート中への発光物質の組み込みを促進する目的で、PVBを溶解した形で含有していてもよい。

【 0 0 5 1 】

本出願人は、透明グレージングを用いて画像を表示するための用途の状況の範囲内において、本発明による発光物質の使用により、そのような用途に必要な以下の要件を効率的に満たすことが可能となることを見出した。

30

- a) 画像の許容可能な鮮明さ
- b) 運転者によって視認可能であるのに十分な発光強度
- c) 70%を超える光透過率

【 0 0 5 2 】

上述の実施形態は、当然、上述の実施形態のいずれにおいても、本発明を少しも限定するものではない。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

以下の例により、本発明による積層フロントガラスの代表的実施形態、及び先行技術に対するその利点を説明することができる。

40

【 0 0 5 4 】

それらの例において、種々の比較用積層グレージング及び本発明による積層グレージングを作製する。グレージングはすべて、760  $\mu\text{m}$ の厚さを有するPVB中間層シートによって結合された一連の2枚のガラスシートを含む。集成は、本技術分野にて公知の技術に従って行う。

【 0 0 5 5 】

積層する前に、下記にその式を示す発光物質の層を、通常のスプレー技術によりおよそ10 x 10  $\text{cm}^2$ の寸法の正方形として、集成工程前の内側ガラスシート2のPVBシートの方に向ける面に被着させる(図参照)。

【 0 0 5 6 】

50

より具体的には、発光物質は、エタノール又はテトラヒドロフラン（THF）タイプの溶媒で予め希釈する。希釈は、溶液の体積を最小限に抑えるために、溶媒中の発光物質の最大溶解度の近くで行う。

【0057】

次いで、この混合物を、溶媒の乾燥後にガラスの1 m<sup>2</sup>あたりほぼ5 g程度の固形分量が得られるように、慣用的な技術に従うスプレーによりガラスシート上に被着させる。

【0058】

次に、溶媒を蒸発させ、そしてその後、本分野における通常のオートクレーブ技術に従って2枚のガラスシートとPVBシートとの積層を行う。こうして、図に示すフロントガラスが得られる。

【0059】

上述のパラメーターを、得られた各種グレージングについて以下のプロトコルに従い測定した。

【0060】

グレージングの耐熱性は、欧州標準規格ECE R43 A3/5に記載の試験に従って行った。

【0061】

絶対発光強度は、UV-可視分光計によって測定し、試験したすべての分子について、最大発光強度を発光物質の分子濃度で除することによって互いに比較した。例1による参照化合物についての強度を、参照強度100と見なす。

【0062】

人の目の感度が波長によって大きく変動する波長範囲（特に、緑-黄色範囲において感度がより高い）における発光。発光波長に応じた人の目の視感効果を考慮に入れた相対輝度も、同一の分子濃度について、試験したすべての分子に対して上述のデータに基づいて算出する。

【0063】

入射太陽UV放射線に対する耐久性は、90の温度にてISO 4892（パート2）標準規格に従って太陽放射線をシミュレートするためキセノンアークランプによって放射された放射線にグレージングを暴露することからなるWOM Arizona（登録商標）試験によって測定した。そのような暴露により、発光物質のおよそ10倍の加速老化試験が可能になる。3000時間の（従って、実際の条件下で3年間の使用に実質的に相当する）暴露後に、初期輝度と比較して輝度の測定を行うことで、UV放射線下での各種発光物質の耐久特性を、直接且つ簡便に推定し比較することが可能となる。

【0064】

励起放射線下での耐久性は、以下の方法に従って測定した。

【0065】

405 nmに等しい放射波長を有するパワーダイオードを、約1 mm<sup>2</sup>の表面積にわたって、発光物質層を含むグレージングの部分に直接向けた。輝度計を発光した光スポットに向け、cd/m<sup>2</sup>単位の輝度を連続的に測定する。

【0066】

次に、初期輝度を基準にして、被照射部分の相対的輝度を500時間後に測定し、この値は入射集中放射線下での本発明による発光物質の耐久特性を示す。高パワーの固定されたスポットによる連続照射は、発光物質の急速な劣化、従ってその輝度の急速な低下を引き起こすことがある。具体的に言うと、1の相対的輝度は、発光物質が入射UV放射線下で完全に安定であることを示す。

【0067】

これらの各種パラメーターについて測定した値を、下記の表1で報告する。

【0068】

試験した各種分子は、以下で説明する式に相当する。

【0069】

10

20

30

40

50

例 1 による比較用の化合物は、CAS 番号 5870-38-2 で特定される市販製品のジエチル 2, 5 - ジヒドロキシテレフタレートである。それは、特許文献 3 (国際公開第 2010/139889 号) に記載されている。

【0070】

そのほかの分子は、以下の合成方法により得られる。

【0071】

・例 2 による分子の場合：ジエチル 2, 5 - ジヒドロキシテレフタレートと水酸化カリウムとをエタノール中で還流させる。得られた生成物を  $\text{SOCl}_2$  の存在下で処理し、次に下記で説明する化合物を得るためメタンスルホン酸の存在下でアミノフェノールと反応させる。この化合物の構造は、当該分野で通例の技術 (NMR、質量分析など) により確認した。

10

【0072】

・例 3 による分子の場合：ポリリン酸の存在下で、2, 5 - ジヒドロキシテレフタル酸をアミノフェノールと縮合させる。得られた生成物を、下記で説明する化合物を得るためトルエン中において PTSA (p - トルエンスルホン酸) の存在下に 1 - ドデカノールとエステル化反応させる。

【0073】

・例 4 による分子の場合：ジエチル 2, 5 - ジヒドロキシテレフタレートと水酸化カリウムとの混合物をエタノール中で還流させる。得られた生成物を  $\text{SOCl}_2$  の存在下で処理し、次に下記で説明する例 4 による化合物を得るためメタンスルホン酸の存在下でジアミノベンゼンと反応させる。

20

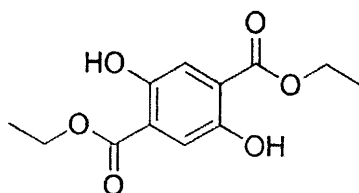
【0074】

合成した分子は次のとおりである。

【0075】

・例 1 (国際公開第 2010/139889 号による) :

【化 3】

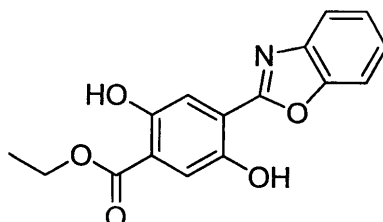


30

【0076】

・例 2 (本発明による) :

【化 4】

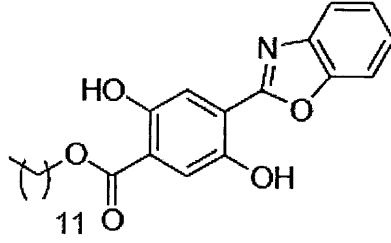


40

【0077】

・例 3 (本発明による) :

【化5】

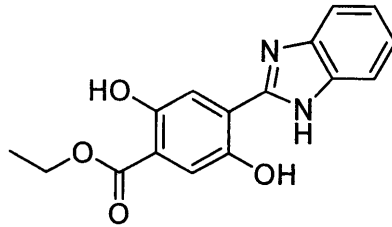


【0078】

10

・例4（本発明による）：

【化6】



【0079】

20

すべての得られた結果を表1にまとめて示す。

【0080】

【表 1】

表 1

	例1 (参照)	例2 (本発明)	例3 (本発明)	例4 (本発明)
発光物質の色	非常にかすかな黄色	淡黄色	淡黄色	非常にかすかな黄色
耐熱性 (ECE R43 A3/5)	適合	適合	適合	適合
光透過率	>70%	>70%	>70%	>70%
UV放射線下での耐久性 (3000時間後の初期輝度に対する%)	100	100	100	75
UV励起下での最大放射 に対応するλ (nm)	450 nm	595 nm	595 nm	575 nm
知覚色	青色	オレンジ色	オレンジ色	オレンジ色がかった黄色
放射λ <sub>max</sub> での絶対(モル) 発光強度 (λ <sub>exc</sub> = 405nm)	100	20	35	35
UV励起下でのモル相対輝度	100	55	90	160

10

20

30

## 【0081】

表1で報告する結果は、例1による参照発光物質と比較して、UV放射線下での耐久性の特性(Arizona)が試験した全ての化合物について申し分ないことを示している。さらに、すべてが耐熱性試験に適合している。

40

## 【0082】

例4によるサンプルの放射の色はオレンジ色がかった黄色に見え、最大の放射が約575nmを中心としている一方で、例2と3によるサンプルの放射の色はオレンジ色であり、最大の放射が約595nmを中心としている。これら3つの化合物の最大の(絶対)発光強度は参照化合物のそれよりも小さいように見えるが、特に本発明による化合物の吸収バンドと放射バンドとの非常に大きなストークスシフトに関連して、それはなおも大きい。とは言え、参照化合物に比べてより低いこの性能は、黄色及びオレンジ色に対する目の感度がより高いことによって補償される。よって、UV励起下でのこれら3つの化合物の

50

相対的輝度（すなわち目の感度を考慮に入れたもの）は、参照化合物の輝度に接近し、あるいはそれを越える。

【 0 0 8 3 】

さらに、意外なことに、例 2 による発光物質の輝度は、ベンゼン環に配置されたエステル基に存在する炭素ベース基が長くなるにつれてさらに増大させることができることが認められる。結局、本発明による発光物質は、本発明によるグレージング上にカラー画像を表示するのを可能にするために参照化合物と完全に補い合うように見える。

【 0 0 8 4 】

上記においては、本発明を、レーザー励起下でのグレージングの使用と関連して説明した。しかし、本発明がこの励起法に限定されないこと、及びその他の放射線源、特にパワー発光ダイオードを、国際公開第 2 0 0 9 / 1 2 2 0 9 4 号又は仏国特許出願公開第 2 9 2 9 0 1 7 号明細書に記載のように、例えば前記グレージング上に前もって印刷したピクトグラムを表示するための、励起放射線源として用いてもよいことは一目瞭然である。

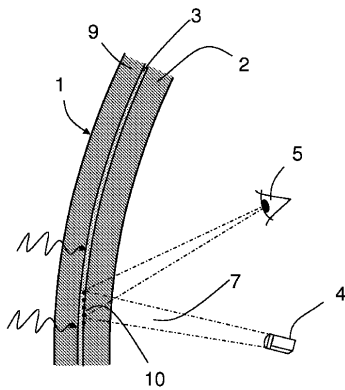
【 0 0 8 5 】

また、本発明は、本発明による発光物質を、所望に応じて、特に多色の画像を得るために、可視スペクトルの他の色で発光するその他の発光物質との混合物として含む任意のグレージングにも関する。

10

【 図 1 】

FIGURE 1



## フロントページの続き

- (72)発明者 マリー - クリスティーヌ デュクロ  
フランス国, エフ - 6 9 1 0 0 ビルールバンヌ, アンパース シャティニー 1
- (72)発明者 エステル ムテイ  
フランス国, エフ - 6 9 1 2 0 ボー アン ブラン, リュ ラマルティンヌ 2 6

審査官 吉川 潤

- (56)参考文献 特表2012 - 528778 (JP, A)  
国際公開第2012 / 072950 (WO, A1)  
国際公開第2013 / 093351 (WO, A1)  
特開2005 - 228733 (JP, A)  
米国特許出願公開第2012 / 0299328 (US, A1)  
米国特許第05470662 (US, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 C 2 7 / 1 2  
B 3 2 B 1 7 / 0 6 - 1 7 / 1 0  
B 3 2 B 7 / 0 2 3  
G 0 2 B 2 7 / 0 1  
B 6 0 K 3 5 / 0 0  
B 6 0 J 1 / 0 0 - 1 / 0 2  
G 0 9 F 9 / 0 0  
C 0 9 K 9 / 0 2  
C 0 9 K 1 1 / 0 6