

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-521892
(P2022-521892A)

(43)公表日 令和4年4月13日(2022.4.13)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 3 C 10/02 (2006.01)	C 0 3 C 10/02	2 H 1 4 8
C 0 3 C 4/02 (2006.01)	C 0 3 C 4/02	4 G 0 6 2
G 0 2 B 5/22 (2006.01)	G 0 2 B 5/22	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全51頁)

(21)出願番号	特願2021-547070(P2021-547070)	(71)出願人	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 1 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1
(86)(22)出願日	令和2年1月20日(2020.1.20)	(74)代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(85)翻訳文提出日	令和3年10月11日(2021.10.11)	(74)代理人	100123652 弁理士 坂野 博行
(86)国際出願番号	PCT/US2020/014244	(74)代理人	100175042 弁理士 高橋 秀明
(87)国際公開番号	WO2020/167416	(72)発明者	ディネカ, マシュー ジョン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング エリソン ロード 2 3 8 5
(87)国際公開日	令和2年8月20日(2020.8.20)		
(31)優先権主張番号	62/804,275		
(32)優先日	平成31年2月12日(2019.2.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(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,A T,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		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 勾配のある色合いの物品及びその製造方法

(57)【要約】

ガラスセラミックは、第1の部分及び第2の部分を含むケイ酸塩含有ガラスを含む。複数の結晶析出物は、W及びMoの少なくとも一方を含む。結晶析出物は、ケイ酸塩含有ガラスの第1及び第2の部分のうちの少なくとも1つ内に分布される。ガラスセラミックは、400nm~1500nmの波長範囲にわたり、0.04光学密度(OD)/mm以上の第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差を含む。

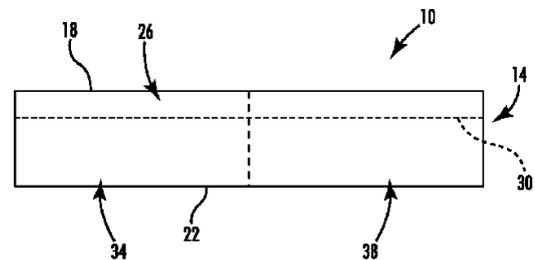


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ガラスセラミック(14)であって、
第1の部分(34)及び第2の部分(38)を含むケイ酸塩含有ガラス；及び
W及びMoの少なくとも一方を含む複数の結晶析出物であって、前記結晶析出物が、前記
ケイ酸塩含有ガラスの前記第1の部分(34)及び前記第2の部分(38)のうちの少なく
とも1つ内に分布し、前記ガラスセラミック(14)が、400nm~1500nmの
波長範囲にわたり、0.04光学密度(OD)/mm以上の前記第1の部分(34)と前
記第2の部分(38)との間の吸光度の差を含む、複数の結晶析出物

10

【請求項 2】

前記複数の結晶析出物が、 M_xWO_3 及び M_xMoO_3 のうちの1つ以上の前記化学形態
の酸化物を含み、ここで、Mは、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、
Zn、Ag、Au、Cu、Sn、Cd、In、Tl、Pb、Bi、Th、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びUのうちの1つ以上
であり、 $0 < x < 1$ である、請求項1に記載のガラスセラミック(14)。

【請求項 3】

合計で0モル%~15モル%の WO_3 及び MoO_3 のうちの1つ以上
をさらに含む、請求項1又は2に記載のガラスセラミック(14)。

20

【請求項 4】

次のうちの少なくとも1つ：(i)0.001モル%~0.5モル%のAu、(ii)0
.025モル%~1.5モル%のAg、及び(iii)0.03モル%~1モル%のCu
をさらに含む、請求項1から3のいずれか一項に記載のガラスセラミック(14)。

【請求項 5】

前記複数の結晶析出物が、非化学量論的タングステン亜酸化物を含み、さらに、前記複数の
結晶析出物に、Ag、Au、及びCuからなる遷移金属の群から選択されるドーパント
カチオンがインターカレートされている、請求項1から4のいずれか一項に記載のガラス
セラミック(14)。

【発明の詳細な説明】**【関連出願の相互参照】**

30

【0001】

本出願は、その内容が依拠され、その全体がここに参照することによって本願に援用され
る、2019年02月12日出願の米国仮特許出願第62/804,275号に対する優
先権の利益を主張する。

【技術分野】**【0002】**

本開示は、概して、着色された物品に関し、より詳細には、勾配のある色合いの(gradient tinted)ガラス及びガラスセラミック物品を形成する組成物及び方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

40

透明及び半透明の物品は、さまざまな理由で着色及び/又は色付けされうる。着色は、透
明な物品の吸光度を変更することによって達成される。物品の吸光度の変更は、多くの場
合、広範な追加のプロセスステップ(例えば、不透明な材料の堆積)、染色された中間層
の使用、及び/又はエッチング又はレーザーマーキングなどの二次プロセスを必要とする。
これらのアプローチによる、物品の吸光度における勾配、しるし、及び/又は他の制御さ
れた変化の生成は、技術的に困難なさまざまな問題を提示する。加えて、着色ガラス及び
ガラスセラミックでさまざまな色又は吸光度を生成するために必要なプロセスでは、通常
、勾配炉又は追加の熱処理が必要とされていた。勾配炉の使用は、通常、等温炉を採用す
る従来のプロセスよりもコストがかかる。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このように、従来の製造アプローチ中に（すなわち、後処理又は他の追加のプロセスステップを必要とせずに）処理して、所望の透過率レベルを選択的に制御しつつ、ある範囲の色を生成することができる単一の材料組成物の開発は、有利でありうる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示の少なくとも1つの特徴によれば、第1の部分及び第2の部分を含むケイ酸塩含有ガラスを含むガラスセラミックが提供される。複数の結晶析出物は、W及びMoの少なくとも一方を含む。結晶析出物は、ケイ酸塩含有ガラスの第1及び第2の部分のうちの少なくとも1つ内に分布される。ガラスセラミックは、400nm～1500nmの波長範囲にわたり、0.04光学密度(OD)/mm以上の第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差を含む。

10

【0006】

本開示の別の特徴によれば、実質的に均質なバルク組成物を有するガラス基板を形成する工程であって、ガラス基板が第1の部分及び第2の部分を含む、工程；及び、基板の第1の部分及び第2の部分のうちの少なくとも一方を可変的に結晶化して、第1の部分及び第2の部分のうちの少なくとも一方内に複数の結晶析出物を形成する工程を含む、ガラスセラミック物品を形成する方法が提供され、ここで、第1の部分及び第2の部分のうちの少なくとも一方を可変的に結晶化する工程は、(a)400nm～750nmの波長範囲にわたり、0.04OD/mm～49OD/mmの第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差、及び(b)750nm～1500nmの波長範囲にわたり、0.03OD/mm～0.69OD/mmの第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差のうちの少なくとも1つをもたらす。

20

【0007】

本開示の別の特徴によれば、ガラスセラミック物品を形成する方法が提供され、該方法は、実質的に均質なバルク組成物を有するガラス基板を形成する工程であって、ガラス基板が第1の部分及び第2の部分を含む、工程；及び、基板の第1の部分及び第2の部分、(a)異なる温度、(b)異なる加熱速度、及び(c)異なる時間のうちの1つ以上で熱処理する工程であって、該熱処理工程が、ガラスセラミック物品を形成し、かつ基板の第1の部分及び第2の部分のうちの少なくとも一方に複数の結晶析出物を生成するために行われ、その結果、(i)400nm～750nmの波長範囲にわたり、0.04OD/mm～49OD/mmの吸光度の差が、第1の部分と第2の部分との間に存在し、かつ(ii)第1の部分と第2の部分とのコントラスト比が、400nm～700nmの波長範囲にわたり、1.4～165である、工程を含む。

30

【0008】

第1の実施態様によれば、第1の部分及び第2の部分を含むケイ酸塩含有ガラス；及び、W及びMoの少なくとも一方を含む複数の結晶析出物を含む、ガラスセラミックが提供され、ここで、結晶析出物は、ケイ酸塩含有ガラスの第1の部分及び第2の部分のうちの少なくとも1つ内に分布し、ガラスセラミックは、400nm～1500nmの波長範囲にわたり、0.04光学密度(OD)/mm以上の第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差を含む。

40

【0009】

第2の実施態様によれば、複数の結晶析出物が、 M_xWO_3 及び M_xMoO_3 のうちの1つ以上の化学形態の酸化物を含み、ここで、Mは、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Zn、Ag、Au、Cu、Sn、Cd、In、Tl、Pb、Bi、Th、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びUのうちの1つ以上であり、 $0 < x < 1$ である、第1の実施態様が提供される。

【0010】

第3の実施態様によれば、合計で0モル%～15モル%の WO_3 及び MoO_3 のうちの1

50

つ以上をさらに含む、第 1 又は第 2 の実施態様が提供される。

【 0 0 1 1 】

第 4 の実施態様によれば、(i) 0 . 0 0 1 モル% ~ 0 . 5 モル%の A u、(i i) 0 . 0 2 5 モル% ~ 1 . 5 モル%の A g、及び(i i i) 0 . 0 3 モル% ~ 1 モル%の C u のうちの少なくとも 1 つをさらに含む、第 1 から第 3 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

【 0 0 1 2 】

第 5 の実施態様によれば、(i) 0 . 0 0 1 モル% ~ 0 . 5 モル%の A u、(i i) 0 . 1 モル% ~ 1 モル%の A g、及び(i i i) 0 . 0 3 モル% ~ 1 モル%の C u のうちの少なくとも 1 つをさらに含む、第 1 から第 3 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

10

【 0 0 1 3 】

第 6 の実施態様によれば、複数の結晶析出物が非化学量論的タングステン亜酸化物を含み、さらに、複数の結晶析出物に、A g、A u、及び C u からなる遷移金属の群から選択されるドーパントカチオンがインターカレートされている、第 1 から第 5 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

【 0 0 1 4 】

第 7 の実施態様によれば、第 1 の部分と第 2 の部分とのコントラスト比が、4 0 0 n m ~ 7 0 0 n m の波長範囲にわたり、1 . 4 ~ 1 6 5 である、第 1 から第 6 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

20

【 0 0 1 5 】

第 8 の実施態様によれば、第 1 の部分と第 2 の部分とのコントラスト比が、7 5 0 n m ~ 1 5 0 0 n m の波長範囲にわたり、1 . 5 ~ 1 4 である、第 1 から第 6 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

【 0 0 1 6 】

第 9 の実施態様によれば、第 1 の部分と第 2 の部分との間の吸光度の差が、4 0 0 n m ~ 7 5 0 n m の波長範囲にわたり、0 . 0 4 O D / m m ~ 4 9 O D / m m である、第 1 から第 6 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

【 0 0 1 7 】

第 1 0 の実施態様によれば、0 . 0 0 0 1 モル% ~ 0 . 5 モル%の V ₂ O ₅ をさらに含む、第 1 のから第 9 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

30

【 0 0 1 8 】

第 1 1 の実施態様によれば、実質的に均質なガラス組成物を有する基板を形成する工程であって、基板が第 1 の部分及び第 2 の部分を含む、工程；及び、基板の第 1 の部分及び第 2 の部分のうちの少なくとも一方を可変的に結晶化して、第 1 の部分及び第 2 の部分のうちの少なくとも一方内に複数の結晶析出物を形成する工程を含む、ガラスセラミック物品を形成する方法が提供される。さらには、第 1 の部分及び第 2 の部分のうちの少なくとも一方を可変的に結晶化する工程は、(a) 4 0 0 n m ~ 7 5 0 n m の波長範囲にわたり、0 . 0 4 O D / m m ~ 4 9 O D / m m の第 1 の部分と第 2 の部分との間の吸光度の差、及び(b) 7 5 0 n m ~ 1 5 0 0 n m の波長範囲にわたり、0 . 0 3 O D / m m ~ 0 . 6 9 O D / m m の第 1 の部分と第 2 の部分との間の吸光度の差のうちの少なくとも 1 つをもたらす。

40

【 0 0 1 9 】

第 1 2 の実施態様によれば、可変的に結晶化する工程が、異なる温度で、基板の第 1 の部分及び第 2 の部分を熱処理することをさらに含む、第 1 1 の実施態様が提供される。

【 0 0 2 0 】

第 1 3 の実施態様によれば、可変的に結晶化する工程が、基板の第 1 の部分及び第 2 の部分を同じ温度で熱処理すること、並びに第 1 及び第 2 の部分を異なる冷却速度で冷却することをさらに含む、第 1 1 の実施態様が提供される。

【 0 0 2 1 】

50

第 14 の実施態様によれば、可変的に結晶化する工程が、異なる加熱速度で第 1 及び第 2 の部分の温度を上昇させることをさらに含む、第 11 又は第 12 の実施態様が提供される。

【0022】

第 15 の実施態様によれば、実質的に均質なガラス組成物を有する基板を形成する工程であって、基板が第 1 の部分及び第 2 の部分を含む、工程；及び、(a) 異なる温度、(b) 異なる加熱速度、及び(c) 異なる時間のうちの 1 つ以上で、基板の第 1 の部分及び第 2 の部分を熱処理する工程を含む、ガラスセラミックを形成する方法が提供される。さらには、熱処理工程は、基板の第 1 の部分及び第 2 の部分のうち少なくとも一方に複数の結晶析出物を生成するように行われ、その結果、(i) 400 nm ~ 750 nm の波長範囲にわたり、第 1 の部分と第 2 の部分との間に 0.04 OD/mm ~ 49 OD/mm の吸光度の差が存在し、かつ(ii) 第 1 の部分と第 2 の部分とのコントラスト比が、400 nm ~ 700 nm の波長範囲にわたり、1.4 ~ 165 である。

10

【0023】

第 16 の実施態様によれば、ガラスセラミック物品が、0 モル% ~ 15 モル%の $W O_3$ をさらに含む、第 15 の実施態様が提供される。

【0024】

第 17 の実施態様によれば、 $W O_3$ が 0 モル% ~ 7 モル%である、第 15 の実施態様が提供される。

【0025】

第 18 の実施態様によれば、ガラスセラミック物品が、0 モル% ~ 15 モル%の $M o O_3$ をさらに含む、第 15 から第 17 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

20

【0026】

第 19 の実施態様によれば、 $M o O_3$ が 0 モル% ~ 7 モル%である、第 18 の実施態様が提供される。

【0027】

第 20 の実施態様によれば、基板の第 1 の部分及び第 2 の部分を熱処理する工程が、第 1 及び第 2 の部分が、異なる時間、400 を超える温度に供されるように行われる、第 15 から第 19 の実施態様のいずれかに記載のものが提供される。

【0028】

本開示のこれら及び他の特徴、利点、並びに目的は、以下の明細書、特許請求の範囲、及び添付の図面を参照することにより、当業者にさらに理解及び認識されるであろう。

30

【0029】

以下は、添付図面の図の説明である。図は必ずしも縮尺どおりではなく、図面内の特定の特徴及び特定の図は、明確さ及び簡潔さのために、縮尺において又は概略図において誇張して示される場合がある。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】本開示の少なくとも 1 つの例による、物品の断面図

【図 2】少なくとも 1 つの例による、方法の概略的なフローチャート

40

【図 3 A】熱処理とそれに続く制御された冷却の後に複数のウェハを撮影した画像

【図 3 B】熱処理とそれに続く制御された冷却の後に複数のウェハを撮影した画像

【図 3 C】図 3 A 及び 3 B の試料 2 についての波長に対する吸光度のプロット

【図 3 D】図 3 A 及び 3 B の試料 3 についての波長に対する吸光度のプロット

【図 4 A】熱処理後に空中で冷却するウェハの画像

【図 4 B】ウェハ全体のコントラストの違いを強調するためにライトテーブル上に配置された図 4 A のウェハの画像

【図 4 C】図 4 A と一致する試料の熱処理後の時間に対するウェハ及び金属ワッシャーの温度のプロット

【図 5 A】熱処理後にグラファイト部品が冷却されたウェハの画像

50

【図 5 B】 グラファイト部分を取り除いた状態でライトテーブル上に配置された図 5 A のウェハの画像

【図 6 A】 熱処理後に冷却する複数の金属ワッシャーを備えたウェハの画像

【図 6 B】 金属ワッシャーを取り外した状態でライトテーブル上に配置された図 6 A のウェハの画像

【図 7 A】 熱処理に用いられる、関連する金属化文字とともに、ライトテーブル上に配置された複数のウェハの画像

【図 7 B】 図 7 A の領域 E 及び F についての波長に対する吸光度のプロット

【図 8 A】 熱処理中にアルミホイルのストリップが置かれたライトテーブル上のウェハの画像

10

【図 8 B】 熱処理中にアルミホイルのストリップが置かれたライトテーブル上のウェハの画像

【図 9 A】 熱処理中に金属ナットが配置されたウェハの画像

【図 9 B】 図 9 A のウェハについての波長に対する吸光度のプロット

【図 10 A】 予熱された金属ワッシャーが配置されたウェハの画像

【図 10 B】 図 10 A のウェハについての波長に対する吸光度のプロット

【図 11 A】 予熱されたワッシャーが配置されたウェハの画像

【図 11 B】 図 11 A のウェハについての波長に対する吸光度のプロット

【図 12 A】 本開示の実施形態によるウェハの画像

【図 12 B】 図 12 A のウェハについての波長に対する透過率のプロット

20

【図 13 A】 本開示の実施形態によるヒートシンクの画像

【図 13 B】 本開示の実施形態によるヒートシンクの画像

【図 13 C】 本開示の実施形態によるヒートシンクの画像

【図 13 D】 本開示の実施形態によるヒートシンクの画像

【図 13 E】 本開示の実施形態によるヒートシンクの画像

【図 14 A】 本開示の実施形態によるウェハの画像

【図 14 B】 図 14 A のウェハについての波長に対する透過率のプロット

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明の追加の特徴及び利点は、以下の詳細な説明に記載されており、説明から当業者には明らかであるか、あるいは特許請求の範囲及び添付の図面とともに以下の説明に記載される本発明を実施することによって認識されるであろう。

30

【0032】

本明細書で使用する「及び/又は」という用語は、2つ以上の項目の列挙において用いられる場合、列挙された項目のいずれか1つを単独で使用できること、若しくは、列挙された項目の2つ以上の任意の組合せを使用できることを意味する。例えば、組成物が成分 A、B、及び/又は C を含むと記載されている場合、組成物は、A のみ； B のみ； C のみ； A と B の組合せ； A と C の組合せ； B と C の組合せ；又は A、B、及び C の組合せを含むことができる。

【0033】

本明細書では、第1と第2、上部と下部などの関係用語は、単に、ある存在又は動作を別の存在又は動作と区別するために用いられており、このような存在又は動作間の実際のことような関係又は順序を必ずしも要求又は暗示するものではない。

40

【0034】

本開示の変更は、当業者及び本開示を製造又は使用する者に想起されるであろう。したがって、図面に示され、上記説明された実施形態は、単に例示を目的とするものであり、均等論を含めて、特許法の原則に従って解釈されるように、以下の特許請求の範囲によって定められる本開示の範囲を限定することは意図されていないものと理解される。

【0035】

記載された開示の構成及び他の構成要素は、特定の材料に限定されないことが当業者に理

50

解されるであろう。本明細書に開示される本開示の他の例示的な実施形態は、本明細書に別段の記載がない限り、多種多様な材料から形成することができる。

【0036】

本開示の目的では、「結合された」という用語（そのすべての形態：結合（couple、coupling、coupled等））は、概して、2つの構成要素（電氣的又は機械的）の互いに対する直接的又は間接的な連結を意味する。このような連結は、本質的に固定されていても、本質的に移動可能であってもよい。このような連結は、2つの構成要素（電氣的又は機械的）と、互いに又は2つの構成要素と単一の一体成形体として一体的に形成された追加の中間部材とによって達成されうる。このような連結は、特に明記しない限り、本質的に永続的であっても、本質的に取り外し可能又は解除可能であってもよい。

10

【0037】

本明細書で用いられる場合、「約」という用語は、量、サイズ、配合、パラメータ、及び他の量及び特性が正確ではなく、かつ、正確である必要はなく、許容誤差、変換係数、四捨五入、測定誤差など、並びに当業者に知られている他の要因を反映して、必要に応じて近似及び/又はより大きく又はより小さくてもよいことを意味する。範囲の値又は端点を説明する際に「約」という用語が用いられる場合、本開示は、言及される特定の値又は端点を含むと理解されるべきである。明細書の範囲の数値又は端点が「約」を記載しているかどうかにかかわらず、範囲の数値又は端点は、「約」によって修飾されたものと、修飾されていないもの2つの実施形態を含むことが意図されている。さらには、範囲の各々の端点は、他の端点に関連して、及び他の端点とは独立してのいずれにおいても重要であることが理解されよう。

20

【0038】

特に指定しない限り、すべての組成物はバッチ処理されたままのモルパーセント（モル%）で表される。当業者に理解されるように、さまざまな溶融成分（例えば、フッ素、アルカリ金属、ホウ素など）は、成分の溶融中に異なるレベルの揮発（例えば、蒸気圧、溶融時間、及び/又は溶融温度の関数として）を被る可能性がある。したがって、このような成分に関連する「約」という用語は、本明細書で提供されるバッチ処理されたままの組成物と比較して、最終的な物品を測定する場合に、約0.2モル%以内の値を包含することを意図している。以上のことを念頭に置いて、最終的な物品とバッチ処理されたままの組成物との間の実質的な組成物の同等性が期待される。

30

【0039】

本開示の目的では、「バルク」、「バルク組成物」、及び/又は「全体的な組成物」という用語は、物品全体の全体的な組成物を含むことを意図しており、これは、結晶相及び/又はセラミック相の形成に起因してバルク組成物とは異なりうる「局所組成物」又は「局所化された組成物」と区別されうる。

【0040】

また、本明細書で用いられる場合、「物品」、「ガラス物品」、「セラミック物品」、「ガラスセラミック」、「ガラス要素」、「ガラスセラミック物品」、及び「ガラスセラミック物品」という用語は、互換的に使用することができ、最も広い意味では、全体的又は部分的にガラス及び/又はガラスセラミック材料で作られた物体を含む。

40

【0041】

本明細書で用いられる場合、「ガラス状態」とは、結晶化することなく剛性状態へと冷却された溶融生成物である、本開示の物品内の無機非晶質相材料を指す。本明細書で用いられる場合、「ガラスセラミック状態」とは、本明細書に記載のガラス状態と本明細書に記載される「結晶相」及び/又は「結晶沈殿物」の両方を含む、本開示の物品内の無機材料を指す。

【0042】

本明細書で用いられる場合、「透過率」、「透過度」、「光透過率」、及び「全透過率」は、本開示において交換可能に用いられ、吸収、散乱、及び反射を考慮に入れた外部透過

50

率又は透過度を指す。フレネル反射は、本明細書で報告されている透過率及び透過度の値から差し引いていない。加えて、特定の波長範囲にわたって参照される任意の全透過率値は、指定された波長範囲にわたって測定された全透過率値の平均として与えられる。

【0043】

本明細書で用いられる場合、「光学密度単位」、「OD」、及び「OD単位」は、本開示において交換可能に用いられ、 $OD = -\log(I/I_0)$ によって与えられる、分光計で測定して、試験される材料の吸光度の尺度として一般に理解される光学密度単位を指し、ここで、 I_0 は試料に入射する光の強度であり、 I は試料を透過する光の強度である。さらには、本開示で用いられる「OD/mm」又は「OD/cm」という用語は、光学密度単位（すなわち、光学分光計によって測定される）を試料の厚さ（例えば、ミリメートル又はセンチメートル単位）で割ることによって決定される、吸光度の正規化された尺度である。加えて、特定の波長範囲（例えば、280nmから380nmのUV波長で3.3OD/mm～24.0OD/mm）で参照される光学密度単位は、指定された波長範囲での光学密度単位の平均値として示される。

10

【0044】

次に図1を参照すると、本開示によるガラス及び/又はガラスセラミック組成物を有する基板14を含む物品10が示されている。物品10は、任意の数の用途に使用することができる。例えば、物品10及び/又は基板14は、任意の数の光学関連用途及び/又は美的用途において、基板、要素、カバー、及び他の要素の形態で使用することができる。

20

【0045】

基板14は、一对の対向する主面18、22を画成するか、又は含む。物品10の幾つかの例では、基板14は圧縮応力領域26を含む。図1に示されるように、圧縮応力領域26は、基板14の主面18から第1の選択された深さ30まで延びる。幾つかの例では、基板14は、主面18から第2の選択された深さまで延びる同等の圧縮応力領域26を含む。さらには、幾つかの例では、複数の圧縮応力領域26が、基板14の主面18、22及び/又は縁部から延びうる。基板14は、その表面積を画成するために、選択された長さ及び幅、又は直径を有しうる。基板14は、その長さ、又は直径によって画定される基板14の主面18、22の間に少なくとも1つの縁部を有しうる。基板14はまた、選択された厚さも有しうる。さまざまな例によれば、基板14は、第1の部分34及び第2の部分38を含みうる。2つの部分を含むものとして説明されているが、基板14は、任意の数の部分を含みうるということが理解されよう。以下により詳細に説明されるように、第1の部分34及び第2の部分38は、異なる光学特性（例えば、透過率、色、光学密度など）及び/又は異なる機械的特性（例えば、圧縮の深さ、強度、硬度など）を示しうる。部分の数及びさまざまな部分の光学特性を変更することにより、さまざまな光学的効果（例えば、勾配のある色合い、勾配のある色、パターンなど）を達成することができる。

30

【0046】

特定の属性、特徴、機能性、及び/又は特性（例えば、光学的又は機械的特性）が物品10に関連して一般に記載されている場合、第1の部分34及び第2の部分38の一方又は両方が機能、属性、及び/又は特性を含んでよく、あるいは、第1の部分34及び第2の部分38のどちらも、機能、属性、及び/又は特性を含まなくてよいことが理解されよう。さらには、本明細書では「部分」を含むものとして説明されているが、基板14のこのような説明は、単に、物品10又は基板14を横切って示される光学的変化を説明する方法でありえ、このような特性を示す物品10又は基板14の量子化された領域を必ずしも示唆するものではないことが理解されよう。

40

【0047】

本明細書で用いられる場合、「選択された深さ」（例えば、選択された深さ30）、「圧縮の深さ」、及び「DOC」は、本明細書で説明されるように、基板14の応力が圧縮から引張に変化する深さを規定するために、交換可能に用いられる。DOCは、イオン交換処理に応じて、FSM-6000又は散乱光偏光器(SCALP)などの表面応力計によって測定することができる。ガラス又はガラスセラミック組成物を有する基板14の応力

50

がカリウムイオンをガラス基板 14 内へと交換することによって生成される場合には、表面応力計を使用して D O C を測定する。ナトリウムイオンをガラス基板 10 内へと交換することによって応力が発生する場合には、D O C の測定には S C A L P が用いられる。カリウムとナトリウムの両方のイオンをガラス内へと交換することによってガラス又はガラスセラミック組成物を有する基板 14 の応力が生じる場合には、ナトリウムの交換深さは D O C を示し、カリウムイオンの交換深さは圧縮応力の規模の変化（ただし、圧縮から引張への応力変化ではない）を示すと考えられていることから、D O C は S C A L P で測定される；このようなガラス基板 14 中のカリウムイオンの交換深さは、表面応力計で測定される。また、本明細書で使用される「最大圧縮応力」は、基板 14 の圧縮応力領域 26 内の最大圧縮応力として定義される。幾つかの例では、最大圧縮応力は、圧縮応力領域 26 を画成する 1 つ以上の主面 18、22 において、又はその近くで得られる。他の例では、最大圧縮応力は、1 つ以上の主面 18、22 と圧縮応力領域 26 の選択された深さ 30 との間で得られる。

10

【0048】

物品 10 の幾つかの例では、図 1 に例示的な形態で示されるように、基板 14 は、化学的に強化されたアルミノホウケイ酸ガラス又はガラスセラミックから選択される。例えば、基板 14 は、10 μm 超の第 1 の選択された深さ 30 まで延びる圧縮応力領域 26 と、150 MPa を超える最大圧縮応力とを有する、化学的に強化されたアルミノホウケイ酸ガラス又はガラスセラミックから選択されうる。さらなる例では、基板 14 は、25 μm を超える第 1 の選択された深さ 30 まで延びる圧縮応力領域 26 と、400 MPa を超える最大圧縮応力とを有する、化学的に強化されたアルミノホウケイ酸ガラス又はガラスセラミックから選択される。物品 10 の基板 14 は、約 150 MPa 超、200 MPa 超、250 MPa 超、300 MPa 超、350 MPa 超、400 MPa 超、450 MPa 超、500 MPa 超、550 MPa 超、600 MPa 超、650 MPa 超、700 MPa 超、750 MPa 超、800 MPa 超、850 MPa 超、900 MPa 超、950 MPa 超、1000 MPa 超の最大圧縮応力、及びこれらの値の間のすべての最大圧縮応力レベルを有する、主面 18、22 の 1 つ以上から選択された（一又は複数の）深さ 30 まで延びる 1 つ以上の圧縮応力領域 26 も含みうる。幾つかの例では、最大圧縮応力は 2000 MPa 以下である。他の例では、圧縮応力領域 26 は、約 150 MPa ~ 約 2000 MPa、又は約 150 MPa ~ 約 1500 MPa、又は約 150 MPa ~ 約 1000 MPa の最大圧縮応力を有する。さらには、圧縮応力領域 26 は、これらの指定された最大圧縮応力値の間のありとあらゆる値及び範囲を有しうる。加えて、圧縮の深さ（D O C）又は第 1 の選択された深さ 30 は、10 μm 以上、15 μm 以上、20 μm 以上、25 μm 以上、30 μm 以上、35 μm 以上、及びさらに大きい深さに設定することができ、基板 14 の厚さ及び圧縮応力領域 26 の生成に関連する処理条件に応じて決まる。幾つかの例では、D O C は、基板 14 の厚さ（ t ）の 0.3 倍以下、例えば、0.3 t 、0.28 t 、0.26 t 、0.25 t 、0.24 t 、0.23 t 、0.22 t 、0.21 t 、0.20 t 、0.19 t 、0.18 t 、0.15 t 、又は 0.10 t 、及びそれらの間のすべての値である。

20

30

【0049】

以下でより詳細に説明されるように、物品 10 は、バッチ処理されたままの組成物から形成され、ガラス状態でキャストされる。物品 10 は、後でアニール及び/又は熱処理（例えば、加熱処理）されて、複数のセラミック又は結晶粒子を有するガラスセラミック状態を形成することができる。採用されるキャスト技術、ガラスキャストの体積、及びキャストの幾何学形状に応じて、物品 10 は、追加の熱処理なしに容易に結晶化してガラスセラミックになりうる（例えば、実質的にガラスセラミック状態へとキャストされる）ことが理解されよう。成形後の熱処理が採用される例では、物品 10 の一部、大部分、実質的にすべて、又はすべてが、ガラス状態からガラスセラミック状態へと変換されうる。例えば、第 1 の部分 34 及び第 2 の部分 38 は、異なる量の結晶化、及び/又は異なるサイズ及び/又は化学の結晶を示しうる。したがって、物品 10 の組成は、ガラス状

40

50

態及び/又はガラスセラミック状態に関連して説明されうるが、物品10の局所的な部分が異なる組成を有するにもかかわらず(すなわち、セラミック又は結晶性析出物の形成による)、物品10のバルク組成は、ガラス状態とガラスセラミック状態との間で変換されたときに実質的に変化しないままでありうる。さらには、組成物はバッチ処理されたままの状態の観点から説明されているが、当業者は、物品10のどの構成成分が溶融プロセスで揮発する可能性があり(すなわち、したがって、バッチ処理されたままの組成物と比較して、物品10にはあまり存在しない)、他の成分は揮発しないことを認識することが理解されよう。

【0050】

さまざまな例によれば、物品10は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 WO_3 、 MO_3 、 Ag 、 Au 、 Cu 、 V_2O_5 、 R_2O (ここで、 R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、及び Cs_2O のうちの一つ以上である)、 RO (ここで、 RO は、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、及び ZnO のうちの一つ以上である)、並びに幾つかのドーパントを含みうる。特に断りのない限り、ガラス組成は、溶融するためのるつぼ内のバッチ処理されたままのモルパーセント(モル%)に対応する。

【0051】

物品10は、約40モル%~約80モル%の SiO_2 、又は約50モル%~約75モル%の SiO_2 又は約60モル%~約72モル%の SiO_2 を有しうる。例えば、物品10は、約42モル%、約44モル%、約46モル%、約48モル%、約50モル%、約52モル%、約54モル%、約56モル%、約58モル%、約60モル%、約62モル%、約64モル%、約66モル%、約68モル%、約70モル%、約72モル%、約74モル%、約76モル%又は約78モル%の SiO_2 を有しうる。上記 SiO_2 の範囲の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されていることが理解されよう。

【0052】

物品10は、約1モル%~約20モル%の Al_2O_3 、又は約7モル%~約20モル%の Al_2O_3 、又は約1モル%~約15モル%の Al_2O_3 、又は約5モル%~約15モル%の Al_2O_3 、又は約7モル%~約15モル%の Al_2O_3 、又は約7モル%~約12モル%の Al_2O_3 を含みうる。例えば、物品10は、約2モル%、約3モル%、約4モル%、約5モル%、約6モル%、約7モル%、約8モル%、約9モル%、約10モル%、約11モル%、約12モル%、約13モル%、又は約14モル%の Al_2O_3 を有しうる。上記 Al_2O_3 の範囲の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

【0053】

物品10は、 WO_3 及び/又は MoO_3 を含みうる。 WO_3 と MoO_3 との合計量は、本明細書では「 $WO_3 + MoO_3$ 」と呼ばれ、「 $WO_3 + MoO_3$ 」は、 WO_3 単独、 MoO_3 単独、又は WO_3 と MoO_3 との組合せを指すと理解される。例えば、 $WO_3 + MoO_3$ は、約1モル%~約18モル%、又は約2モル%~約10モル%、又は約3.5モル%~約8モル%、又は約3モル%~約6モル%でありうる。 MoO_3 に関しては、物品10は、約0モル%~約15モル%の MoO_3 、又は約0モル%~約7モル%の MoO_3 、又は約0モル%~約4モル%の MoO_3 を有しうる。例えば、物品10は、約1モル%、約2モル%、約3モル%、約4モル%、約5モル%、約6モル%、約7モル%、約8モル%、約9モル%、約10モル%、約11モル%、約12モル%、約13モル%、約14モル%の MoO_3 を有しうる。 WO_3 に関しては、物品10は、約0モル%~約15モル%の WO_3 、又は約0モル%~約7モル%の WO_3 、又は約0モル%~約4モル%の WO_3 を有しうる。例えば、物品10は、約1モル%、約2モル%、約3モル%、約4モル%、約5モル%、約6モル%、約7モル%、約8モル%、約9モル%、約10モル%、約11モル%、約12モル%、約13モル%、約14モル%の WO_3 を有しうる。上記 $WO_3 + MoO_3$ 、 WO_3 、及び/又は MoO_3 の範囲の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

【0054】

物品 10 は、約 3 モル% ~ 約 50 モル%の B_2O_3 、又は約 5 モル% ~ 約 50 モル%の B_2O_3 、又は約 5 モル% ~ 約 25 モル%の B_2O_3 、又は約 8 モル% ~ 約 15 モル%の B_2O_3 を含みうる。例えば、物品 10 は、約 3 モル%、4 モル%、5 モル%、10 モル%、15 モル%、20 モル%、25 モル%、30 モル%、35 モル%、40 モル%、45 モル%、又は約 50 モル%の B_2O_3 を含みうる。上記 B_2O_3 の範囲の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

【0055】

物品 10 は、少なくとも 1 つのアルカリ金属酸化物を含みうる。アルカリ金属酸化物は、化学式 R_2O で表すことができ、ここで、 R_2O は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、及び / 又はそれらの組合せのうちの一つ以上である。物品 10 は、約 0 10

【0056】

さまざまな例によれば、 $R_2O - Al_2O_3$ (すなわち、 R_2O と Al_2O_3 の量の差) は、約 - 12 モル% ~ 約 4 モル%、又は約 - 12 モル% ~ 約 3.8 モル%、又は約 - 10 20

【0057】

物品 10 は、少なくとも 1 つのアルカリ土類金属酸化物及び / 又は ZnO を含みうる。アルカリ土類金属酸化物は化学式 RO で表すことができ、ここで、 RO は、 MgO 、 CaO 、 SrO 、及び BaO のうちの一つ以上である。物品 10 は、約 0 モル% ~ 約 15 モル% 40

【0058】

物品 10 は、約 0 モル% ~ 約 0.5 モル%の SnO_2 、又は約 0.05 モル% ~ 約 2 モル%の SnO_2 を含みうる。例えば、物品 10 は、約 0 モル%、約 0.01 モル%、約 0.05 50

又は約0.05モル%～約1.0モル%のCu又は約0.1モル%～約0.5モル%のCuを含みうる。物品10は、約0.0001モル%のV₂O₅、又は約0.0005モル%～約0.5モル%のV₂O₅、又は約0.001モル%～約0.1モル%のV₂O₅又は約0.001モル%～約0.005モル%のV₂O₅を含みうる。物品10は、約0.05モル%～約1.5モル%のAg、又は約0.1モル%～約1.0モル%のAg又は約0.25モル%～約0.6モル%のAgを含みうる。上記SnO₂、Cu、V₂O₅、又はAgの範囲の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。例えば、物品10は、(i)約0.001モル%～約0.5モル%のAu、(ii)約0.025モル%～約1.5モル%のAg、及び(iii)約0.03モル%～約1.0モル%のCuのうち少なくとも1つを含みうる。Ag、Au、及び/又はCuは、上記モル%値での任意の酸化状態で及び/又は酸化状態の組合せで物品10内に存在しうることが理解されよう。

10

【0059】

さまざまな例によれば、物品10は、紫外線、可視、色、及び/又は近赤外線吸光度を変化させるために、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Se、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Cd、Te、Ta、Re、Os、Ir、Pt、Ti、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及び/又はLuからなる群より選択される少なくとも1つのドーパントをさらに含みうる。ドーパントは、ガラス組成物内に、約0.0001モル%～約1.0モル%の濃度を有しうる。幾つかの例では、Ag、Au、及び/又はCuはドーパントでありうる。

20

【0060】

SiO₂、Al₂O₃、WO₃、MoO₃、WO₃+MoO₃、B₂O₃、R₂O、RO、V₂O₅、Ag、Au、Cu、SnO₂、及びドーパントの上記組成及び組成範囲の各々は、本明細書に概説されるように、ガラスの他の構成成分の任意の他の組成及び/又は組成範囲とともに使用することができることが理解されよう。例えば、表1、2、及び3は、バッチ処理されたままのモル%での物品10の例示的な組成範囲を提供している。

【0061】

30

40

50

【表 1】

表1

構成成分	最小	最大
SiO ₂	40	80
Al ₂ O ₃	1	15
B ₂ O ₃	5	50
R ₂ O	0	15
RO	0	2
ZnO	0	2
P ₂ O ₅	0	3
MoO ₃	0	15
WO ₃	1	15
SnO ₂	0	0.5
Ag	0	1.5
Au	0	0.5
Cu	0	1
CeO ₂	0	1
MoO ₃ +WO ₃	1	18
R ₂ O - Al ₂ O ₃	-12	5

10

20

30

40

50

【 0 0 6 2 】

【表 2】

表2

構成成分	最小	最大
SiO ₂	50	75
Al ₂ O ₃	5	15
B ₂ O ₃	6	25
R ₂ O	3	14
RO	0	1
ZnO	0	1
P ₂ O ₅	0	2
MoO ₃	0	7
WO ₃	2	7
SnO ₂	0.01	0.4
Ag	0	1
Au	0	0.4
Cu	0	0.95
CeO ₂	0.	0.5
MoO ₃ +WO ₃	2	8
R ₂ O - Al ₂ O ₃	-8	3.5

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

【表 3】

表3

構成成分	最小	最大
SiO ₂	60	72
Al ₂ O ₃	7	12
B ₂ O ₃	8	15
R ₂ O	7	12
RO	0	0.5
ZnO	0	0.5
P ₂ O ₅	0	1.5
MoO ₃	0	4
WO ₃	3	4
SnO ₂	0.05	0.3
Ag	0	0.5
Au	0	0.3
Cu	0	0.85
CeO ₂	0	0.25
MoO ₃ +WO ₃	3	6
R ₂ O - Al ₂ O ₃	0	0.75

10

20

【0064】

表4は、ドープされていない状態での物品10の例示的な特性のリストを提供している（例えば、Cu、Ag、Au、及びVがドーパントと見なされ、他のドーパントは含まれない）。表4のデータは、以下の実施例31として概説される組成を有する物品10に対応する。

30

【0065】

【表4】

表4

特性	値
歪み点(°C)	455°
アニール点(°C)	499.6
軟化点(°C)	723.2
膨張(10 ⁻⁷ /°C)	60.3
4°Cでの密度(g/cm ³)	2.509
液相温度(°C)	

40

【0066】

表5は、ドープされていない状態での物品10の標準点での例示的な粘度値を提供している（例えば、Cu、Ag、Au、及びVがドーパントと見なされ、他のドーパントは含まれない）。表5のデータは、以下の実施例31として概説される組成を有する物品10に対応する。

【0067】

50

【表 5】

表5

温度(°C)	粘度(ポアズ)
974.8	125833
1011.8	67629
1049.3	37407
1087.1	21447
1129.4	11992
1165.9	7493
1203.3	4741
1240.8	3054
1278.9	2007
1317.5	1323
1356.8	886
1416.5	524
1457.6	357
1499.8	246
1527.7	200

10

20

【0068】

以下に説明されるように、タングステン含有、モリブデン含有、又は混合タングステンモリブデン含有アルカリガラスの従来形成は、溶融プロセス中の溶融成分の分離によって妨げられてきた。溶融プロセス中のガラス成分の分離は、溶融ガラス内のタングステン及びモリブデンの酸化物、したがってそのような溶融物からキャストされた物品の知覚された溶解限度をもたらした。従来、タングステン、モリブデン、又は混合タングステン - モリブデンをドープしたアルカリ - アルミノ - ホウケイ酸ガラスを、わずかに過アルカリ性になるように配合した場合（例えば、 $R_2O - Al_2O_3 = 約0.25$ モル%以上）、溶融物は、ガラスと、高密度のアルカリタングステン酸塩、アルカリモリブデン酸塩、及び/又は混合アルカリタングステン酸塩 - モリブデン酸塩の液体第2相との両方を形成した。アルカリタングステン酸塩の第2相の濃度は、完全に混合し、高温で溶融し、小さいバッチサイズ（約1000g）を使用することによって最小限に抑えることができたが、完全に排除することはできず、有害な第2の結晶相の形成をもたらした。このアルカリタングステン酸塩相の形成は、溶融の初期段階で起こり、酸化タングステン及び/又は酸化モリブデンが「遊離」又は「非結合」のアルカリ炭酸塩と反応すると考えられている。形成されるホウケイ酸ガラスと比較して、アルカリタングステン酸塩及び/又はアルカリモリブデン酸塩の密度が高いため、それは、急速に分離及び/又は層状化し、るつぼの底に溜まり、密度の有意差に起因してガラスに急速に可溶化しない。 R_2O 構成成分はガラス組成物に有益な特性を提供することができるため、溶融物内の R_2O 成分の存在を単に減少させることは望ましくない場合がある。タングステンが分離するため、それでガラスを飽和させることは困難であり、したがって、本明細書に記載されるように、それをガラスから結晶化させて析出物を形成させることは困難である。

30

40

【0069】

本開示の発明者らによって、均質な単相のW又はMo含有過アルカリ溶融物が「結合」アルカリの使用によって得られうることが発見された。本開示の目的では、「結合」アルカリは、アルミニウム、ホウ素、及び/又はケイ素原子に結合している酸素イオンに結合す

50

るアルカリ元素であり、一方、「遊離」又は「非結合」アルカリは、アルカリの炭酸塩、硝酸塩、又は硫酸塩であり、ケイ素、ホウ素、又はアルミニウム原子にすでに結合している酸素イオンには結合していない。例示的な結合アルカリは、長石、霞石、ホウ砂、スポジューメン、他のナトリウム又はカリウム長石、アルカリアルミニウムケイ酸塩、及び/又はアルカリ及び1つ以上のアルミニウム及び/又はケイ素原子を含む他の酸化物組成物を含みうる。結合形態でアルカリを導入することにより、アルカリは、緻密なアルカリタングステン酸塩及び/又はアルカリモリブデン酸塩の液体を形成するために溶融物中に存在するW又はMoと反応しない可能性がある。さらには、バッチ材料のこの変化は、アルカリタングステン酸塩及び/又はアルカリモリブデン酸塩の第2相を形成することなく、強力な過アルカリ性組成物（例えば、 $R_2O - Al_2O_3 = 約2.0$ モル%以上）の溶融を可能にしよう。これにより、溶融温度と混合方法の変更を可能にし、さらに単相の均質なガラスを製造することもできる。アルカリタングステン酸塩相とホウケイ酸ガラスとは混和しないわけではないため、溶融混合物を長時間攪拌すると、2つの相を混合して単相の物品をキャストすることもできることが理解されよう。

10

【0070】

ガラス溶融物がキャストされてガラス状態の物品へと固化されると、物品10は、該物品10内に結晶相を形成又は変更するために、アニール、熱処理、又は他の方法で熱処理されうる。したがって、物品10は、ガラス状態からガラスセラミック状態へと変換することができる。ガラスセラミック状態の結晶相は、さまざまな形態をとることができる。さまざまな例によれば、結晶相は、物品10の熱処理領域内に複数の析出物として形成される。したがって、析出物は、一般的結晶構造を有しよう。ガラスセラミック状態は、2つ以上の結晶相を含みうる。

20

【0071】

本明細書で用いられる場合、「結晶相」とは、三次元で周期的なパターンに配置された原子、イオン、又は分子から構成される固体である、本開示の物品内の無機材料を指す。さらには、本開示で参照される「結晶相」は、特に明記されていない限り、以下の方法を使用して存在すると決定される。第1に、粉末X線回折（「XRD」）を使用して、結晶性析出物の存在を検出する。第2に、ラマン分光法（「ラマン」）は、XRDが失敗した場合に（例えば、析出物のサイズ、量、及び/又は化学的性質に起因）、結晶性析出物の存在を検出するために使用される。任意選択的に、透過型電子顕微鏡法（「TEM」）は、XRD及び/又はラマン技法によって得られた結晶性析出物の決定を視覚的に確認するか、さもなければ実証するために用いられる。ある特定の状況では、析出物の量及び/又はサイズが、析出物の視覚的確認が特に困難であることが証明されるほど十分に少ない可能性がある。したがって、XRD及びラマンの試料サイズが大きいほど、大量の材料をサンプリングして析出物の存在を決定するのに有利でありうる。

30

【0072】

結晶性析出物は、概してロッド状又は針状の形態を有しよう。析出物は、約1nm～約500nm、又は約1nm～約400nm、又は約1nm～約300nm、又は約1nm～約250nm、又は約1nm～約200nm、又は約1nm～約100nm、又は約1nm～約75nm、又は約1nm～約50nm、又は約5nm～約50nm、又は約1nm～約25nm、又は約1nm～約20nm、又は約1nm～約10nmの最長の長さ寸法を有しよう。析出物のサイズは、電子顕微鏡を使用して測定することができる。本開示の目的では、「電子顕微鏡」という用語は、最初に走査型電子顕微鏡を使用して析出物の最長の長さを視覚的に測定し、析出物を解像不可能な場合は、次に透過型電子顕微鏡を使用して視覚的に測定することを意味する。結晶析出物は、概して、ロッド状又は針状の形態を有しようするため、析出物は、約5nm～約50nm、又は約2nm～約30nm、又は約2nm～約10nm、又は約2nm～約7nmの幅を有しよう。析出物のサイズ及び/又は形態は、均一であるか、実質的に均一であるか、又は変化しようことが理解されよう。概して、物品10の過アルミニウム組成物は、約100nm～約250nmの長さ及び約5nm～約30nmの幅を備えた針状の形状を有する析出物を生成しよう。過アルミニウ

40

50

ム組成物は、酸化ナトリウム、酸化カリウム、及び酸化カルシウムの組合せよりも高い酸化アルミニウムの分子比率を有する組成物である。物品10の過アルカリ性組成物は、約10nm～約30nmの長さ及び約2nm～約7nmの幅を有する針状の析出物を生成しうる。物品10のAg、Au、及び/又はCuを含有する例は、約2nm～約20nmの長さ及び約2nm～約10nmの幅又は直径を有する、ロッド状の析出物を生成しうる。物品10の結晶相の体積分率は、約0.001%～約20%、又は約0.001%～約15%、又は約0.001%～約10%、又は約0.001%～約5%、又は約0.001%～約1%の範囲でありうる。

【0073】

析出物の比較的小さいサイズは、析出物によって散乱される光の量を低減するのに有利であり、ガラスセラミック状態にある場合に、物品10の高い光学的透明度をもたらすことができる。以下でより詳細に説明されるように、析出物のサイズ及び/又は量は、物品10の異なる部分が異なる光学特性を有することができるように、物品10全体にわたって変化させることができる。例えば、析出物が存在する物品10の部分は、異なる析出物(例えば、サイズ及び/又は量)が存在する、及び/又は析出物が存在しない物品10の部分と比較して、光の吸光度、色、反射率、及び/又は透過率、ならびに屈折率の変化をもたらす。したがって、第1の部分34及び第2の部分38は、光の吸光度、色、反射率、及び/又は透過率、並びに屈折率の違いを示しうる。

【0074】

析出物は、タングステン及び/又はモリブデンの酸化物で構成されうる。結晶相は、(i)W、(ii)Mo、(iii)V及びアルカリ金属カチオン、並びに(iv)Ti及びアルカリ金属カチオンのうちの少なくとも1つの酸化物を、結晶相の約0.1モル%～約100モル%含む。理論に縛られはしないが、物品10の熱処理(例えば、加熱処理)中に、タングステン及び/又はモリブデンカチオンが凝集して結晶析出物を形成し、それによってガラス状態をガラスセラミック状態へと変換すると考えられている。析出物中に存在するモリブデン及び/又はタングステンは、還元されるか、又は部分的に還元されうる。例えば、析出物内のモリブデン及び/又はタングステンは、0から約+6、又は約+4から約+6、又は約+5から約+6の間の酸化状態を有しうる。さまざまな例によれば、モリブデン及び/又はタングステンは、+6の酸化状態を有しうる。例えば、析出物は、WO₃及び/又はMoO₃の一般化学構造を有しうる。析出物は、非化学量論的タングステン亜酸化物、非化学量論的モリブデン亜酸化物、「モリブデンブロンズ」、及び/又は「タングステンブロンズ」として知られているであろう。上記アルカリ金属及び/又はドーパントのうち1つ以上が析出物内に存在しうる。タングステン及び/又はモリブデンブロンズは、M_xWO₃又はM_xMoO₃の一般的化学形態をとる非化学量論的タングステン及び/又はモリブデン亜酸化物の群であり、ここで、M=H、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Zn、Ag、Au、Cu、Sn、Cd、In、Tl、Pb、Bi、Th、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及びUであり、0<x<1である。構造M_xWO₃及びM_xMoO₃は、還元されたWO₃又はMoO₃ネットワークのホール(空孔及び/又は隙間)が、M⁺カチオンと自由電子に解離するM原子によってランダムに占有される、固体状の欠陥構造と見なされる。 「M」の濃度に応じて、材料特性は金属から半導体までの範囲に及ぶ可能性があり、それによってさまざまな光吸収及び電子特性を調整することができる。タングステンとモリブデンの混合ブロンズも形成されうる。例えば、タングステンとモリブデンの混合ブロンズM'_xM''_{1-x}ⓐ(ここで、M'はアルカリ(例えば、Li、Na、K、Rb、Cs)であり、0<x<1である)、及びM''_{1-x}ⓐは、WO₃とMoO₃との混合物である。

【0075】

物品10の一部、大部分、実質的にすべて、又はすべては、析出物を形成するために熱処理されうる。例えば、第1の部分34及び第2の部分38は、異なって処理されうる、あるいは、一方の部分(例えば、第1の部分34)が熱処理されず、他方の部分(例えば、

10

20

30

40

50

第 2 の部分 3 8) は熱処理される。熱処理技術には、炉 (例えば、加熱処理炉)、レーザ、及び / 又は物品 1 0 の局所的及び / 又はバルク加熱の他の技術が含まれるが、これらに限定されない。熱処理はまた、基板 1 4 の他のエリア又は領域が加熱されている間、基板 1 4 の領域又はエリアの局所的な冷却 (例えば、ヒートシンク及び / 又はガスのコールドジェットによる) を包含することが理解されよう。熱処理を受けている間、結晶性析出物は、物品 1 0 がガラスセラミック状態を形成するために熱処理される均質な方法で、物品 1 0 内において内部的に核形成する。したがって、幾つかの例では、物品 1 0 は、ガラス部分及びガラスセラミック部分の両方を含みうる。物品 1 0 がバルクで熱処理される (例えば、物品 1 0 全体が炉内に置かれる) 例では、析出物は、物品 1 0 全体にわたって均質に形成されうる。言い換えれば、析出物は、物品 1 0 の表面から物品 1 0 のバルク全体にわたって (すなわち、表面から約 1 0 μm を超えて) 存在しうる。物品 1 0 が局所的に (例えば、レーザを介して) 熱処理される例では、析出物は、熱処理が (例えば、熱源に近接する物品 1 0 の表面及びバルク内において) 十分な温度に達した場合にのみ存在しうる。物品 1 0 は、析出物を生成するために複数の熱処理に供されることが理解されよう。加えて又は代替的に、熱処理を利用して、(例えば、以前の熱処理の結果として) すでに形成された析出物を除去及び / 又は変化させることができる。例えば、熱処理は、析出物の分解及び / 又はそれらの構造、サイズ、及び / 又は化学的性質の変化をもたらす可能性がある。熱処理はまた、1 つ以上のヒートシンク、赤外線遮断剤、及び / 又は物品 1 0 の部分の加熱及び / 又は冷却を加速又は遅延させるように構成された他のアイテムに接触することを含みうる。基板 1 4 の加熱及び / 又は冷却速度のこのような変化は、結晶析出物の量、サイズ、及び / 又は化学的性質に影響を及ぼすことができ、以下でより詳細に説明されるように、第 1 の部分 3 4 と第 2 の部分 3 8 との間の光学特性の変化をもたらしうる。

【 0 0 7 6 】

さまざまな例によれば、物品 1 0 は多色でありうる。本開示の目的では、「多色」という用語は、それに適用される熱処理に基づいて異なる色を示すことができる材料を意味する。W O ₃ は、その広いバンドギャップ (例えば、約 2 . 6 2 e V) と自由キャリア (例えば、電子) の欠如に起因して、N I R 波長の吸収がなく、弱い可視波長の吸収を有するだけである。ドーパントイオン (例えば、N H ₄ ⁺、L i ⁺、N a ⁺、K ⁺、R b ⁺、C s ⁺ など) の挿入 (「インターカレーション」と呼ばれる) により、W O ₃ のタングステン原子の一部が W ⁺ ₆ から W ⁺ ₅ へと還元され、結果として、結晶内に自由電子が生じる。これらの電子は、伝導バンド (例えば、自由電子) とバンドギャップ内の局在状態 (例えば、トラップされた電子) を占有する。結果として、ドーパされた W O ₃ (タングステンブロンズ) は、局在表面プラズモン共鳴により光子エネルギーが 0 . 7 e V 未満の N I R を吸収し、光子エネルギーが小さいポーラロン機構によって 1 . 4 e V 近くになる N I R を絶縁することにより、広い波長範囲 (例えば、> 1 1 0 0 n m) で N I R をブロックする能力を獲得する。同じ方法のドーピング及びその効果が、M o O ₃ を含む組成物、並びに W O ₃ と M o O ₃ の両方を含む組成物に存在することが理解されよう。

【 0 0 7 7 】

A g、A u、及び / 又は C u を利用する従来のガラス組成物は、ナノスケールの金属析出物の形成に依拠して色を生成する。A g、A u、及び / 又は C u カチオンはまた、W O ₃ 及び M o O ₃ にインターカレートして、銀、金、及び / 又は銅タングステンブロンズ、及び / 又は銀、金、及び / 又は銅モリブデンブロンズを形成し、これにより、物品 1 0 は多色光学特性を示すことができる。驚くべきことに、M_xW O ₃ 及び / 又は M_xM o O ₃ 含有物品 1 0 に少量の A g、A u、及び / 又は C u を添加すると、さまざまな色 (例えば、赤、橙、黄、緑、青、さまざまな茶色、及び / 又はそれらの組合せ) は、異なる時間及び温度で材料を熱処理することによって製造することができる。得られた物品 1 0 の形成後の光学試験は、生成された色がアルカリタングステン及び / 又はモリブデンブロンズ相からの光吸収 (例えば、青色又は緑色) 及び金属ナノ粒子 (例えば、金属 A g ⁰、A u ⁰ 及び / 又は C u ⁰) の吸光度特性の単なる合計であるという証拠を示さなかったため、この

結果は全く予想外であった。さらなる分析により、色の調整可能性は、結晶相（例えば、 M_xWO_3 又は M_xMoO_3 ）の上にテンプレートを形成する金属ナノ粒子の集合の形成によるものではないことが実証された。例えば、透過型電子顕微鏡法は、タングステン及び/又はモリブデン含有結晶相の総体積分率、結晶子サイズ、形状、及びアスペクト比が、色に関係なく一定のままであることを明らかにした。同様に、ラマン分光法は、タングステン及び/又はモリブデンブロンズ相を検出したが、任意の形状又はサイズの金属ナノ粒子の存在は検出しなかった。したがって、結果として生じる物品10の色及び多色性は、タングステン及び/又はモリブデン含有結晶子析出物サイズの幾らかの変化からは現れない。

【0078】

上記考察を考慮すると、これらの多色物品10における色調整可能性の起源は、ドーパされた酸化タングステン及び/又は酸化モリブデン析出物のバンドギャップエネルギーの変化に起因すると考えられ、これは、純粋なアルカリ、混合アルカリ金属、及び/又はさまざまな化学量論の純粋な金属タングステン及び/又はモリブデンブロンズを形成するために、析出物へのインターカレートされたアルカリカチオン、並びにAg、Au、及び/又はCuドーパント金属カチオンの濃度から生じる。しかしながら、多色物品10の例は、非化学量論的タングステン、モリブデン、及び/又は混合モリブデン亜酸化物を含む複数の結晶析出物を有し、それらの幾つか又はすべては、ドーパントカチオン（例えば、Ag、Au、及び/又はCuなどの遷移金属）及び/又はアルカリ金属イオンでインターカレートされる。析出物のバンドギャップエネルギーの変化は、それらの化学量論によるものであり、その結果、結晶子のサイズとはほぼ無関係である。したがって、ドーパされた M_xWO_3 又は M_xMoO_3 析出物は、同じサイズ及び/又は形状を維持することができるが、ドーパント「M」の同一性及び濃度「x」に応じて、物品10に多くの異なる色を提供することができる。さらには、熱処理時間及び温度が、化学量論「x」と、おそらくは「M」の同一性を制御すると考えられている。例えば、比較的低温では、 M_xWO_3 及び/又は M_xMoO_3 ブロンズの特徴である青色及び緑色が観察され、ここで、M=アルカリであり、 $0.1 < x < 0.4$ である。これらの「ブルーブロンズ」が形成される温度を上回ると、黄色、赤、及び橙などの色が形成され、これは、 M_xWO_3 の「x」が > 0.4 であり、熱処理時間が長くなると1に近づくことを示唆している。

【0079】

したがって、Mがナトリウム以外のものである場合（すなわち、 $M = Na$ ）、又はMが次の種の組合せである場合に、多色性、又は色の調整可能性は、 M_xWO_3 及び M_xMoO_3 の「M」の濃度及び同一性の関数である：H、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Sn、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Se、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sb、Te、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ta、Os、Ir、Pt、Au、Tl、Pb、Bi、及び/又はU。結果として得られる色は、総ドーパント濃度xと、Mの同一性とに起因するものである（すなわち、電子密度は異なるが、同じ電荷が異なる光学応答を生成することができる種）。理解されるようにx、列挙された種の幾つかは、あるx値まで（すなわち、 $0 < x < 1$ よりも狭い範囲）しかインターカレートできない。これは、カチオンのサイズ及び電荷に起因しうる。例えば、赤、黄、及び/又は橙色は、二価カチオン M' を含む非化学量論的タングステン酸塩化合物から得ることができ、ここで、 M' は、 $M'_2 - xWO_4$ （ここで、 $0 < x < 1$ ）の形態の MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、のうちの1つである。

【0080】

析出物を発生させるため、及び/又は、色及び/又は吸光度を生成するための物品10の熱処理は、単一の工程又は複数の工程を介して達成することができる。例えば、例えば、物品10によって示される色の生成（例えば、 WO_3 及び/又は MoO_3 析出物の形成から始まり、その後、ドーパント種の同時インターカレーション（例えば、結晶へのAg、Au、及び/又はCuカチオン）を伴うその結晶子の部分的還元が続く）は、物品10が

10

20

30

40

50

形成された直後に、又は後の時点で、単一の熱処理で完了することができる。例えば、物品10は、キャストされ、次いで最終形態（例えば、レンズブランク若しくは他の光学的又は美的要素）へと加工され、次いで、色が生成される（例えば、析出物へのAg、Au、及び/又はCuイオンのインターカレーション）温度のすぐ下の温度でアニールされる。このアニーリングは、WO₃及び/又はMoO₃のクラスター化を開始し、その後、高温で二次熱処理を行い、WO₃及び/又はMoO₃結晶のさらなる結晶化及び部分還元、並びにAg、Au、Cu、及び/又は他の種のインターカレーションを可能にして色を生成することができる。

【0081】

析出物を生成する、及び/又はドーパントを析出物にインターカレートする物品10の熱処理は、さまざまな時間及び温度の下で行われうる。物品10の熱処理は、特に断りのない限り、不活性雰囲気（例えば、N₂及び/又は空気）中で行われることが理解されよう。物品10が炉内で熱処理される例では、物品10は、制御された温度上昇を伴って室温で炉内に配置することができ、及び/又はすでに高温にある炉内に「押し込む」ことができる。熱処理は、約400～約1000、又は約400～約700、又は約450～約650の温度で行われうる。例えば、第2の熱処理は、約400、又は約425、又は約450、又は約475、又は約500、又は約505、又は約510、又は約515、又は約520、又は約525、又は約530、又は約535、又は約540、又は約545、又は約550、又は約555、又は約560、又は約565、又は約570、又は約575、又は約580、又は約585、又は約590、又は約595、又は約600、又は約605、又は約610、又は約615、又は約620、又は約625、又は約630、又は約635、又は約640、又は約645、又は約650、又は約655、又は約660、又は約665、又は約670、又は約675、又は約680、又は約685、又は約690、又は約695、又は約700の温度で行われうる。これらの指定された熱処理温度の間のありとあらゆる値及び範囲が物品10について想定されていることもまた理解されよう。

【0082】

熱処理は、約1秒から約24時間、又は約5分～約500分、又は約5分～約300分の時間で実施することができる。例えば、熱処理は、約1秒、又は約30秒、又は約45秒、又は約1分間、又は約2分間、又は約5分間、又は約10分間、又は約15分間、又は約20分間、又は約25分間、又は約30分間、又は約35分間、又は約40分間、又は約45分間、又は約50分間、又は約55分間、又は約60分間、又は約65分間、又は約70分間、又は約75分間、又は約80分間、又は約85分間、又は約90分間、又は約95分間、又は約100分間、又は約105分間、又は約110分間、又は約115分間、又は約120分間、又は約125分間、又は約130分間、又は約135分間、又は約140分間、又は約145分間、又は約150分間、又は約155分間、又は約160分間、又は約165分間、又は約170分間、又は約175分間、又は約180分間、又は約185分間、又は約190分間、又は約195分間、又は約200分間、又は約205分間、又は約210分又は約215分間、又は約220分間、又は約225分間、又は約230分間、又は約235分間、又は約240分間、又は約245分間、又は約250分間、又は約255分間、又は約300分間、行われうる。熱処理は、約6時間以上、7時間以上、8時間以上、9時間以上、10時間以上、11時間以上、12時間以上、13時間以上、14時間以上、又は15時間以上のかなり長い時間にわたって行われうる。物品10及び基板14の加熱及び/又は冷却構成に基づいて、第1の部分34及び第2の部分38はそれぞれ、異なる温度で異なる時間、保持されうる。これらの指定された熱処理期間の間のありとあらゆる値及び範囲が物品10について想定されていることもまた理解されよう。

【0083】

幾つかの例では、次に、物品10は、約0.1/分～約100/分間、又は約0.1

／分～約50／分、又は約0.1／分～約10／分の速度でより低い温度に冷却されうる。例えば、物品10は、より低い温度で、約0.1／分、又は約0.5／分、又は約1／分、又は約1.5／分、又は約2／分、又は約3／分、又は約4／分、又は約5／分、又は約6／分、又は約7／分、又は約8／分、又は約9／分、又は約10／分、又は約20／分、又は約30／分、又は約40／分、又は約50／分、又は約60／分、又は約70／分、又は約80／分、又は約90／分、又は約100／分の速度で冷却されうる。第1の部分34及び第2の部分38などの物品10の異なる部分は、以下でより詳細に説明されるように、異なる速度で冷却されることが理解されよう。例えば、第1の部分34及び第2の部分38は、異なる速度で冷却されて、基板14全体にわたって異なる光学的及び／又は機械的特性を生成することができる。これらの指定された熱処理冷却速度の間のありとあらゆる値及び範囲が物品10について想定されていることもまた理解されよう。

10

【0084】

より低い温度は、およそ室温（例えば、23℃）～約500℃、又はおよそ室温～約400℃、又は約100℃～約400℃でありうる。例えば、より低い温度は、約23℃、約50℃、約75℃、約100℃、約125℃、約150℃、約175℃、約200℃、約225℃、約250℃、約275℃、約300℃、約325℃、約350℃、約375℃、約400℃、又は約425℃、又は約450℃、又は約470℃、又は約500℃でありうる。物品10は、上記時間及び温度のうちの一つ以上を使用して、多段熱処理を受けることができることが理解されよう。これらの指定された熱処理のより低い温度の間のありとあらゆる値及び範囲が物品10について想定されていることもまた理解されよう。

20

【0085】

上記で説明したように、炉の使用に加えて又は代替的に、物品10は、レーザ及び／又は他の局所的な熱源を使用することによって熱処理することができる。局所的な熱源の一例は、第1の部分34及び第2の部分38のうちの一つ以上を局所的に加熱する、物品10及び／又は基板14上に配置された、予熱されたヒートシンクを含みうる。基板14は、予熱されたヒートシンクを配置する前に、室温にあるか、又は予熱されていてもよいことが理解されよう。このような例は、局所的な色又は多色効果を生み出すのに有利でありうる。レーザ及び／又は局所的な熱源は、析出物を生成するのに十分な熱エネルギーを供給して、及び／又はAg、Au、及び／又はCuのうちの一つ以上を析出物にインターカレートして局所的な色を生成することができる。レーザ及び／又は他の熱源は、物品10全体にわたって色及び／又は変化する光学特性を優先的に生成するために、物品10全体にわたってラスタ化又は誘導されうる。レーザ及び／又は局所的な熱源の強度及び／又は速度は、物品10のさまざまな部分が異なる色又は吸光度を示すように、物品10を横切って移動するときに調整することができる。このような特徴は、物品10に印、記号、テキスト、数字、及び／又は像を作成するのに有利でありうる。さらには、このような特徴は、勾配のある色合いを生成するのに有利でありうる。

30

【0086】

上で説明したように、物品10の組成及びそれが受ける熱処理に応じて、物品10はさまざまな色を示しうる。具体的には、物品10は、次の色を示しうる：青、緑、茶色、琥珀色、黄色、橙、赤、赤褐色、中間グレーとブロンズブラウンの濃淡、及び／又はそれらの組合せ。これらの色及び／又は色の組合せのいずれかが、上記で説明したように、物品10全体に及び／又は物品10の局所化された部分（例えば、第1の部分34及び第2の部分38）にバルク生成されることが理解されよう。物品10の色は、3次元のL*a*b*色空間で表すことができ、ここで、L*は明度であり、a*及びb*はそれぞれ、緑-赤及び青-黄色の反対色である。加えて又は代替的に、物品10の色は、X及びYの値で表すこともでき、ここで、Yは輝度であり、Xは、非負になるように選択された円錐応答曲線の混合（例えば、線形結合）である。特に指定しない限り、L*、a*、b*及びX、Y色座標（鏡面反射成分が含まれている）は、熱処理後に圧延シートから切り取られた、研磨された厚さ0.5mmのフラット上で、透過モードのX-Rite比色計を使用

40

50

してD65-10の照明下で収集される。言い換えれば、色座標は透過色座標である。物品10は、約6～約90、又は約6～約85、又は約4～約86、又は約14～約90、又は約21～約88、又は約4.5～約81、又は約39～約90、又は約8～約90、又は約15～約91、又は約28～約92、又は約16～約81、又は約49～約89、又は約41～約96、又は約15.6～約96のL*値を示しうる。物品10は、約-18.6～約49、又は約-13～約41、又は約-9～約38、又は約-14～約31、又は約-11～約36、又は約-12～約29、又は約-12～約26のa*値を示しうる。物品10は、約-7.8～約53.5、又は約-2～約63、又は約2～約70、又は約6～約70、又は約1～約68、又は約1～約65、又は約4～約49、又は約1～約37、又は約4～約24、又は約5～約30のb*値を示しうる。物品10は、約0.24～約0.65、又は約0.31～約0.66、又は約0.27～約0.62、又は約0.29～約0.66、又は約0.30～約0.65、又は約0.29～約0.60、又は約0.31～約0.57、又は約0.3～約0.48のx値を示しうる。物品10は、約0.32～約0.43、又は約0.34～約0.40、又は約0.33～約0.43、又は約0.35～約0.38のY値を示しうる。上記範囲及び値の間のすべての値及び範囲が、L*、a*、b*、X及びYについて予定されていることが理解されよう。さらには、L*、a*、b*、X及びY値のいずれかを、他のL*、a*、b*、X及びY値のいずれかと組み合わせ使用できることが理解されよう。

10

【0087】

物品10は、電磁放射のある特定の波長帯域にわたって吸光度を示しうる。結晶析出物の形成が基板14の吸光度を増加させることから、色の生成に関連して上記のありとあらゆる方法もまた、基板14の吸光度を等しく変化させることが理解されよう。吸光度は、ミリメートルあたりの光学密度(OD/mm)で表すことができる。当業者に理解されるように、光学密度は、物品10を出る光強度と物品10に入る光強度との比の対数である。吸光度データは、ISO 15368に従った測定規則に準拠して、UV/VIS/NIR分光光度計を使用して収集することができる。

20

【0088】

約280nm～約380nmの波長範囲にわたり、物品10の第1の部分34及び/又は第2の部分38は、0.5OD/mm～約20OD/mm、又は約0.5OD/mm～約10OD/mm、又は約0.6OD/mm～約8OD/mm、又は約1OD/mm～約8OD/mm、又は約4OD/mm～約8OD/mmの吸光度を有しうる。例えば、物品10は、約280nm～約380nmの波長にわたり、約0.5OD/mm、又は約1.0OD/mm、又は約1.5OD/mm、又は約2.0OD/mm、又は約2.5OD/mm、又は約3.0OD/mm、又は約3.5OD/mm、又は約4.0OD/mm、又は約4.5OD/mm、又は約5.0OD/mm、又は約5.5OD/mm、又は約6.0OD/mm、又は約6.5OD/mm、又は約7.0OD/mm、又は約7.5OD/mm、又は約8.0OD/mm、又は約8.5OD/mm、又は約9.0OD/mm、又は約9.5OD/mm、又は約10.0OD/mm以上の吸光度を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

30

【0089】

約380nm～約400nmの波長範囲にわたり、物品10の第1の部分34及び/又は第2の部分38は、約0.2OD/mm～約20OD/mm、又は約0.2OD/mm～約10OD/mm、又は約0.2OD/mm～約8OD/mm、又は約1.2OD/mm～約8OD/mm、又は約1.8OD/mm～約7.5OD/mmの吸光度を有しうる。例えば、物品10は、約380nm～約400nmの波長にわたり、約0.5OD/mm、又は約1.0OD/mm、又は約1.5OD/mm、又は約2.0OD/mm、又は約2.5OD/mm、又は約3.0OD/mm、又は約3.5OD/mm、又は約4.0OD/mm、又は約4.5OD/mm、又は約5.0OD/mm、又は約5.5OD/mm、又は約6.0OD/mm、又は約6.5OD/mm、又は約7.0OD/mm、又は約7.5OD/mm、又は約8.0OD/mm、又は約8.5OD/mm、又は約9.0OD/mm

40

50

D / mm、又は約 9.5 OD / mm、又は約 10.0 OD / mm 以上の吸光度を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

【0090】

約 400 nm ~ 約 700 nm の波長範囲にわたり、物品 10 の第 1 の部分 34 及び / 又は第 2 の部分 38 は、0.1 OD / mm ~ 約 6 OD / mm、又は約 0.1 OD / mm ~ 約 4.4 OD / mm、又は約 0.6 OD / mm ~ 約 4.2 OD / mm の吸光度を有しうる。例えば、物品 10 は、約 400 nm ~ 約 700 nm の波長にわたり、約 0.5 OD / mm、又は約 1.0 OD / mm、又は約 1.5 OD / mm、又は約 2.0 OD / mm、又は約 2.5 OD / mm、又は約 3.0 OD / mm、又は約 3.5 OD / mm、又は約 4.0 OD / mm、又は約 4.5 OD / mm、又は約 5.0 OD / mm、又は約 5.5 OD / mm、又は約 6.0 OD / mm の吸光度を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

10

【0091】

約 700 nm ~ 約 2000 nm の波長範囲にわたり、物品 10 の第 1 の部分 34 及び / 又は第 2 の部分 38 は、0.1 OD / mm ~ 約 5.7 OD / mm、又は約 0.1 OD / mm ~ 約 5.8 OD / mm 又は約 0.1 OD / mm ~ 約 5.2 OD / mm の吸光度を有しうる。例えば、約 700 nm ~ 約 2000 nm の波長範囲にわたり、物品 10 は、約 0.2 OD / mm、又は約 0.4 OD / mm、又は約 0.6 OD / mm、又は約 0.8 OD / mm、又は約 1.0 OD / mm、又は約 1.2 OD / mm、又は約 1.4 OD / mm、又は約 1.6 OD / mm、又は約 1.8 OD / mm、又は約 2.0 OD / mm、又は約 2.2 OD / mm、又は約 2.4 OD / mm、又は約 2.6 OD / mm、又は約 2.8 OD / mm、又は約 3.0 OD / mm、又は約 3.2 OD / mm、又は約 3.4 OD / mm、又は約 3.6 OD / mm、又は約 3.8 OD / mm、又は約 4.0 OD / mm、又は約 4.2 OD / mm、又は約 4.4 OD / mm、又は約 4.6 OD / mm、又は約 4.8 OD / mm、又は約 5.0 OD / mm、又は約 5.2 OD / mm、又は約 5.4 OD / mm、又は約 5.6 OD / mm、又は約 5.8 OD / mm の吸光度を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

20

【0092】

約 400 nm ~ 約 1500 nm の波長範囲にわたり、物品 10 は、約 0.04 OD / mm 以上、又は約 0.05 OD / mm 以上、又は約 0.10 OD / mm 以上、又は約 0.15 OD / mm 以上、又は約 0.20 OD / mm 以上、又は約 0.25 OD / mm 以上、又は約 0.30 OD / mm 以上、又は約 0.35 OD / mm 以上、又は約 0.40 OD / mm 以上、又は約 0.45 OD / mm 以上、又は約 0.49 OD / mm 以上、又は約 0.50 OD / mm 以上、又は約 0.55 OD / mm 以上、又は約 0.60 OD / mm 以上、又は約 0.65 OD / mm 以上、又は約 0.60 OD / mm 以上、又は所与の値の間のありとあらゆる吸光度値の第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 との吸光度の差を有しうる。例えば、第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 との吸光度の差は、約 0.04 OD / mm ~ 約 0.70 OD / mm、又は約 0.04 OD / mm ~ 約 0.60 OD / mm、又は約 0.04 OD / mm ~ 約 0.50 OD / mm、又は約 0.04 OD / mm ~ 約 0.49 OD / mm、又は約 0.04 OD / mm ~ 約 0.40 OD / mm、又は約 0.04 OD / mm ~ 約 0.30 OD / mm、又は約 0.04 OD / mm ~ 約 0.20 OD / mm、又は約 0.04 OD / mm ~ 約 0.10 OD / mm の範囲でありうる。

30

40

【0093】

約 400 nm ~ 約 750 nm の波長範囲にわたり、物品 10 は、約 0.04 OD / mm 以上、又は約 0.05 OD / mm 以上、又は約 0.10 OD / mm 以上、又は約 0.50 OD / mm 以上、又は約 1 OD / mm 以上、又は約 5 OD / mm 以上、又は約 10 OD / mm 以上、又は約 15 OD / mm 以上、又は約 20 OD / mm 以上、又は約 25 OD / mm 以上、又は約 30 OD / mm 以上、又は約 35 OD / mm 以上、又は約 40 OD / mm 以上、又は約 45 OD / mm 以上、又は約 49 OD / mm 以上、又は約 50 OD / mm 以上、又は約 55 OD / mm 以上、又は約 60 OD / mm 以上、又は約 65 OD / mm 以上、

50

又は約 60 OD/mm 以上、又は所与の値の間のありとあらゆる吸光度値の第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 との吸光度の差を有しうる。例えば、第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 との吸光度の差は、約 0.04 OD/mm ~ 約 70 OD/mm、又は約 0.04 OD/mm ~ 約 60 OD/mm、又は約 0.04 OD/mm ~ 約 50 OD/mm、又は約 0.04 OD/mm ~ 約 49 OD/mm、又は約 0.04 OD/mm ~ 約 40 OD/mm、又は約 0.04 OD/mm ~ 約 30 OD/mm、又は約 0.04 OD/mm ~ 約 20 OD/mm、又は約 0.04 OD/mm ~ 約 10 OD/mm の範囲でありうる。

【0094】

物品 10 は、第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 との「コントラスト比」を示しうる。コントラスト比は、所与の波長範囲にわたる第 2 の部分 38 の平均吸光度を、同じ波長範囲にわたる第 1 の部分 34 の平均吸光度で割った商として定義される。約 400 nm ~ 約 750 nm の波長範囲にわたり（例えば、可視光）、第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 とのコントラスト比は、約 1、又は約 1.4、又は約 2、又は約 5、又は約 10、又は約 20、又は約 30、又は約 40、又は約 50、又は約 60、又は約 70、又は約 80、又は約 90、又は約 100、又は約 110、又は約 120、又は約 130、又は約 140、又は約 150、又は約 160、又は約 165、又は約 170、又は約 180、又は約 190 又は約 200、又は所与の値の間のありとあらゆる値及び範囲でありうる。例えば、第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 とのコントラスト比又は約 400 nm ~ 約 750 nm の波長範囲は、約 1.4 ~ 約 200、又は約 1.4 ~ 約 190、又は約 1.4 ~ 約 165、又は約 1.4 ~ 約 120、又は約 1.4 ~ 約 90、又は約 1.4 ~ 約 50、又は約 1.4 ~ 約 20、又は約 1.4 ~ 約 10 でありうる。

【0095】

約 750 nm ~ 約 1500 nm の波長範囲にわたり（例えば、可視光）、第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 とのコントラスト比は、約 1、又は約 1.5、又は約 2、又は約 2.5、又は約 3、又は約 3.5、又は約 4、又は約 4.5、又は約 5、又は約 5.5、又は約 6、又は約 6.5、又は約 7、又は約 7.5、又は約 8、又は約 8.5、又は約 9、又は約 9.5、又は約 10、又は約 10.5、又は約 11、又は約 11.5、又は約 12、又は約 12.5、又は約 13、又は約 13.5、又は約 14、又は約 14.5、又は約 15、又は約 15.5、又は約 16、又は約 16.5、又は約 17、又は約 17.5、又は約 18、又は約 18.5、又は約 19、又は約 19.5、又は約 20、又は約 20.5、又は所与の値の間のありとあらゆる値及び範囲でありうる。例えば、約 750 nm ~ 約 1500 nm の波長範囲にわたる第 1 の部分 34 と第 2 の部分 38 とのコントラスト比は、約 1.5 ~ 約 20、又は約 1.5 ~ 約 18、又は約 1.5 ~ 約 14、又は約 1.5 ~ 約 10、又は約 1.5 ~ 約 8、又は約 1.5 ~ 約 5、又は約 1.5 ~ 約 3 でありうる。

【0096】

物品 10 は、電磁放射の異なる波長帯域にわたって異なる透過率を示しうる。透過率はパーセント透過率で表すことができる。透過率データは、ISO 15368 に従った測定規則に準拠して、0.5 mm の厚さを有する試料で UV/VIS/NIR 分光光度計を使用して収集することができる。約 280 nm ~ 約 380 nm の波長範囲にわたり、物品 10 は、0% ~ 約 50%、又は約 0.01 ~ 約 30%、又は約 0.01% ~ 約 0.91% の透過率を有しうる。例えば、物品 10 は、約 280 nm ~ 約 380 nm の波長にわたり、約 0.5%、又は約 5%、又は約 10%、又は約 15%、又は約 20%、又は約 25%、又は約 30%、又は約 35%、又は約 40%、又は約 45% の透過率を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。

【0097】

物品 10 は、約 380 nm ~ 約 400 nm の波長範囲にわたり、0% ~ 約 86%、又は約 0.8% ~ 約 86%、又は約 0% ~ 約 25%、又は約 0.02% ~ 約 13% の透過率を有しうる。例えば、物品 10 は、約 380 nm ~ 約 400 nm の波長にわたり、約 1%、又は約 5%、又は約 10%、又は約 15%、又は約 20%、又は約 25%、又は約 30%、又は約 35%、又は約 40%、又は約 45%、又は約 50%、又は約 55%、又は約 60

%、又は約65%、又は約70%、又は約75%、又は約80%の透過率を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。透過率データは、ISO 15368に従った測定規則に準拠して、0.5mmの厚さを有する試料でUV/VIS/NIR分光光度計を使用して収集することができる。

【0098】

物品10は、約400nm～約700nmの波長範囲にわたり、約0%～約95%、又は約0%～約88%、又は約0%～約82%、又は約0%～約70%、又は約0%～約60%、又は約0%～約50%、又は約0%～約40%、又は約0%～約30%、又は約0%～約20%、又は約0%～約10%、又は約5%～約50%、又は約10%～約70%の透過率を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。透過率データは、ISO 15368に従った測定規則に準拠して、0.5mmの厚さを有する試料でUV/VIS分光光度計を使用して収集することができる。

10

【0099】

約400nm～約700nmの波長範囲にわたり、物品10は、約0%～約90%、又は約0%～約80%、又は約0%～約70%、又は約0%～約60%、又は約0%～約50%、又は約0%～約40%、又は約0%～約30%、又は約0%～約20%又は約0%～約10%の透過率を有しうる。例えば、物品10は、約400nm～約700nmの波長範囲にわたり、約0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、又は90%の透過率を有しうる。上記の値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。透過率データは、ISO 15368に従った測定規則に準拠して、0.5mmの厚さを有する試料でUV/VIS分光光度計を使用して収集することができる。

20

【0100】

物品10は、厚さ1mmで、約400nm～約700nmのすべての波長帯域にわたって、約0.1%～約25%、又は約0.1%～約15%、又は約0.1%～約10%の散乱を示しうる。例えば、物品10は、約25%以下、約24%以下、約23%以下、約22%以下、約21%以下、約20%以下、約19%以下、約18%以下、約17%以下、約16%以下、約15%以下、約14%以下、約13%以下、約12%以下、約11%以下、約10%以下、約9%以下、約8%以下、約7%以下、約6%以下、約5%以下、約4%以下、約3%以下、約2%以下、又は約1%以下の散乱を示しうる。上記の散乱値の間のありとあらゆる値及び範囲が想定されることが理解されよう。散乱データは、ISO 13696 (2002) 光学及び光学機器 - 光学コンポーネントによって散乱された放射の試験方法 (Optics and Photonics - Test methods for radiation scattered by optical components) に準拠して収集される。

30

【0101】

さまざまな例によれば、物品10は、反射鏡のような表面を示しうる。例えば、主面18及び22の1つ以上は、ガラス及び/又はガラスセラミックによって生成される典型的なフレネル反射よりも大きい反射を示しうる。このような例では、物品10は、反射処理を受けて、表面18、22のうちの一方に近接する複数の金属粒子を生成しうる。反射処理は、熱処理と同時に(すなわち、以下により詳細に説明されるように)及び/又は異なる時間(例えば、熱処理の前及び/又は後)で実行することができることが理解されよう。物品10は、このような例では、Ag含有組成物(例えば、Ag+W、Ag+Mo+W、Ag+Au+W、又はAg+Au+Mo+W)から構成されうる。反射処理中、物品10は、約400～約700、又は約500～約600の温度に曝露されうる。例えば、物品10は、約400、又は約425、又は約450、又は約475、又は約500、又は約525、又は約550、又は約575、又は約600、又は約625、又は約650、又は約675、又は約700の温度に曝露されうる。反射処理は、物品10に対して、約0.5分～約360分、行うことができる。反射処理は、金属析出物が形成されるように還元雰囲気で行うことができる。さまざまな例によれ

40

50

ば、反射処理中の物品 10 の周囲の雰囲気は、 H_2 を含みうる。例えば、雰囲気は、約 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、又はそれより大きい H_2 の分圧を有しうる。加えて又は代替的に、物品 10 は、完全燃焼がないように（すなわち、還元性雰囲気を形成するように）ガス / 酸素比が調整される、ガス - 酸素炎に曝露されうる。反射処理（例えば、制御された酸化又は還元雰囲気で行われる）を利用して、物品 10 のバルク又は表面組成をさらに変化させ、次に物品 10 の光吸収を変更することができることが理解されよう。

【0102】

還元雰囲気下での反射処理により、物品 10 内の Ag^+ カチオンが還元されて、可視波長の光（例えば、約 400 nm ~ 約 700 nm）を散乱させるのに十分な大きさ（例えば、 > 50 nm）の金属銀析出物が物品 10 の本体内に形成される。反射処理の時間及び温度を制御することにより、 Ag 金属粒子を、物品 10 の近接表面に制御可能に析出させることができる。例えば、複数の Ag 金属粒子は、主面 18、22 の最初の数マイクロメートル（例えば、0.1 ~ 20 μm ）内に存在しうる。さらに他の例では、金属粒子は、物品 10 の厚さ全体に分布しうる（例えば、物品 10 が十分に薄い例では）。物品 10 の表面の最初の数マイクロメートル内の Ag カチオンのごく一部のみが還元されて金属 Ag 粒子を形成する例では、物品 10 は、可視波長で部分的又は広帯域反射体として機能することができる。したがって、物品 10 の反射色は、それがあある特定の可視波長のみを反射する場合、変更することができる。十分な量の金属銀粒子が形成される場合、物品 10 は、すべての可視波長を均一に反射するように（すなわち、広帯域ミラーとして機能するように）調整されうる。反射処理の所与の温度での時間が増加するにつれて、 Ag 金属粒子がより多くなり、物品 10 内において Ag 粒子がより深く形成される。反射処理を十分な時間及び温度で行うと、金属 Ag 粒子が物品 10 の厚さ全体に析出し、非常に不透明に変化しうる。

【0103】

他の反射処理が実施されることが理解されよう。例えば、部分反射面は、有機物（例えば、砂糖、コーンスターチ、又はグラファイト）を含浸させた粉末化したグラファイト又は粘土のスラリーなどの有機化合物を物品 10 の表面に堆積させ、それを周囲空気中で焼成することによって形成することができる。これにより、有機剤による物品 10 中の銀イオンの局所的な還元が可能になる。このような処理により、さまざまな色及び反射率のパターンを生成することができる。

【0104】

物品 10 は、約 360 nm ~ 約 760 nm の波長帯域にわたって、約 10% 以下、又は約 9% 以下、又は約 8% 以下、又は約 7% 以下、約 6% 以下、約 5% 以下、約 4% 以下、約 3% 以下、約 2% 以下、又は約 1% 以下の反射処理前の反射率を有しうる。反射処理が完了すると、物品 10 は、約 400 nm ~ 約 700 nm の波長帯域にわたって、約 1% 以上、約 2% 以上、又は約 3% 以上、又は約 4% 以上、約 5% 以上、約 6% 以上、約 7% 以上、約 8% 以上、約 9% 以上、約 10% 以上、約 11% 以上、約 12% 以上、約 13% 以上、約 14% 以上、約 15% 以上、約 16% 以上、約 17% 以上、約 18% 以上、約 20% 以上、約 21% 以上、約 22% 以上、約 23% 以上、約 24% 以上、又は約 25% 以上の平均反射率を有しうる。反射色の測定値は、反射モードの D65 - 10 照明条件下で X-Rite 比色計を使用して収集される。

【0105】

反射処理の使用により、熱処理による析出物の形成の前及び / 又は後に、物品 10 の内部に部分的又は高度に反射性のコーティングが生成しうる。言い換えれば、物品 10 は、ガラス状態又はガラスセラミック状態のいずれかで反射性にすることができる。このような特徴は、還元された金属粒子の濃度並びに吸収性析出物の濃度及び化学量論を変化させることによって、物品 10 の完全な消滅をさらに修正可能にするのに有利でありうる。反射性金属粒子は、物品 10 の表面の最初の数マイクロメートル以内に形成され、蒸着又は湿式化学法によって堆積される多くの反射性コーティングのように、材料の表面だけに形成

されるわけではないため、金属粒子の形成は、引っかけ傷、酸、及び塩基に耐性のある、部分的又は広帯域の反射コーティングを生成するのに有利でありうる。

【0106】

次に図2を参照すると、物品10を形成する方法50が示されている。理論に縛られはしないが、タングステン及びモリブデンガラス結晶析出物は、従来のガラス(すなわち、着色及び/又は染色された中間層を使用する)又はガラスセラミックとは根本的に異なる機構で物品10の吸光度を発生させる。したがって、物品10の熱処理中の加熱及び冷却に関連するプロセスステップを調整することにより、冷却に関連するプロセスステップに簡単な変更を加えることによって、光学濃度又は着色に加えて色の調整可能性を容易に調節することができる。

10

【0107】

方法50は、実質的に均質なバルク組成を有する基板14を形成するステップ54から開始することができる。上記で説明したように、基板14は、結晶析出物を含まないガラス状態でありうる。ガラス基板14は、以下でより詳細に説明されるように、同じ又は異なる方法で熱処理することができる第1の部分34及び第2の部分38を含む。ガラス状態の基板14は、物品10に概説されている上記の組成物のいずれかを有しうる。物品10の組成に応じて、基板14は、形成直後にガラス状態にあり、結晶析出物がない場合がありうるが、そのような状況は、本明細書で提供される教示を超えないことが理解されよう。

【0108】

次に、基板14の第1の部分34及び第2の部分38の少なくとも一方を可変的に結晶化して、第1の部分34及び第2の部分38の少なくとも一方内に複数の結晶析出物を形成する工程58が行われる。第1の部分34及び/又は第2の部分38の可変結晶化は、さまざまな方法で実施することができる。熱処理に関連して上で強調された時間、温度、加熱速度、及び冷却速度は、以下に提供される例を通して達成されることが理解されよう。さらには、さまざまな例では、その説明において、第1の部分34及び第2の部分38のうち的一方を強調する可能性があるが、他の部分の使用が本明細書で提供される教示から逸脱しないことが理解されよう。

20

【0109】

可変結晶化の第1の例では、可変結晶化は、基板14の第1の部分34及び第2の部分38を異なる温度で熱処理することによって行われうる。例えば、第1の部分34は、第2の部分38が曝露及び/又は加熱される温度よりも低い温度に曝露及び/又は加熱されうる。第2の部分38が曝露される温度は、結晶析出物の形成を生成するのに十分に高くてもよく、一方、第1の部分34が曝露される温度は、析出物を形成するのに十分に高くななくてもよい。実際には、第1の部分34と第2の部分38との間のこのような温度勾配又は温度差は、さまざまな方法で達成することができる。幾つかの例では、ヒートシンクは、熱処理の前に基板14の第1の部分34上に置くことができ、これは、第1の部分34の温度が、上で強調したように結晶析出物が形成される温度に達しないように機能しうる。加えて又は代替的に、第1の部分34及び第2の部分38を熱処理することは、勾配炉内で第1の部分34又は第2の部分38を選択的に加熱することによって、又は局所加熱によって(例えば、レーザ、赤外線ランプ、ヒートガン、ホットアイテムなどを介して)実行されうる。第1の例の別の実装形態では、予熱されたヒートシンクを第2の部分38上に置くことができるが、第1の部分34には置かれず、その結果、第2の部分38は、基板14の第1の部分34及び第2の部分38を異なる温度で熱処理することによって(すなわち、第1の部分34が室温又はヒートシンクとは異なる別の高温にある)、選択的に結晶化される。

30

40

【0110】

可変結晶化の第2の例では、第1の部分34及び第2の部分38を可変的に結晶化する工程は、基板14の第1の部分34及び第2の部分38を同じ温度で熱処理すること、及び第1の部分34及び第2の部分38を異なる冷却速度で冷却することによって行われうる

50

。第1の部分34及び第2の部分38を異なる速度で冷却することは、さまざまな方法で行われうる。例えば、ヒートシンクは、該ヒートシンクが第2の部分38と同じ温度になるように、熱処理中に基板14の第2の部分38上に置くことができる。熱から取り出されると、ヒートシンクがない第1の部分34は、より速く冷却する傾向があり（すなわち、結晶化温度をより早く下回り、それにより、より少ない及び/又はより小さい結晶析出物が成長する）、一方、ヒートシンクがある第2の部分38は、ヒートシンクの追加の熱質量に起因して、より遅く冷却する傾向がある（すなわち、より多くの及び/又はより大きい結晶析出物、及び/又は異なる化学又は構造の結晶析出物を成長させる）。加えて又は代替的に、第1の部分34及び第2の部分38のうちの一つ以上は、赤外線シールドで覆われうる。赤外線シールドは、基板14の第1の部分34及び第2の部分38のうちの一つ以上の上又は上方に取り外し可能に配置することができるフィルム、コーティング、箔、又は他の構造でありうる。赤外線シールドは、基板14から放出される光の赤外線波長範囲を反射するように構成された金属（例えば、アルミニウム、鉄など）又は他の材料から構成されうる。このような赤外線シールドの使用は、基板14から放出された赤外線を基板14に反射して戻すのに有利であり、その結果、第1の部分34及び第2の部分38のうちの一つ以上の冷却速度が遅くなりうる（すなわち、赤外線の再吸収に起因する）。異なる反射/吸収特性を有する異なる赤外線シールドを第1の部分34及び第2の部分38に使用することができ、その結果、両方の部分（第1の部分34及び第2の部分38）が赤外線シールドを含むが、第1の部分34及び第2の部分38の冷却速度は依然として異なってもよいことが理解されよう。赤外線シールド及び/又はヒートシンクの追加、及び冷却速度の低下により、基板14が高温で費やす時間が増加し、より多くの結晶化が起こる（すなわち、光学特性により大きな影響を及ぼす）。例えば、基板14の第1の部分34及び第2の部分38は、ヒートシンク及び/又は赤外線シールドの使用に起因して、異なる時間の間、約400を超える温度に供されうる。第1の部分34及び第2の部分38を異なる冷却速度で冷却することを可能にするために、基板14が同じ温度で熱処理される必要がないように、ヒートシンク及び/又は赤外線シールドは、勾配温度炉又は第1の部分34及び第2の部分38の不均一な加熱が発生する他の状況で利用されることが理解されよう。

【0111】

第3の例では、第1の部分34及び第2の部分38を可変的に結晶化する工程は、第1の部分34及び第2の部分38の温度を異なる加熱速度で上昇させることを含みうる。例えば、ヒートシンクは、基板14が炉又は他の熱源内に配置される前に、周囲温度で第1の部分34上に配置することができる。炉が結晶化温度まで加熱されると、ヒートシンクの追加された熱質量は、基板14の第1の部分34の加熱速度を遅くする。したがって、第1の部分34は、第2の部分38よりも遅い速度で加熱することができる。ヒートシンクを備えた第1の部分34は、ヒートシンクを備えていない第2の部分38よりも遅い速度で加熱されることから、第1の部分34が結晶化温度で費やす時間は、第2の部分38よりも短くすることができる。第2の部分38の選択的結晶化及び光学密度の増加をもたらす。

【0112】

第4の例では、基板14の第2の部分38は、基板14を可変的に結晶化するために、それに適用される予熱されたヒートシンクを有しうる。基板14は、室温であっても、高温であってもよい。ヒートシンクは、基板14の結晶化温度を上回る温度であってよく、その結果、予熱されたヒートシンクと接触する第2の部分38のエリアが、選択的に結晶化され、また、第1の部分34と比較して光学特性が変化し、基板14が可変的に結晶化される。

【0113】

明確にするために簡潔に説明されているが、可変結晶化の第1、第2、第3、及び第4の例を達成するためのさまざまな方法が存在し、そのような方法は、本明細書で提供される教示から逸脱することなく使用することができることが理解されよう。例えば、基板14

10

20

30

40

50

全体にわたるさまざまな冷却又は加熱は、エアジェット又はバーナ、若しくは誘導された温度勾配を有する型を使用することによって誘導することができる。

【0114】

上記の例を利用することにより、第1の部分34及び第2の部分38は、(a)異なる温度(すなわち、例1及び3)、(b)異なる加熱速度(すなわち、例3)、及び(c)異なる熱保持時間(すなわち、例2及び3)のうちの一つ以上で、基板14の第1の部分34及び第2の部分38を熱処理することによって、可変的に結晶化することができる。上で強調したように、基板14の結晶化は、基板14の光学特性の変化をもたらすことができ、したがって、基板14の可変結晶化は、これらの光学特性の選択的形成をもたらすことができる。例えば、第1の部分34及び第2の部分38のうち少なくとも一方の可変結晶化は、次のうちの少なくとも一つをもたらす：(a)約400nm～約750nmの波長範囲にわたる、約0.03OD/mm～約49OD/mmの第1の部分34と第2の部分38との吸光度の差、及び(b)約750nm～約1500nmの波長範囲にわたる、約0.03OD/mm～約0.69OD/mmの第1の部分34と第2の部分38との吸光度の差。さらには、可変結晶化は、基板14の第1の部分34及び第2の部分38の少なくとも一方に複数の結晶析出物を生成させることができ、その結果、(i)約400nm～約750nmの波長範囲にわたり、第1の部分34と第2の部分38との間に、約0.04OD/mm～約49OD/mmの吸光度の差が存在し、かつ(ii)第1の部分34と第2の部分38とのコントラスト比が、約400nm～約750nmの波長範囲にわたり、約1.4～約165である。

10

20

【0115】

本開示のさまざまな例は、さまざまな特性及び利点を提供することができる。ある特定の組成物に関連して、ある特定の特性及び利点が開示されうるが、開示されるさまざまな特性及び利点は他の組成物に等しく適用可能でありうるということが理解されよう。

【0116】

第1に、本開示の使用は、基板14をパターン化する簡単な低コストの方法を可能にし、結晶化されるように指定された部分(例えば、第1の部分34及び第2の部分38)は、箔、金属、又は絶縁体でマスクングすることのみを必要とする。さらには、開示された方法50は、第1の部分34及び/又は第2の部分38がパターン形成するために絶縁又は加熱されうることから、受動モードおよび能動モードの両方で機能する。バーナ、トーチ、レーザ、ヒートランプ、又はホットフィラメントなどの局所的な熱源を使用してパターン形成することができる。

30

【0117】

第2に、従来の感光性ガラスで必要とされるようなマスクを介した紫外線露光を必要とせずに、勾配のある色合い及び色、有効開口、装飾のためのパターン形成、並びにテキストを、基板14内に生成することができる。このような特徴は、低コストで審美的に心地よい基板14を可能にするのに有利でありうる。さらには、自動車関連の例では、勾配のある色合いを基板14に発生させることができ、これは、高価な段階的ポリビニルブチラル中間層及びインク/フリットボーターに取って代わることができる。

40

【0118】

第3に、物品10及び基板14の組成物は、勾配のある色合い、勾配のある色、パターン形成、及び/又は材料内で「発生」したしるし(例えば、テキスト、像など)を有する(すなわち、エッチング、顔料の堆積、又は他の方法によって適用されない)、自動車及び建築用のグレーディング、消費者電化製品用の筐体、及び眼科用レンズの製造を可能にする。

【0119】

自動車の例では、物品10は、積層ガラスパネルの縁部に塗布されたインク/フリットの除去を補助し、積層プロセスで用いられるシーラントの紫外線保護を提供し、接着剤の継ぎ目を見えないようにすることができる。物品10を製造する開示された方法50では、勾配のある色合い及びエッジシェーディングを達成することができる、これは、紫外線遮断

50

剤として、また美的目的のために役立つ。眼科用レンズの例では、適用するのに費用がかかり、引っかけ傷を被りやすい従来のフィルムを使用せずに、勾配のある色合い及び色を実現することができる。

【0120】

第4に、本明細書に開示される物品10の組成は、既知の銅、銀、及び金をドーブしたガラスとは異なるため、物品10の色は、組成を変更することなく広く調整することができる。したがって、物品10について本明細書に開示されている組成物のファミリーは、着色された物品の製造を合理化するための実用的な解決策を提供することができる。上で説明したように、成形後の熱処理時間及び温度を変えることにより、広範囲の吸光度を達成することができる。したがって、ガラスの単一のタンクを使用して、顧客の要求に応じて複数の特定の色に熱処理することができる物品10を連続的に製造することができる（すなわち、生産のダウンタイムを減らし、使用できない移行ガラスを減らす）。さらには、物品10のさまざまな組成物はまた、物品10全体にわたって熱処理時間及び温度を変化させることによって、ほぼ完全な虹の色を生成することができる（例えば、単一の物品内で虹の色を生成することができる）。色の変化に加えて、知覚された色合い、又は透過率は、物品10全体で変化しうる。物品10自体の色合いを調整することができるため、従来の物品の染色されたプラスチック積層体、フィルム、又は染色されたポリカーボネートレンズを排除することができる。さらには、物品10によって達成される色、反射率、及び/又は色合いは、物品10自体の特性であるため、物品10は、従来のポリマー物品よりも高い環境耐久性（例えば、耐摩耗性及び/又は耐薬品性）を示しうる。特定の用途では、物品10は、サングラスレンズとして（すなわち、物品10は、サングラス着用者を熱及び放射線から保護するために赤外線を吸収することに加えて、多種多様な色を提供することができるため、有利でありうる）、及び/又は自動車又は建築用途で利用することができる（例えば、同じウィンドウペインで勾配フェード又は複数の色が所望される場合、有害な紫外線及び/又は赤外線放射を遮断し、それによってそれらを備える車又は建物の冷暖房負荷を軽減しつつ、モノリシックな物品10すべての複数の色、透過率、及び彩度に関して新しいレベルの柔軟性を設計者に提供する）。例えば、物品10は、ISO 14889:2013及び8980-3:2013、ANSI Z80.3-2001、AS 1067-2003、及びISO 12312-1:2013の規格を満たしうる。

10

20

30

【0121】

第5に、物品10は、さまざまな熱処理を用いて調整可能な光学特性（例えば、色、透過率など）を示すことができるため、勾配炉又は赤外線ランプ下での処理は、単一の材料内にほぼ完全な虹色を生成することができる（例えば、これは、携帯電話又はタブレットの背面などの美的目的にとって望ましい場合がある）。さらには、熱処理が局所化されうるため（例えば、レーザの使用を通じて）、物品10は、パターン化可能及び着色可能でありうる。例えば、レーザ-支援による加熱及び/又は冷却プロセスは、異なる波長を利用して、新しい装飾材料を生成し、物品10内にロゴ及び画像を迅速に生成することができる。レーザ出力及び書き込み速度を最適化することにより、多くの色を実現することができる。さらには、複数の波長を用いたレーザパターンングを使用して、選択的に漂白する（すなわち、析出物の溶解及び化学的变化を通じて選択された領域の色及び/又は色合いを除去する）ことができ、これは、装飾、勾配吸収、又は他の独特の芸術的効果に有用でありうる。

40

【実施例】

【0122】

以下の実施例は、それらを製造する方法を含む、本開示のガラスセラミック材料及び物品のある特定の非限定的な例を表す。

【0123】

次に図3A及び3Bを参照すると、試料1、2、及び3として示される3枚のガラスセラミックウェハ（例えば、基板14）の画像が提供されている。試料1、2、及び3の組成

50

が表 6 に概説されている。

【 0 1 2 4 】

【 表 6 】

表6

構成成分	モル(%)
SiO ₂	55.4061
Al ₂ O ₃	10.8486
B ₂ O ₃	12.6679
Li ₂ O	5.4285
Na ₂ O	6.6304
K ₂ O	0.0230
MgO	0.0148
CaO	0.1906
SnO ₂	0.1428
WO ₃	3.0956
Ag	0.1160
Fe ₂ O ₃	0.0023
Cl-	0.0008
TiO ₂	0.0040
F-	5.4287
合計	100

10

20

【 0 1 2 5 】

試料 1、2、及び 3 は、試料 1 が試料 2 及び 3 に接触しないように、かつ試料 2 が試料 3 を部分的に覆うように、セルラーセラミック片上に配置した。次に、試料 1 ~ 3 を、550 に予熱し、約 40 分間保持した周囲空気電気オープンに押し込んだ（例えば、ステップ 58）。試料 1、2、及び 3 をオープンからセルラーセラミック片上に取り出し、周囲空気中で放冷した。試料 2 が試料 3 と重なっている場合にのみ、強い赤色を有する着色領域 70 が発生した。実験は、試料の冷却速度を変更することによって（例えば、試料 2 を試料 3 の一部の熱ブランケットとして使用することによって）、吸光度の有意な変化を観察することができることを示している。理論に縛られはしないが、着色領域 70 は、重なり合った試料 2 及び 3 のより高い熱質量がよりゆっくりと冷却し、結晶析出物のより大きい体積及び平均サイズをもたらす結果であると考えられている。

30

【 0 1 2 6 】

次に図 3 A ~ 3 D を参照すると、試料 2（図 3 C）及び試料 3（図 3 D）の OD / mm での吸光度スペクトルが提供されている。領域「A」及び「C」（例えば、第 1 の部分 34）は、互いに接触していない試料 2 及び 3 のセクションであった。領域「B」及び「D」（例えば、第 2 の部分 38）は、互いに直接接触しており、試料 2 及び試料 3 のそれぞれの着色領域 70 を形成している。

40

【 0 1 2 7 】

次に図 4 A 及び 4 B を参照すると、表 6 に概説されている組成で製造したガラスセラミックウェハの画像が提供されている。図 4 A では、ウェハは、その上にさまざまなステンレス鋼のワッシャー及びナット（例えば、ヒートシンク）を配置して、周囲空気の電気オープン内で、550 で約 60 分間熱処理した後、ラボベンチで、空気中で冷却されている。次に、ウェハを周囲空気中で放冷した。ワッシャーとボルトが、色を生成する結晶子が

50

形成される温度を上回って熱を長く保持するため、ウェハが冷えると、ワッシャーとナットの周囲の領域が最初は明るくなることに留意されたい。ウェハがさらに冷えると、ワッシャーとナットの周囲及び下の領域がより暗く見える。図 4 B では、完全に冷却された室温のウェハがライトテーブル上に置かれ、光学密度の違いが強調されている。

【 0 1 2 8 】

次に図 4 C を参照すると、ワッシャーを組み込んだ図 4 A のウェハの冷却速度を説明するための時間に対する温度のプロットが提供されている。図 4 C のプロットは、表 6 と同じ組成及び図 4 A と同じ熱処理（550 で 1 時間、次に周囲空気中で冷却）を使用して形成された。冷却中、熱電対を取り付けて、金属ワッシャーに接触していないウェハ（すなわち、図 4 C では「ウェハ」と表示）と、ワッシャーに接触しているウェハ（すなわち、図 4 C では「ワッシャー」と表示）の温度を測定した。データから明らかのように、金属ワッシャーに接触するウェハの部分は、よりゆっくりと冷却された。ウェハ自体は約 1 . 0 4 / 秒の速度で冷却され、金属ワッシャーに接触するウェハは 0 . 6 4 9 / 秒で冷却された（すなわち、約 1 . 6 倍遅い）。金属ワッシャーの存在に関連するこのようなより遅い冷却速度が、結晶子のサイズ及び量を増加させ、それが次に図 4 B で観察される光学パターンを生成したと考えられている。

10

【 0 1 2 9 】

次に図 5 A 及び 5 B を参照すると、表 6 の組成で製造されたウェハの画像が提供されている。図 5 A は、熱処理前にウェハ上に円筒形状のグラフィイト部品を配置した状態で、周囲空気電気オープン内で、550 で約 60 分間熱処理した後に、ラボベンチで、空気中で冷却するウェハの画像である。図 4 A で観察されたものと同様に、グラフィイトがヒートシンクとして機能し、ガラスが色生成温度を上回ったまま維持されるため、グラフィイトの熱の周囲の領域は、最初は透明のままである（図 5 A）。この場合も、部品が冷えると、グラフィイト部品の下の領域が暗くなる（図 5 B）。中空/リング状の形状であるにもかかわらず、得られる色は、部品の実際の形状を反映していないことに留意されたい。理論に縛られはしないが、得られた形状は、部品の大きい熱質量と、グラフィイト部品からの熱の拡散によるものと考えられている。

20

【 0 1 3 0 】

次に図 6 A 及び 6 B を参照すると、表 6 の組成で製造されたウェハの画像が提供されている。図 6 A は、熱処理前にウェハ上に 2 つのステンレス鋼ワッシャーを配置して、周囲空気電気オープン内で、550 で約 60 分間熱処理した後のラボベンチでの空気中でのウェハの冷却の画像である。周囲空気中で冷却すると、図 4 B 及び 5 B で観察されたものと同様の挙動が観察されたが、ウェハをオープンから取り出してから数秒後にワッシャーを取り外すことにより、結果として得られる暗色パターンの解像度が高くなった。

30

【 0 1 3 1 】

次に図 7 A を参照すると、表 6 の組成で製造された 3 つのウェハの画像が提供されている。薄い（すなわち、約 0 . 5 mm）垂鉛メッキされた金属文字（例えば、ヒートシンク及び/又は赤外線シールド）を、熱処理の前に 3 つのウェハの上に置き、その後、周囲空気電気オープン内で、550 で約 1 . 5 時間熱処理し、その後、周囲の空気中で冷却した。金属製ヒートシンクの厚さが薄くなり、熱拡散が減少したことにより、解像度が向上した。

40

【 0 1 3 2 】

次に図 7 A 及び 7 B を参照すると、「E」で示される金属文字 G と接触していない領域（例えば、第 1 の部分 3 4）と、「F」で示される金属文字 G の下にある第 2 の領域（例えば、第 2 の部分 3 8）との間の OD / mm での吸光度スペクトルのプロットが提供されている。

【 0 1 3 3 】

次に図 8 A 及び 8 B を参照すると、表 6 の組成で製造されたウェハの画像が提供されている。アルミ箔層（例えば、赤外線シールド）は、図 7 A に示したものと同様の効果を有する。図示される例では、ウェハを Reynolds（登録商標）アルミ箔で包み、550

50

で約60分間熱処理し、周囲空気中で冷却した(図8A)。図8Bは、さまざまな厚さのアルミ箔ストリップを同じ組成及び熱処理を用いたウェハに巻き付けた結果を示している。両方の部分において、アルミ箔で覆われた領域(例えば、第2の部分38)は、覆われていない領域(例えば、第1の部分34)よりも著しく暗かった。理論に縛られはしないが、アルミ箔の熱質量が小さいため、吸光度の変化は、アルミ箔が赤外線反射器として機能し、これが冷却時に赤外線で発光するウェハの冷却速度を遅くした結果であると考えられている。

【0134】

次に図9Aを参照すると、表6の組成で製造されたウェハの画像が提供されている。金属ナット(例えば、ヒートシンク)の使用は、その局所領域が結晶化温度に達するのを防ぐことによって、接触する領域内のウェハの着色を遅らせるか、又は完全に防ぐように作用することもできる。例えば、金属ナットをウェハ上に置き、ウェハをより短い時間(1~30分)で熱処理し、続いて急速に冷却することにより、金属ナットは、ウェハが結晶化温度に到達するのを妨げることができる。金属ナットは、それが位置づけられているウェハよりもゆっくりと加熱されるため、金属ナットの下領域は、その領域での色生成結晶の形成を遅くする残りの材料よりも低温のまま維持される。図9Aのウェハは、600で7分間熱処理され、周囲空気中で冷却された。金属ナットが配置されたおおよその領域は、ほぼ透明なままであった。

10

【0135】

次に図9A及び9Bを参照すると、「G」で表される、金属ナットに直接接触していた明るい色の領域と、「H」で表される、金属ナットに接触していない試料のより暗く着色した領域とのOD/mm単位での吸光度スペクトルが提供されている。

20

【0136】

次に図10Aを参照すると、表6に提供される組成を有するウェハの画像が、図10Aに提供されている。ウェハを次の方法で処理した:(1)2つのステンレス鋼ワッシャーを周囲空気電気オープン内で700に予熱した;(2)同時に、1枚のアニールされていないウェハを550で5分間保持している周囲空気電気炉に入れた;(3)700のワッシャーを予熱したウェハ上に移し、550で5分間保持した;(4)次に、ウェハをオープンから取り出し、ワッシャーを表面から外し、次いでウェハを550でさらに5分間加熱した;(5)空気中で冷却すると、ワッシャーが置かれた場所の像がウェハ内に現れた。このような熱処理は、ウェハ上に置かれたヒートシンクの温度が結晶化温度又はそれ以上であり、それが置かれたウェハの領域の温度を局所的に上昇させる場合、特定の領域を選択的に結晶化するためにも(すなわち、焼き印のように)使用することができることを示唆している。

30

【0137】

次に図10A及び10Bを参照すると、「I」で表される、金属ワッシャーに接触していない明るい色の領域と、「J」で表される、金属ワッシャーに接触していた試料のより暗く着色した領域のOD/mm単位での吸光度スペクトルが提供されている。

【0138】

次に図11Aを参照すると、図10Aと同様に、図10Aに関連して説明した手法の追加の例が提供されている。次の方法で処理された図10Aの組成を有するウェハの写真が示されている:(1)550に予熱された周囲空気電気炉内にウェハを10分間置いた;(2)同時に、ステンレス鋼ワッシャーをすぐに周囲空気電気炉内で700に予熱した;(3)予熱したワッシャーを炉から取り出し、ウェハの上に置き、さらに550でさらに10分間加熱した;(4)その上にワッシャーを備えたウェハをオープンから取り出した;(5)次に、ワッシャーを表面から直ちに取り外し、ウェハを周囲空気中で放冷した。ワッシャーが接触していたウェハの領域は赤色だったが、接触していない領域は琥珀色であった。

40

【0139】

次に図11A及び11Bを参照すると、「K」で表される鋼ワッシャーに接触していなが

50

った琥珀茶色に着色した領域と、領域「L」で表される、金属ワッシャーの真下にある赤色に着色した領域のOD/mm単位での吸収スペクトルが提供されている。

【0140】

次に表7を参照すると、図3C、3D、7B、9B、10B、及び11Bのプロットに提供される実施例のさまざまな光学特性が提供されている。

【0141】

【表7】

表7

図	領域	平均可視吸光度 (400~750nmのOD/mm)	平均近赤外線吸光度 (750~1500nmのOD/mm)
3C	A	0.30	0.04
3C	B	49.38	0.08
3D	C	0.30	0.04
3D	D	17.66	0.09
7B	E	0.24	0.05
7B	F	0.63	0.09
9B	G	0.07	0.03
9B	H	0.77	0.45
10B	I	0.13	0.07
10B	J	0.18	0.25
11B	K	0.29	0.35
11B	L	0.63	0.69

10

20

【0142】

表8は、領域2/領域1（例えば、第2の部分38を第1の部分34で割ったもの）のOD/mmでの平均可視（400~750nm）及び近赤外線（750~1500nm）吸光度のコントラスト比を提供している。コントラスト比の値は、選択的結晶化から現れる吸光度の変化を示している。

30

【0143】

【表8】

表8

図	可視コントラスト比 (400~750nmのOD/mm)	近赤外線コントラスト比 (750~1500nmのOD/mm)
3C	162.55	1.84
3D	58.44	2.05
7B	2.61	1.94
9B	11.16	13.20
10B	1.41	3.42
11B	2.15	2.00

40

【0144】

次に図12A~図14Bを参照すると、表6に概説された組成物で製造したガラスセラミックウェハの追加の例が提供されている。ガラスセラミックウェハは、異なる光学特性（

50

例えば、透過率、色、光学密度など)を有する複数の部分を提供するために熱処理に供され、それにより、ウェハに勾配のある色合いをもたらした。これらの実施形態では、IR反射コーティング及びさまざまな形状の絶縁コアを含むハイブリッド熱ヒートシンクを使用して、ウェハの局所温度を変化させ、これにより、ウェハの吸光度を変化させた。ヒートシンクは、室温でガラスセラミックウェハに直接接触するか又は近接して置かれ、その後、他の実施形態に関して上でも論じたように、集合体全体が一緒に熱処理された。ヒートシンクに直接接触又は近接していたガラスの部分は、露出部分よりも低温のままであったため、異なる吸光度が得られた。ヒートシンクの形状及びサイズを変えることで、ヒートシンクの影響を受ける領域間に存在する温度デルタの量を制御することができる。さらには、ヒートシンクの形状を使用して、従来の等温アニーラー又は「徐冷窯」を使用して、独自のパターン又は色のグラデーションを生成することができる。

10

【0145】

理論に縛られはしないが、これらのハイブリッドヒートシンクの優れた性能は、熱を排除する広帯域赤外線(IR)反射器と、熱伝導率の低い絶縁体とを組み合わせることに起因している。この反射と不十分な熱伝達との組合せにより、このハイブリッドヒートシンクの影響を受けるガラスセラミックの領域は、単一の材料で作られた他のヒートシンクよりも、熱処理中に長時間低温を維持することが可能になる(例えば、金属又は耐火ブロック)。

【0146】

図12A及び14Aに示されるように、さまざまな形状及びサイズのハイブリッドヒートシンクにより、勾配のある色合いの及び着色されたガラス、例えば勾配のある色合いの及び着色されたサングラスの製造が可能になる。従来、このような段階的なレンズは、2つのガラスプライの間に色合い又は色のグラデーションを有し、ガラス表面にコーティングが施された有機フィルムを積層することによって製造されている。本明細書に開示される実施形態は、ガラスの外側の色合いを発生させる従来の方法と比較して、ガラス内に勾配のある色合いを発生させる。したがって、本明細書に開示される実施形態は、引っかき傷を受けにくく、積層の必要性を排除し、したがってコストを削減するという利点を有する。

20

【0147】

図12Aに示される勾配のある色合いのレンズは、セラミック化されていないレンズブランクを耐火ホルダーに置き、レンズの約半分にシリマナイトコアを備えた「ハイブリッド」ヒートシンクを設置することによって生成された。ヒートシンクの集合体は金属製のレンズキャリア上に置かれ、レンズと直接接触していなかった。熱伝達をさらに遅くするために、半円に似せてカットされたアルミ箔片をヒートシンクの下にあるレンズの反対側の表面に置き、これによりレンズの両面に赤外線反射を提供した。アセンブリ全体は、例えば約510で予熱されたオープンに入れ、その温度で約1時間保持し、1/分で約425に冷却し、その後、炉の速度で室温まで冷却することによって熱処理した。1.9mm厚のレンズのさまざまな領域で吸光度の測定値を収集し、この処理によって生成された色のグラデーションを実証した(図12Bを参照)。試料の上部(図12Aに示されている)では、レンズは濃い青であったが、徐々に明るい青、次に青緑、最後に黄色へと退色した。異なる領域の平均紫外線(UV)、可視(VIS)、及び近赤外線(NIR)透過率が表9に示されている。

30

40

【0148】

【表 9】

表9

波長範囲(nm)	平均透過率(%)			
	1.青色の縁部	2.内側の濃青色	3.内側の黄色	4.黄色の縁部
200~380	0.05	0.01	0.80	1.20
380~750	4.40	9.72	53.26	22.32
750~2000	0.70	2.82	45.59	10.79

10

【0149】

勾配のある色合いの及び勾配のある着色された物体の生成に非常に効果的なヒートシンク設計の一例の実施形態は、図13A~13Eに示されるように、1/8インチ(約3.2mm)の厚さのカオリンウール(例えば、Fiberfrax(登録商標))で巻かれ、次いでアルミ箔(約0.016mmの厚さ)で包まれたシリマナイト耐火コア100(約6cm×2.5cm×2.5cmのサイズ)からなる。シリマナイト及びカオリンウールは絶縁コアとして機能し、アルミ箔は広帯域の赤外線除去を提供し、したがって、レンズの表面から熱の多くを反射する。幾つかの実施形態では、熔融シリカも、コア材料としてシリマナイトの代わりに使用して、同様の結果が得られた。したがって、熱伝導率が1.4~1.6W/m/Kの任意の材料が、これらのハイブリッドヒートシンクのコアとして適していると考えられる。

20

【0150】

図13A及び13Eに示されるように、幾つかの実施形態では、アルミ箔をねじってヒートシンクの上部にポイントを作った。レンズの下側に赤外線反射を提供するために、円形のアルミ箔片をレンズホルダ110の底に置き(図13C)、次に、その上にレンズを置いた(図13D)。

【0151】

次に、1つの例示的なプロセスでは、図13A及び13Bに示されるヒートシンクを、レンズブランクの中心にレンズと直接接触させて置いた(図13E)。次に、アセンブリを、例えば約550に予熱した炉に置き、その温度で約15分間保持し、1/分で約425に冷却し、次いで、炉の速度で室温に冷却することによって熱処理した。図14Aに示されるように、1.9mm厚のレンズのさまざまな領域で吸光度の測定値を収集し、この処理によって生成された色の範囲を実証した(図14Bを参照)。図14Aに示されるように、このヒートシンクは同心の色のグラデーションをもたらした。レンズの外縁は赤色であった。端部から近づくと、色は暗い黄色にシフトし、次に濃青色にシフトした。レンズの中心は水色であった。異なる領域の平均紫外線(UV)、可視(VIS)、及び近赤外線(NIR)透過率が表10に示されている。

30

【0152】

【表10】

表10

波長範囲(nm)	平均透過率(%)			
	1.外側の赤色縁部	2.内側黄色環状部	3.内側濃青色環状部	4.水色中心部
200~380	0	0.05	0.06	0.09
380~750	40	6.17	4.72	6.26
750~2000	50.15	3.71	0.7	1.26

40

【0153】

50

例示的な実施形態に示されるような本開示の要素の構造及び配置は、例示にすぎないことに留意することも重要である。本開示では、本発明の幾つかの実施形態のみが詳細に説明されているが、本開示を検討する当業者は、列挙された主題の新規かつ非自明な教示及び利点から実質的に逸脱することなく、多くの修正（例えば、さまざまな要素のサイズ、寸法、構造、形状、及び比率のバリエーション、パラメータの値、取り付け配置、材料の使用、色、向きなど）が可能であることを容易に理解するであろう。例えば、一体的に形成されたものとして示されている要素は複数の部品で構成されている場合があり、あるいは複数の部品として示されている要素は一体的に形成されていてもよく、インターフェースの操作は、逆にするか、さもなければ変更することができ、構造、及び/又は部材、又はコネクタ、又はシステムの他の要素の長さ又は幅は変更することができ、要素間に提供される調整位置の性質又は数は変更される場合がある。システムの要素及び/又はアセンブリは、多種多様な色、テクスチャ、及び組合せのいずれかで、十分な強度又は耐久性を提供する多種多様な材料のいずれかから構築することができることに留意されたい。したがって、このようなすべての変更は、本発明の範囲内に含まれることが意図されている。他の置換、修正、変更、及び省略は、本発明の精神から逸脱することなく、所望の及び他の例示的な実施形態の設計、動作条件、及び配置においてなされうる。

10

【0154】

記載された任意のプロセス、又は記載されたプロセス内のステップは、他の開示されたプロセス又はステップと組み合わせ、本開示の範囲内の構造を形成しうることが理解されよう。本明細書に開示される例示的な構造及びプロセスは、例示を目的としてあり、限定的なものとして解釈されるべきではない。

20

【0155】

また、本開示の概念から逸脱することなく、前述の構造及び方法に変更及び修正がなされうることにも理解されたい。さらには、このような概念は、特許請求の範囲がその言語によって明示的に別段の定めをしていない限り、以下の特許請求の範囲によってカバーされることを意図しているものと理解されたい。さらには、以下に示す特許請求の範囲は、この詳細な説明に組み込まれて、その一部を構成する。

【0156】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

【0157】

実施形態 1

ガラスセラミックであって、

第 1 の部分及び第 2 の部分を含むケイ酸塩含有ガラス；及び

W 及び Mo の少なくとも一方を含む複数の結晶析出物であって、前記結晶析出物が、前記ケイ酸塩含有ガラスの前記第 1 及び第 2 の部分のうち少なくとも 1 つ内に分布し、前記ガラスセラミックが、400 nm ~ 1500 nm の波長範囲にわたり、0.04 光学密度 (OD) / mm 以上の前記第 1 の部分と第 2 の部分との間の吸光度の差を含む、複数の結晶析出物

を含む、ガラスセラミック。

【0158】

実施形態 2

前記複数の結晶析出物が、 M_xWO_3 及び M_xMoO_3 のうちの 1 つ以上の前記化学形態の酸化物を含み、ここで、M は、H、Li、Na、K、Rb、Cs、Ca、Sr、Ba、Zn、Ag、Au、Cu、Sn、Cd、In、Tl、Pb、Bi、Th、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、及び U のうちの 1 つ以上であり、 $0 < x < 1$ である、実施形態 1 に記載のガラスセラミック。

【0159】

実施形態 3

合計で 0 モル% ~ 15 モル% の WO_3 及び MoO_3 のうちの 1 つ以上をさらに含む、実施形態 1 又は 2 に記載のガラスセラミック。

30

40

50

【 0 1 6 0 】

実施形態 4

次のうちの少なくとも1つ：(i) 0.001モル%～0.5モル%のAu、(ii) 0.025モル%～1.5モル%のAg、及び(iii) 0.03モル%～1モル%のCuをさらに含む、実施形態1から3のいずれかに記載のガラスセラミック。

【 0 1 6 1 】

実施形態 5

次のうちの少なくとも1つ：(i) 0.001モル%～0.5モル%のAu、(ii) 0.1モル%～1モル%のAg、及び(iii) 0.03モル%～1モル%のCuをさらに含む、実施形態1から3のいずれかに記載のガラスセラミック。

10

【 0 1 6 2 】

実施形態 6

前記複数の結晶析出物が、非化学量論的タングステン亜酸化物を含み、さらに、前記複数の結晶析出物に、Ag、Au、及びCuからなる遷移金属の群から選択されるドーパントカチオンがインターカレートされている、実施形態1から5のいずれかに記載のガラスセラミック。

【 0 1 6 3 】

実施形態 7

前記第1の部分と前記第2の部分とのコントラスト比が、400nm～700nmの波長範囲にわたり、1.4～165である、実施形態1から6のいずれかに記載のガラスセラミック。

20

【 0 1 6 4 】

実施形態 8

前記第1の部分と前記第2の部分とのコントラスト比が、750nm～1500nmの波長範囲にわたり、1.5～14である、実施形態1から6のいずれかに記載のガラスセラミック。

【 0 1 6 5 】

実施形態 9

前記前記第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差が、400nm～750nmの波長範囲にわたり、0.04OD/mm～49OD/mmである、実施形態1から6のいずれかに記載のガラスセラミック。

30

【 0 1 6 6 】

実施形態 10

0.0001モル%～0.5モル%のV₂O₅をさらに含む、実施形態1から9のいずれかに記載のガラスセラミック。

【 0 1 6 7 】

実施形態 11

ガラスセラミック物品を形成する方法であって、

実質的に均質なガラス組成物を有する基板を形成する工程であって、前記基板が第1の部分及び第2の部分を含む、工程；及び

40

前記基板の前記第1の部分及び第2の部分のうちの少なくとも一方を可変的に結晶化して、前記第1の部分及び第2の部分のうちの前記少なくとも一方内に複数の結晶析出物を形成する工程

を含み、

前記第1の部分及び第2の部分のうちの前記少なくとも一方を可変的に結晶化する工程が、(a) 400nm～750nmの波長範囲にわたり、0.04OD/mm～49OD/mmの第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差、及び(b) 750nm～1500nmの波長範囲にわたり、0.03OD/mm～0.69OD/mmの第1の部分と第2の部分との間の吸光度の差、のうちの少なくとも1つをもたらす、

方法。

50

【 0 1 6 8 】

実施形態 1 2

前記可变的に結晶化する工程が、前記基板の前記第 1 の部分及び第 2 の部分を異なる温度で熱処理することをさらに含む、実施形態 1 1 に記載の方法。

【 0 1 6 9 】

実施形態 1 3

前記可变的に結晶化する工程が、前記基板の前記第 1 の部分及び第 2 の部分を同じ温度で熱処理すること、及び前記第 1 及び第 2 の部分を異なる冷却速度で冷却することをさらに含む、実施形態 1 1 に記載の方法。

【 0 1 7 0 】

実施形態 1 4

前記可变的に結晶化する工程が、異なる加熱速度で前記第 1 及び第 2 の部分の前記温度を上昇させることをさらに含む、実施形態 1 1 に記載の方法。

【 0 1 7 1 】

実施形態 1 5

ガラスセラミック物品を形成する方法であって、

実質的に均質なガラス組成物を有する基板を形成する工程であって、前記基板が第 1 の部分及び第 2 の部分を含む、工程；及び

前記基板の前記第 1 の部分及び第 2 の部分を (a) 異なる温度、(b) 異なる加熱速度、及び (c) 異なる時間のうちの 1 つ以上で熱処理する工程、

を含み、

前記熱処理する工程が、前記基板の前記第 1 の部分及び第 2 の部分のうちの少なくとも一方に複数の結晶析出物を生成するように行われ、その結果、(i) 4 0 0 n m ~ 7 5 0 n m の波長範囲にわたり、0 . 0 4 O D / m m ~ 4 9 O D / m m の吸光度の差が前記第 1 の部分と第 2 の部分との間に存在し、かつ (i i) 4 0 0 n m ~ 7 0 0 n m の波長範囲にわたり、前記第 1 の部分と前記第 2 の部分とのコントラスト比が 1 . 4 ~ 1 6 5 になる、方法。

【 0 1 7 2 】

実施形態 1 6

前記ガラスセラミック物品が、0 モル % ~ 1 5 モル % の $W O_3$ をさらに含む、実施形態 1 5 に記載の方法。

【 0 1 7 3 】

実施形態 1 7

前記 $W O_3$ が 0 モル % ~ 7 モル % である、実施形態 1 6 に記載の方法。

【 0 1 7 4 】

実施形態 1 8

前記ガラスセラミック物品が、0 モル % ~ 1 5 モル % の $M o O_3$ をさらに含む、実施形態 1 5 から 1 7 のいずれかに記載の方法。

【 0 1 7 5 】

実施形態 1 9

前記 $M o O_3$ が 0 モル % ~ 7 モル % である、実施形態 1 8 に記載の方法。

【 0 1 7 6 】

実施形態 2 0

前記基板の前記第 1 の部分及び第 2 の部分を熱処理する工程が、前記第 1 及び第 2 の部分が異なる時間にわたって 4 0 0 を超える温度に供されるように行われる、実施形態 1 5 から 1 9 のいずれかに記載の方法。

【 符号の説明 】

【 0 1 7 7 】

1 0 物品

1 4 ガラスセラミック

10

20

30

40

50

- 18, 22 主面
- 26 圧縮応力領域
- 30 選択された深さ
- 34 第1の部分
- 38 第2の部分
- 70 着色領域
- 100 耐火コア
- 110 レンズホルダ

【図面】

【図1】

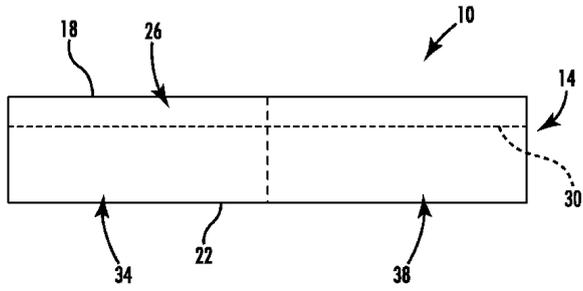


FIG. 1

【図2】

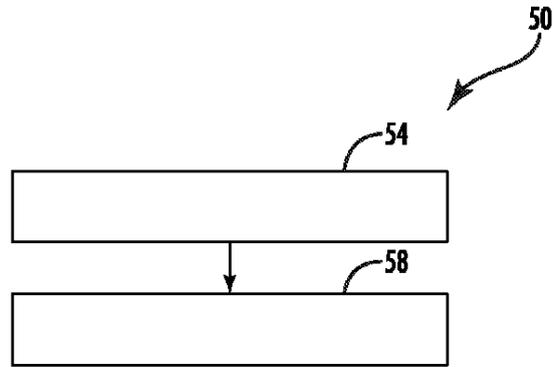


FIG. 2

10

20

30

40

50

【 図 3 A 】

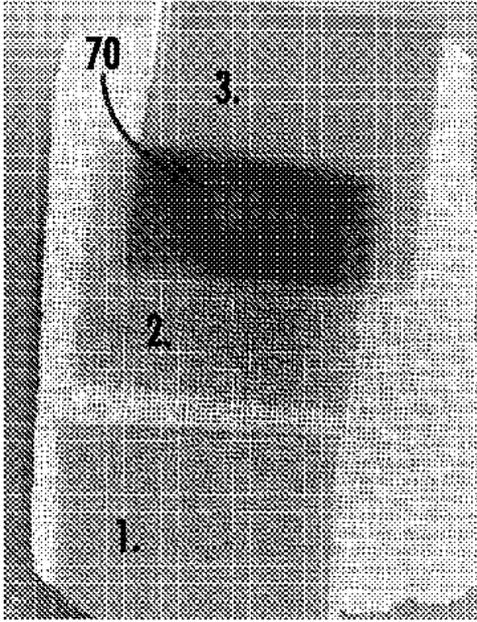


FIG. 3A

【 図 3 B 】

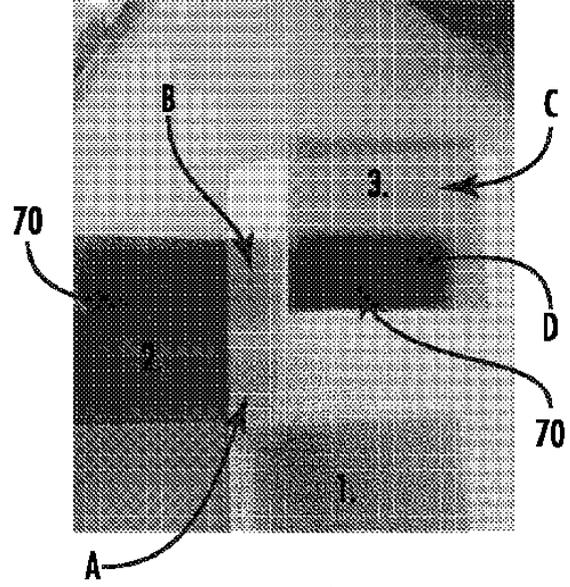
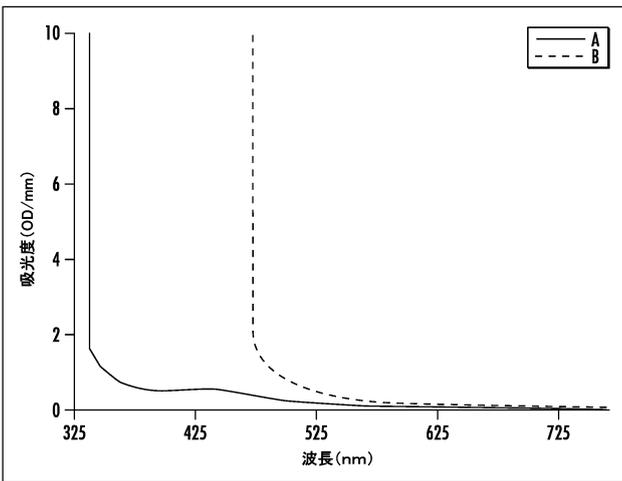


FIG. 3B

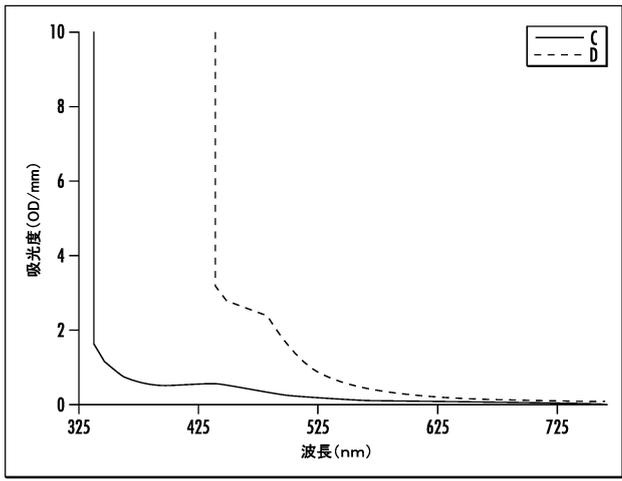
10

20

【 図 3 C 】



【 図 3 D 】



30

40

50

【 図 4 A 】

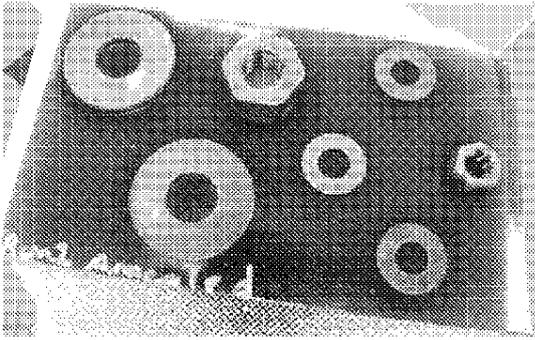


FIG. 4A

【 図 4 B 】

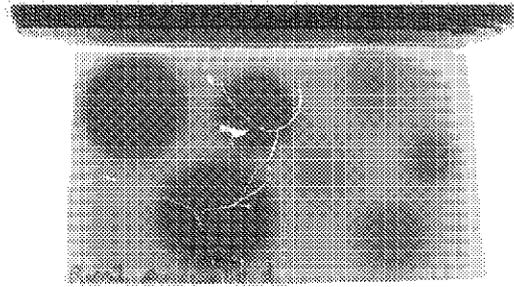
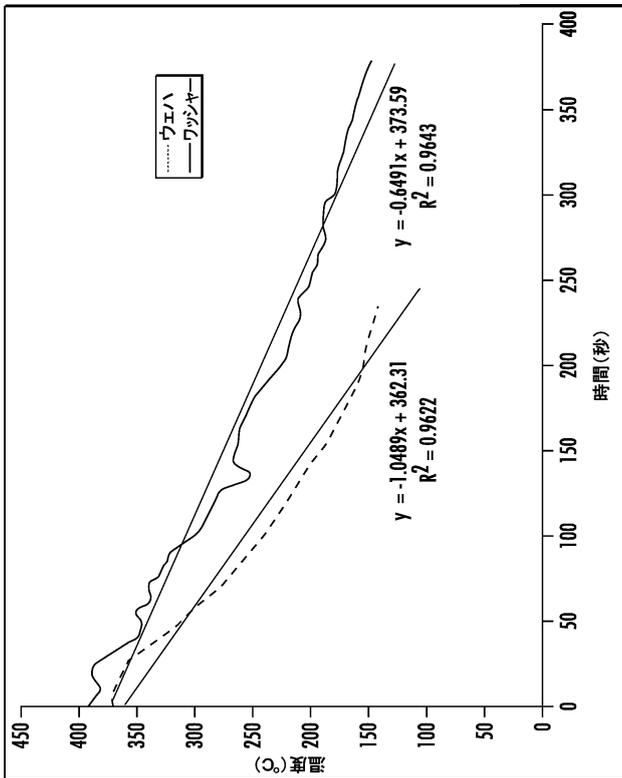


FIG. 4B

10

【 図 4 C 】



【 図 5 A 】

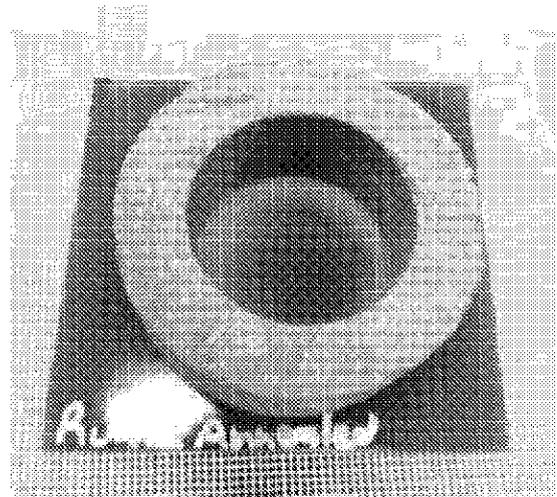


FIG. 5A

20

30

40

50

【 図 5 B 】

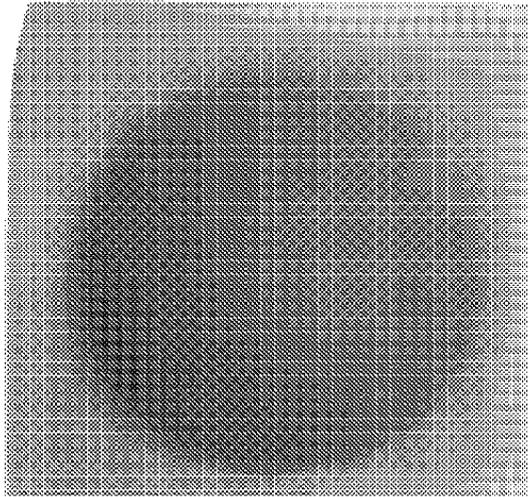


FIG. 5B

【 図 6 A 】

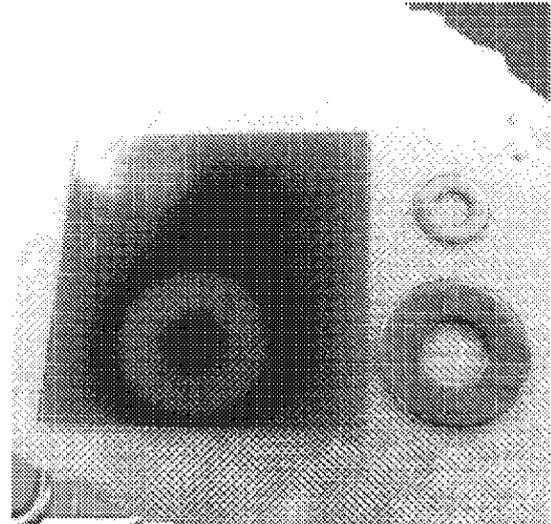


FIG. 6A

10

20

【 図 6 B 】

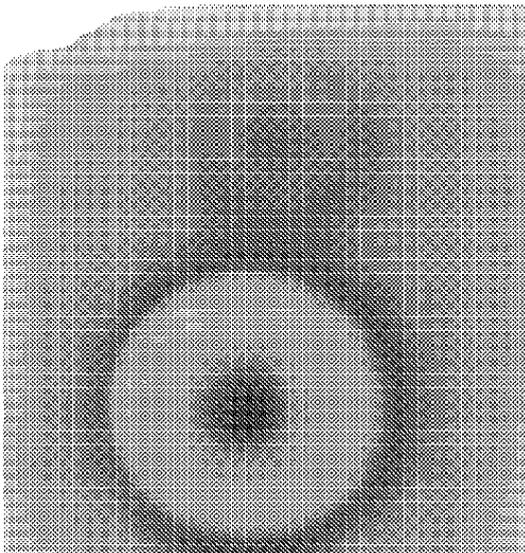


FIG. 6B

【 図 7 A 】

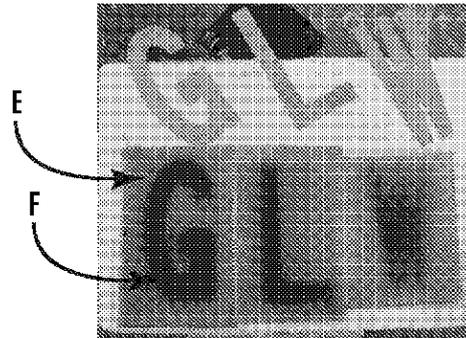


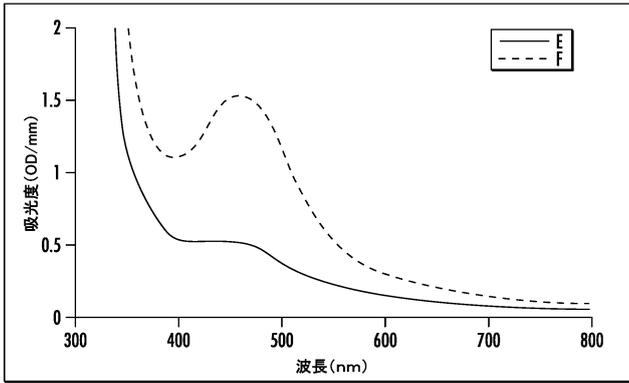
FIG. 7A

30

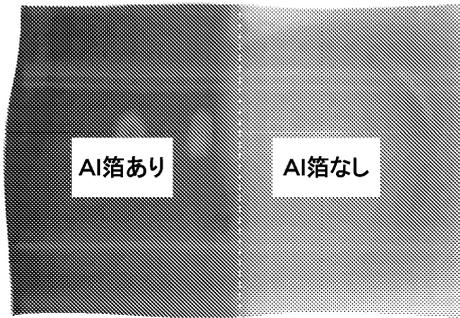
40

50

【図 7 B】

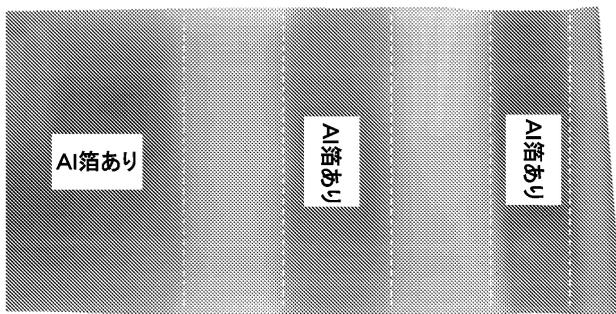


【図 8 A】

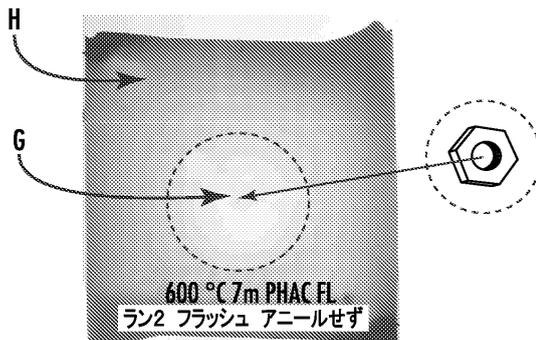


10

【図 8 B】

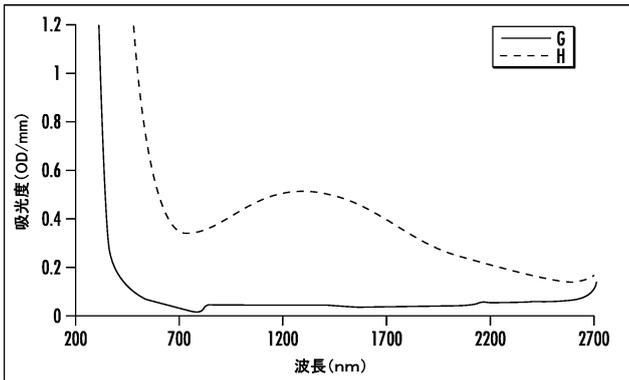


【図 9 A】



20

【図 9 B】



【図 10 A】

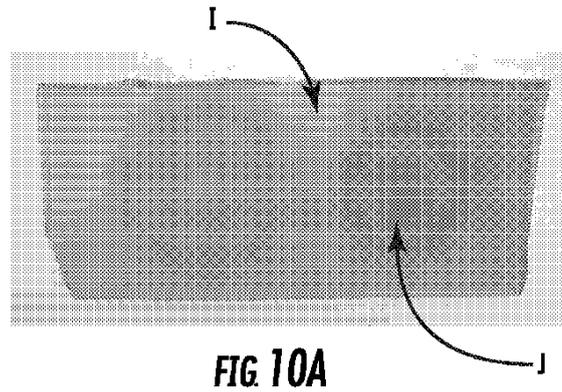


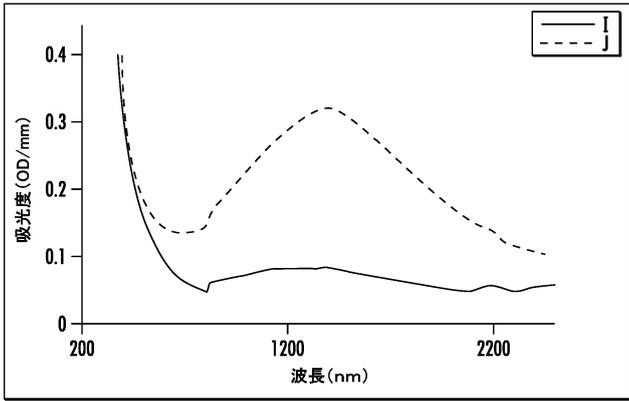
FIG 10A

30

40

50

【図 10 B】



【図 11 A】

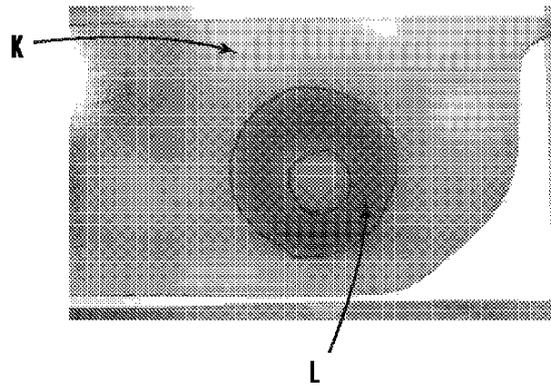
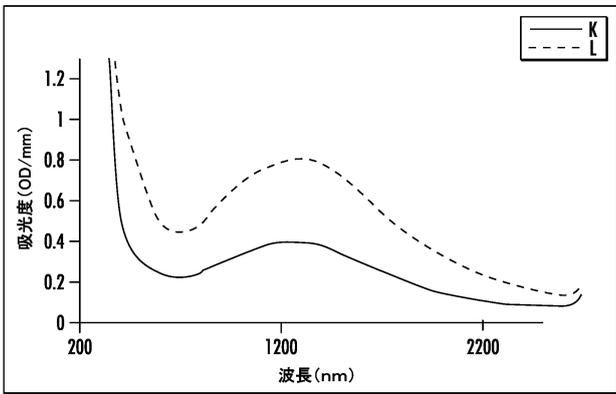


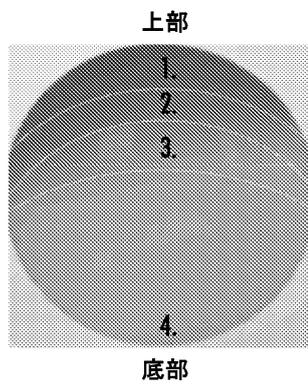
FIG 11A

10

【図 11 B】



【図 12 A】



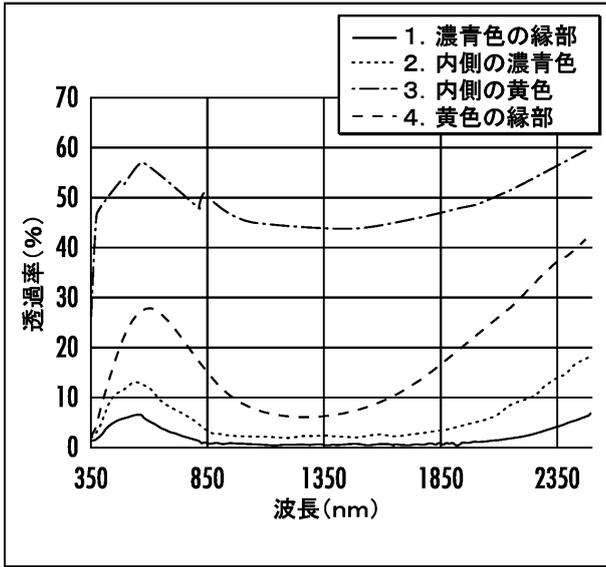
20

30

40

50

【 図 1 2 B 】



【 図 1 3 A 】

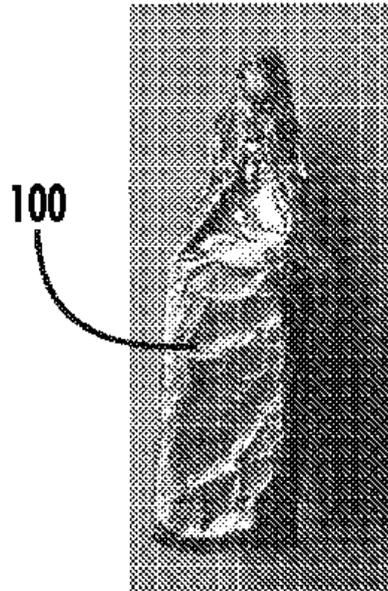


FIG. 13A

10

20

【 図 1 3 B 】

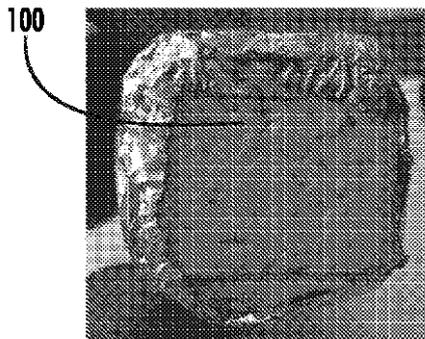


FIG. 13B

【 図 1 3 C 】

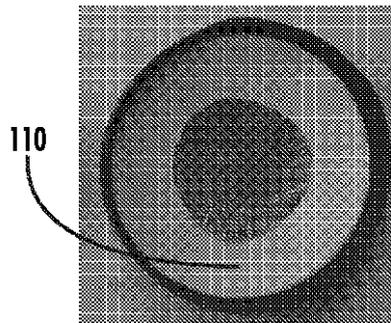


FIG. 13C

30

40

50

【図 13 D】

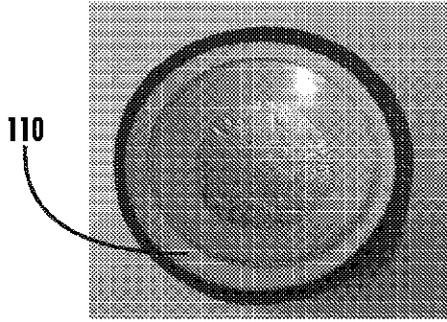


FIG. 13D

【図 13 E】

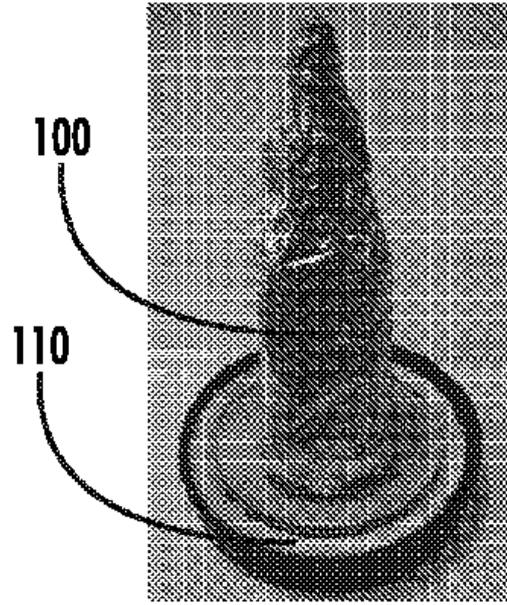


FIG. 13E

10

20

【図 14 A】

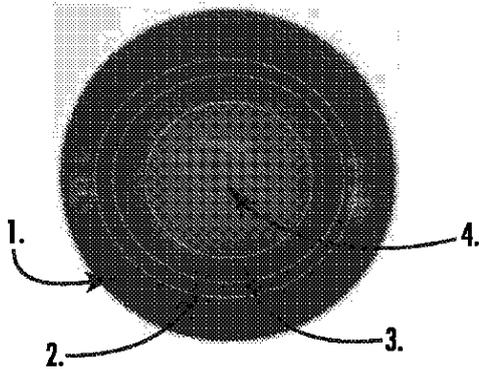
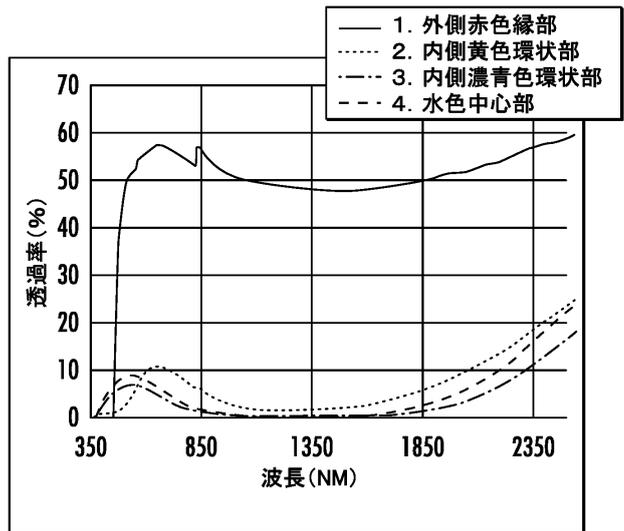


FIG 14A

【図 14 B】



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2020/014244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C3/091 C03C3/118 C03C4/02 C03C4/08 C03C10/00 C03C23/00 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 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	US 3 293 052 A (SAWCHUK LORIS G ET AL) 20 December 1966 (1966-12-20) claim 1 examples 1-29; table 1 -----	1-11										
X	US 2017/362119 A1 (DEJNEKA MATTHEW JOHN [US] ET AL) 21 December 2017 (2017-12-21) claims 1,11 examples 1-90; tables 1,2 -----	1-3,7-11										
X	US 2014/305929 A1 (WEISS EVELIN [DE] ET AL) 16 October 2014 (2014-10-16) claim 21 -----	12-20										
<input 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 : <table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*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)</td> <td>*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</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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	*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date	*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	*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)	*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	*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	*Z* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*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											
E earlier application or patent but published on or after the international filing date	*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											
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)	*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											
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	*Z* document member of the same patent family											
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report										
5 May 2020		15/05/2020										
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 Saldamli, Saltuk										

1

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

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2020/014244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3293052	A	20-12-1966	BE 644989 A 10-09-1964
			DE 1496082 A1 13-02-1969
			GB 1005335 A 22-09-1965
			NL 124218 C 05-05-2020
			US 3293052 A 20-12-1966

US 2017362119	A1	21-12-2017	AU 2017285323 A1 03-01-2019
			BR 112018076280 A2 26-03-2019
			CA 3028117 A1 21-12-2017
			CN 109311730 A 05-02-2019
			EP 3442914 A1 20-02-2019
			JP 2019517987 A 27-06-2019
			KR 20190021332 A 05-03-2019
			TW 201819328 A 01-06-2018
			US 2017362119 A1 21-12-2017
			US 2020002220 A1 02-01-2020
			WO 2017218859 A1 21-12-2017

US 2014305929	A1	16-10-2014	CN 104108881 A 22-10-2014
			EP 2805829 A1 26-11-2014
			FR 3004445 A1 17-10-2014
			JP 6388488 B2 12-09-2018
			JP 2014206368 A 30-10-2014
			KR 20140123917 A 23-10-2014
US 2014305929 A1 16-10-2014			

10

20

30

40

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,N
 E,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,JO,JP,KE,K
 G,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,N
 I,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

(72)発明者 コール, ジェシー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ サウス メイン ストリート 5 0 1

Fターム(参考) 2H148 CA06 CA13 CA14

4G062 AA11 BB01 BB07 CC10 DA05 DA06 DA07 DB03 DB04 DC03
 DC04 DC05 DD01 DD02 DD03 DE01 DE02 DE03 DF01 EA01 EA02
 EA03 EA04 EA10 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04
 ED01 ED02 ED03 EE01 EE02 EE03 EF01 EF02 EF03 EG01 EG02
 EG03 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FE02 FF01 FG01 FH01
 FJ01 FK01 FL01 FL02 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
 HH03 HH04 HH05 HH07 HH08 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02
 MM03 NN05 NN06 NN07 NN08 NN11 NN12