

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02806211.6

B32B 27/30 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)
C03C 17/28 (2006.01)
C03C 17/32 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1265961C

[22] 申请日 2002.3.8 [21] 申请号 02806211.6

[30] 优先权

[32] 2001.3.8 [33] AU [31] PR3621

[86] 国际申请 PCT/AU2002/000265 2002.3.8

[87] 国际公布 WO2002/070254 英 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.8

[71] 专利权人 储普玻璃有限公司

地址 澳大利亚戴阿尼拉

[72] 发明人 费伦茨·切尔 劳埃德·M·卡拉尔

审查员 陈秀娟

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

司

代理人 丁香兰

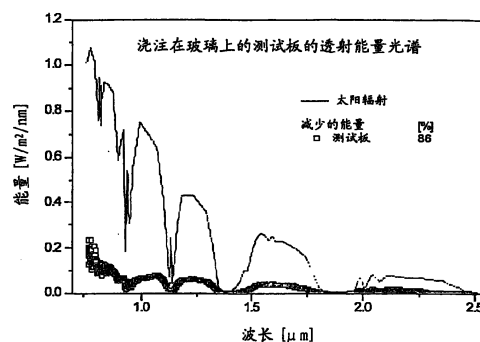
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 5 页

[54] 发明名称

层压的窗用玻璃元件

[57] 摘要

本发明提供了一种包括聚乙烯醇缩丁醛中心层的窗用玻璃层压板，其中中心层每面均涂有聚乙烯醇缩丁醛/红外线染料层。包含染料的聚合物层以溶剂浇注的方式从甲醇里浇注到中心层上从而成型。每层中含有不同的染料，其中相对于每克树脂包含 2 毫克 Epoline III - 125 染料或 2 毫克 Epolite III - 57 染料，并以 10 毫升分析纯甲醇为溶剂溶解后用于浇注，所述聚合物层包括 BN18 型 PVB。在加压和 135 - 140℃ 热处理的条件下，将该聚合物夹在两块玻璃层之间。由总浓度为约 0.1 克/米² 的染料可得到超过 65% 的能量吸收率。可通过由聚合物向层压板边缘的热传导、内反射、球状再辐射和玻璃层的相对隔离作用减弱由吸收造成的热效应。



1. 一种包含光学透明的层压板的层压的窗用玻璃元件，所述的层压板包括至少两层溶剂浇注的由聚合物夹层隔开的聚乙烯醇缩丁醛(PVB) 5 聚合物层，所述的聚乙烯醇缩丁醛聚合物层中分别分散有相应的铵盐染料、二铵盐染料或二季铵盐染料，所述的染料用来吸收频率范围不同或重叠的入射红外辐射，所述的频率范围包括相当于入射的太阳辐射中红外线强度峰的频率，所述的聚乙烯醇缩丁醛聚合物层和夹层组件夹在一层具有紫外线吸收性的外支撑层和一层隔离性的内支撑层之间，来自所述染料 10 的球状发散经内反射被传送到所述的窗用玻璃元件的边缘部分，所述边缘的至少一部分与选用的散热装置结合，所述散热装置用于吸收所述的球状发散并由此散发所述层压的窗用玻璃元件中的热量。

2. 如权利要求 1 所述的层压的窗用玻璃元件，其中选择的所述聚合物层具有优于内支撑层的热传导性能。

15 3. 如权利要求 1 或 2 所述的层压的窗用玻璃元件，其中装备的所述散热装置是将热量从所述至少一个边缘散发到玻璃结构的内部或外部。

4. 如权利要求 3 所述的层压的窗用玻璃元件，其中装备的所述散热装置将热量散发到玻璃结构的外部。

20 5. 如权利要求 3 所述的层压的窗用玻璃元件，其中所述的散热装置是一种散热方式为辐射和/或对流的热物质。

6. 如权利要求 1 所述的层压的窗用玻璃元件，其中所述的聚乙烯醇缩丁醛聚合物的羟基含量至少为 18 重量%，并且其中各聚乙烯醇缩丁醛层具有至少一种铵盐类红外线吸收性染料，所述聚乙烯醇缩丁醛层的 25 成型方法是：形成由所述聚乙烯醇缩丁醛的甲醇溶液和所述的一种或多种染料的饱和甲醇溶液组成的混合物，然后干燥所述的混合物。

层压的窗用玻璃元件

5 技术领域

本发明涉及窗用玻璃层压板。

本发明涉及可具体应用于建筑物玻璃窗的窗用玻璃层压板，但不仅限于此，提到所述的应用仅是出于解释说明的目的，应当理解的是，本发明也可用于其他方面例如汽车玻璃等。

10

背景技术

提供控制建筑物内气候条件所需的能量是经营商业建筑物或保持住宅中的舒适度的开销的一个重要组成部分。在炎热气候条件下，对于具有暴露于较高的太阳辐射通量下的窗户的建筑物或有大面积暴露于太阳辐射的建筑物而言，其主要成本是使用空调进行空气冷却。

控制热量进入建筑物的常规方法是通过在窗用玻璃上着色来缩小穿过窗用玻璃的广谱辐射，从而减少透过窗用玻璃的太阳辐射通量，所用的窗用玻璃可装备或不装备外部的部分反射层。通过这些方法，可减少总通量，从而部分地减少传导至建筑物内部的热量。透明的窗玻璃在紫外线谱区具有天然的最大吸收峰值。虽然地球表面的太阳光谱的紫外线部分具有高能量，但因高层大气的缘故，地球表面的紫外线中的总 EM 通量比例非常小。可见光谱实质上不被透明窗玻璃所吸收，但可被有色玻璃强烈吸收。吸收的能量转化为热量，所得的热量部分地以红外线的形式作球状辐射，其余的以对流传递和传导的方式扩散。除了由吸收的可见光/紫外辐射引起的内部定向的红外部分之外，入射光的红外部分通常直接透射(有折射)进入建筑物内部。就能量密度而言，如果入射的能量密度是通过窗户或玻璃幕墙透射进入建筑物内部的话，则其中红外/可见光占最主要部分。

实际上，能量密度在波长约 600 nm 处达到一个最大值，而在地球表

面,约90%的太阳入射辐射的波长范围在500 nm和1750 nm之间,其中
有多个明显的最大值。

采用着色和/或部分反射膜通常会减少可见光通量,从而需要使用更
强的灯光,而所用的灯光必然产生热量负担。在仅采用着色的情况下,
5 透射进入的热负荷也只是减少了红外线再辐射到建筑物外的那一部分。

国际专利公开号 WO97/44690 公开了一种光学元件,所述的元件包
含一层透明层,所述的透明层包含一层或多层惰性层和一层或多层活性
层,其中所述的惰性层能让电磁辐射以实质不变的形式透射进来,而其
中所述的至少一层活性层包括了一种完全分散于活性层中并能拦截某一
10 波长或某波长范围的电磁辐射的活性材料,该活性层使所拦截的辐射的
能量改变方向而进入所述光学元件的内部,这些层为面对面的关系,在
光学上彼此成对铺设。其中描述的实施方案采用了一种发光体作为所述
的活性材料,用来吸收所述活性层中的红外线,再以发光体从激发态发
光衰减的方式,以球状的形式重新发射红外线。

15 已证实采用聚合物膜中的吸光染料导致红外线耗散的基本设想是可
行的,但还没制得实用的聚合物膜。

发明内容

本发明一方面主要在于一种包含光学透明的层压板的层压的窗用玻
20 璃元件,所述的层压板包括至少两层溶剂浇注的由聚合物夹层隔开的聚
乙烯醇缩丁醛(PVB)聚合物层,所述的聚乙烯醇缩丁醛聚合物层中分别分
散有相应的铵盐染料、二铵盐染料或二季铵盐染料,所述的染料用来吸
收频率范围不同或重叠的入射红外辐射,所述的频率范围包括相当于入
射的太阳辐射中红外线强度峰的频率,所述的聚乙烯醇缩丁醛聚合物层
25 和夹层组件夹在一层具有紫外线吸收性的外支撑层和一层隔离性的内支
撑层之间,来自所述染料的球状发散经内反射被传送到所述的窗用玻璃
元件的边缘部分,所述边缘的至少一部分与选用的散热装置结合,所述
散热装置用于吸收所述的球状发散并由此散发所述层压的窗用玻璃元
件中的热量。

以上层压的窗用玻璃元件中，所选择的所述聚合物层优选具有优于内支撑层的热传导性能。

以上层压的窗用玻璃元件中，所述的聚乙烯醇缩丁醛聚合物的羟基含量至少为 18 重量%，并且其中各聚乙烯醇缩丁醛层具有至少一种铵盐类红外线吸收性染料，所述聚乙烯醇缩丁醛层的成型方法是：形成由所述聚乙烯醇缩丁醛的甲醇溶液和所述的一种或多种染料的饱和甲醇溶液组成的混合物，然后干燥所述的混合物。

所述的聚合物层可包含一种染料，例如采用一种在可见光波段有吸收的染料。采用这种构成时会碰到的一个实际困难，是适用的染料与其分散时所处的聚合物基质几乎倾向于不相容，而且可能会与红外线染料反应。由单层膜缺乏均一性而产生的问题一旦蔓延开来，膜将发生变色并破坏其红外性质，而且当为使两种染料分离而将两层叠加时，所得的玻璃板将会有斑点、呈斑驳状、颜色不均而呈撕裂状。

因此，本发明另一方面在于一种层压的窗用玻璃板，所述的窗用玻璃板包括其中分别分散有相应的染料的至少两层聚合物层、一层聚合物夹层和至少一层具有紫外线吸收性的外支撑层，所述的聚合物层中含有至少两种用来吸收频率范围不同或重叠的红外辐射的染料，所述的频率范围包括相当于入射的太阳辐射中红外线强度峰的频率，所述的聚合物层中至少有一层包含在可见光谱区有吸收性的染料，所述的聚合物夹层介于相邻的带有染料的所述聚合物层之间。

被吸收的红外辐射将作为热量成为分散在层压板中的最主要部分。为了使传导进入建筑物内部的热量最小化，优选将热量从层压板中散发出去，从而减少热量积聚和施加于玻璃结构内部的黑体效应。

因此，另一方面本发明主要在于一种包含光学透明的层压板的层压的窗用玻璃元件，所述的层压板包括其中分别分散有相应的染料的至少两层聚合物层，所述的聚合物层中含有至少两种用来吸收频率范围不同或重叠的红外辐射的染料，所述的频率范围包括相当于入射的太阳辐射中红外线强度峰的频率，所述的聚合物层夹在一层具有紫外线吸收性的外支撑层和一层隔离性的内支撑层之间，所述的窗用玻璃元件具有与选

择的散热装置结合的至少一部分边缘以散发所述层压板中的热量。

所述的内支撑层用隔离材料制成，用于减少热量以对流的方式传递到玻璃结构的内部。所述的至少一层聚合物层可选自热传导性优于普通聚合物的聚合物，而所装备的散热装置用于从窗用玻璃结构的至少一个边缘向其外部散发热量。例如所述的散热装置可以是一种用于将热量传递到外部的热物质，其方式是辐射或对流或同时采用这两种方式。作为选择，所装备的散热装置还可选择性地将热量散发到玻璃结构的内部或外部。通过这种方式，在冬天，滤过的红外线可用于给建筑物供暖，而在夏天，可将截留的热量排至室外。在一个实施方案中，通过安装至少有一边缘外露的层压板，可将大气本身有效地用作所述的散热装置。

可选择内支撑层和外支撑层以及所述的至少一层聚合物层的相对折射率，从而使内反射至层压板边缘的黑体辐射的量达到最大化。

附图说明

图 1 是根据本发明的聚合物中的染料组合物的 FT-NIR(傅里叶变换-近红外)吸收图谱；

图 2 是根据本发明的聚合物中的 Epolite 125 和 Epoline III-57 组合物的 FT-NIR 吸收图谱；

图 3 是根据本发明的聚合物中的 Epolite 染料组合物的 FT-NIR 吸收图谱；

图 4 是太阳的能量图谱；

图 5 是玻璃和 PVB 的层压板的能量吸收图谱；

图 6 是一些 Epolin 组合物的能量吸收图谱；

图 7 是 H.W.Sands 染料体系的能量吸收图谱；

图 8 是样品的能量吸收图谱；

图 9 是样品的能量吸收图谱；以及

图 10 是样品的能量吸收图谱。

具体实施方式

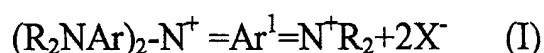
分别构成所述的至少两层聚合物层的聚合物材料可彼此相同或不同，也可分别与聚合物夹层相同或不同。为了提供恒定的折射环境，所述的至少两层的聚合物层使用相同的聚合物材料，而且优选所有的聚合物层均选择相同的材料。在满足相应的染料的相容性的基础上，可以选择任何一种已知的光学透明的具有成膜能力或可浇注成形的热塑性或热固性树脂作为所述的聚合物。

可用例如加热压制或无热压制等适当的成形法，使相应的聚合物成膜或装配成层状结构。如果所用的聚合物是可挤压的热塑性材料，可采用例如共挤出法使聚合物层同时成形。例如，在所述聚合物允许的情况下，可采用例如用于制造层压膜的双鼓泡法等熔吹法，使所述的聚合物层成形。

为了使所述聚合物与例如由热压法形成的玻璃等完全不同的材料能形成紧密的层压结构，所述的聚合物可以是热塑性聚合物或交联聚合物，所述的交联聚合物具有热塑性或为具有热塑性的非交联形式的热固性聚合物。

所述的聚合物按照相对于紫外线吸收性的外支撑层的折射率进行选择，以便在使用中提供所述聚合物层辐射出来的呈球状分散的长波红外线的全内反射率。通过这种方式，由所述染料吸收的能量的选择性透射率是薄板周边的对流和全内反射率的加和。

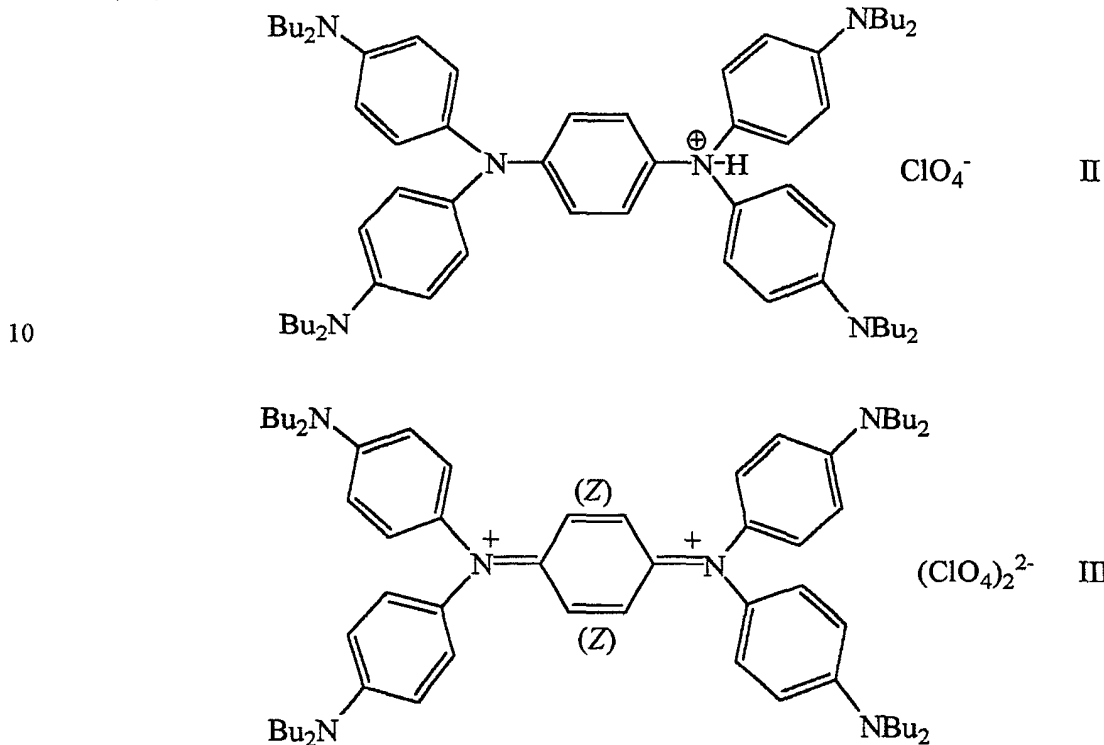
根据所选的聚合物的相容性，选择相应的染料。例如，所用的红外线吸收性染料可选自有机染料、铵盐染料、二铵盐染料、二季铵盐染料或有机酸的金属盐。已意外地发现聚乙烯醇缩丁醛(PVB)聚合物与铵盐染料、二铵盐染料和二季铵盐染料相容，与其相容的染料属于一个特定的种类，该类染料通常为含氮的有机盐，其中的反阴离子衍生于强酸盐例如 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等等。例如所述的染料可以是二价季铵离子盐，其为由通式(I)表示的近红外线吸收性的染料：



其中 $\text{R} = \text{C}_1$ 至 C_6 的烷基； $\text{Ar} =$ 二价苯基，所述的苯基可以是未取代的

或其苯环上可具有一个或多个烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或羰基烷氧基取代基； Ar^1 =醌酮式(quinoidal)苯基，所述的苯基可以是未取代的或其苯环上可具有一个或多个烷基、烷氧基、卤素、硝基、氰基或羰基烷氧基取代基；X=强酸阴离子例如 SbF_6^- 阴离子。

- 5 实验工作例如 Resch-Genger, U.和 Wolfbeis, O.的“高科技应用的近红外线吸收性染料 (Near Infrared Dyes for High Technology Applications)”(Kluwer 学术出版社)已经促成了一系列此类染料包括 Epolin 系列染料的生产。铵盐染料和二铵盐染料的典型结构分别如通式(II)和(III)所示。



可以想像，许多其他聚合物/染料的组合也可能是适用的。为此，可见光谱吸收性的染料可从已知的染料里选取。

- 15 可通过任何适当的方式将所述染料分散到聚合物层中。例如可在聚合物浇注或形成聚合物层前，将所述的染料直接混入聚合物材料。作为选择，也可将所述染料溶于溶剂，所述溶剂优选是聚合物的共溶剂，由此聚合物层可通过溶剂蒸发而作为流延薄膜的形式成型。

20 所述的紫外线吸收性的外支撑层优选玻璃，但也可以是另一层掺有适用的紫外线吸收物质的聚合物层。优选的紫外线吸收性外支撑层应具

有相当于聚合物层的折射特性，由此，在聚合物层与紫外线吸收性外支撑层之间的分界处形成可使由暖热的聚合物层辐射出的长波红外线进行内反射的平面。

5 根据本发明进一步的优选特征，应使所述光学透明的层压板边缘的至少一部分具有一定的结构，以便促使该光学元件所发出的辐射的散发。在一种形式中，可将所述边缘的至少一部分斜切。作为选择，也可将板的边缘与含有导热物质例如金属的吸收器接触。所述的导热物质可包括将热量散发到建筑物外部或墙壁中的对流烟囱的装置。可通过交换装置例如水回收热能，将其采集后作供暖或蒸汽泵之用。

10 可使成型的光学透明的层压板的至少一面为不连续面，以便促使该光学元件所发出的辐射的散发。该不连续形式可包括在至少一面上的至少一个凹槽。另一种不连续形式可包括在至少一面上具有的一个或多个凹陷或波纹。另一种不连续形式可包括在至少一面上的凸缘或凸出物。另一种不连续形态可包括在至少一面的一部分上的刻蚀面。

15 意外的是，已确证仅根据膜中的某一具体染料/聚合物组合的适用性通常无法预测层压板中的聚合物层的性能或稳定性。无需受理论的限制，可以确信的是，层压板的相邻层中的染料表现出一定的交联反应活性，这能影响红外性能、染料体系的稳定性甚至影响到层压板中的聚合物的物理性能。

20 已发现装备聚合物夹层可减弱各染料/聚合物体系之间的相互作用，还发现应优选将同一聚合物用于含染料的聚合物层和内层，以便为可见光波段提供基本均匀的折射特性。已发现装备紫外线吸收性的外层有助于提高聚合物和聚合物/染料体系的稳定性。

25 本发明一方面在于一种窗用玻璃层压板的成型方法，所述的方法包括以下步骤：

(a) 溶剂浇注一层聚乙烯醇缩丁醛膜；

(b) 在所述聚乙烯醇缩丁醛膜的每一表面上溶剂浇注一层聚乙烯醇缩丁醛/染料膜，所述的聚乙烯醇缩丁醛/染料膜均包含至少两种选用的染料，所选的染料用于吸收频率范围不同或重叠的红外辐射，所述的频率

范围包括相当于入射的太阳辐射中红外线强度峰的频率；以及

(c) 在加热并加压的条件下，将步骤(b)所得的多层膜在玻璃板之间进行层压。

还得到确证的是，通过选择特定的溶剂，可使包含具有相对反应性的染料和具有反应性基团的聚合物的用于溶剂蒸发成膜的某组合物变得稳定。例如，聚乙烯醇缩丁醛是具有明显的羟基功能性的聚合物。此类聚合物采用通常方法处理，并在工业级的乙醇里能稳定存在。铵盐染料例如 EPOLIN 染料也在极性溶剂例如丙酮中采用通常方法处理，并能合理地溶于乙醇。但在本发明使用聚乙烯醇缩丁醛来形成含染料的聚合物层时，由 PVB/乙醇//染料/乙醇和 PVB/乙醇//染料/丙酮得到的膜却具有低劣的物理特性和显著下降的红外性能。在加热和加压的条件下在玻璃基材上成型时，如此制得的膜也难于加工，而且会形成过多的气泡。

然而意外的是，虽然铵盐染料的溶解度有限例如以甲醇溶解铵盐，但已发现基于 PVB/甲醇//染料/甲醇体系的溶剂浇注膜显示出优越的成膜性能和染料稳定性。由该体系形成的聚合物组合物已表现出后续熔融加工的能力例如通过挤出法形成具有适用的物理性能和红外染料性能的膜。

本发明在另一方面涉及一种具有成膜能力的聚合物组合物，所述的聚合物组合物含有由聚乙烯醇缩丁醛的甲醇溶液和铵盐类红外线吸收性染料的饱和甲醇溶液组成的混合物，所用的聚乙烯醇缩丁醛具有至少 18 重量%的羟基含量。

本发明的另一方面提供了红外线吸收性聚合物膜的一种成型方法，所述的方法包括以下步骤：形成由聚乙烯醇缩丁醛的甲醇溶液和铵盐类红外线吸收性染料的饱和甲醇溶液组成的混合物，其中所用的聚乙烯醇缩丁醛具有至少 18 重量%的羟基含量；使所述的混合物成为一层液体层；以及通过溶剂蒸发法将所得的液体层干燥成膜。

本发明的另一方面提供了红外线吸收性聚合物膜的一种成型方法，所述的方法包括以下步骤：形成由聚乙烯醇缩丁醛的甲醇溶液和铵盐类红外线吸收性染料的饱和甲醇溶液组成的混合物，其中所用的聚乙烯醇

缩丁醛具有至少 18 重量%的羟基含量；干燥所述的混合物；以及熔融挤出所述的干燥后的混合物从而成膜。

还得到确证的是，所得的浇注薄膜和挤塑薄膜可包含多种染料，并可进一步层压形成光学透明的层压板。因此，在另一方面，本发明提供
5 了一种光学透明的层压板，所述的层压板包括一层聚合物层和至少一层紫外线吸收性的外支撑层，所述的聚合物层包含羟基含量至少为 18 重量%的聚乙烯醇缩丁醛和至少一种铵盐类红外线吸收性染料，选择所述的染料用于吸收频率范围不同或重叠的红外辐射，所述的频率范围包括相当于入射的太阳辐射中红外线强度峰的频率，其中所述聚合物层的成型
10 方法是：形成由羟基含量至少为 18 重量%的聚乙烯醇缩丁醛的甲醇溶液和铵盐类红外线吸收性染料的饱和甲醇溶液组成的混合物，然后干燥所述的混合物。

为了使本发明更易于理解并能产生实际的效果，现将提到以下的实施例，这些实施例可用于详细解释有关本发明的优选实施方案和对比方
15 案。

实施例 1

染料和 PVB 的溶解测试以甲醇为溶剂。使用 BN18 聚合物 (Wacker-Chemie, PILOFORM)。

制备 2 mg 染料/1 克 PVB 的起始混合物，并将其溶于乙醇形成以树脂计的约 40% 溶液。将该溶液用甲醇稀释而使树脂的总浓度为 20%。在
20 连续的步骤中，用所得的溶液浇注玻璃板。在干燥过程中，聚合物层开始较浑浊随后变透明。在此阶段，再浇注第二层连续层。覆盖各载片的染料密度为 0.010-0.026 克/米²。再浇注附加的 PVB 层，使其在热处理后的预期总层厚度为 0.05 mm。在将所述载片干燥过夜后，将其置于 135°C
25 进行热处理 5-10 分钟。将所得的两块载片挤压在一起，从而得到均匀透明层。

测试四种染料：Epolite 125-(AN)、Epolite 178(AM)、Epoline III-57(AL) 和 Spectra IR (红外光谱)920(AO)。由此形成的组合及其特性如表 I 所示。

表 I

组合	染料密度(克/米 ²)	IR930 吸收率(%)	厚度(微米)
AN-AN	0.052	57	515
AN-AM	0.050	50	495
AN-AL	0.047	53	473
AN-AO	0.038	60	517
AM-AM	0.049	33	412
AM-AL	0.060	67	450
AM-AO	0.046	50	530
AL-AL	0.065	87	525
AL-AO	0.059	67	525
AO-AO	0.017	17	522
PVB	0	3	552

使用 Perkin-Elmer FT(傅里叶变换)光谱仪测定所得样品在 13000 至 4000cm⁻¹ 能量范围内的近红外光谱, 所述的范围相当于波长 670 至 2500 nm。图 1 显示了不同组合的吸收光谱。

- 5 Epoline III-57 在波长接近 1000 nm 处具有异常的高吸收性, 但实际上在更长的波长范围内并无吸收。Epolite 125 在较低波长区具有良好的吸收性, 但其在更高的能量范围内相对地不起作用。这两种染料组合的红外吸收光谱如图 2 所示。

- 10 再以纯甲醇为溶剂制备 Epolite 125 和 Epolite 178 的溶液, 其配比为 8 mg 染料/1 克树脂。Epolite 178 在此溶液中不能完全溶解。在玻璃上浇注形成一层该溶液的液体层, 再与同样的层合用, 以及与由配比为 1 mg 染料 Epoline III-57 对 1 克树脂的甲醇溶液形成的双层合用。其染料密度及相应层厚度的 IR930 吸收率列于表 II。

表 II

组合	染料密度(克/米 ²)	IR930 吸收率(%)	厚度(微米)
57/25.78	0.06/0.95	92	300
25.78/57	0.95/0.06	86	320
25.78/25.78	2.36	95	135
57/57	0.11	90	230

- 15 形成了具有黄/绿颜色的透明层。所述聚合物层的 FT-NIR 吸收光谱如图 3 所示。

所得的聚合物层具有极高的近红外线吸收性。在设备显示的吸收率数值高于 1 时, 可能存在一些刻度误差。

所得的 IR930 吸收率数值与 FT-NIR 数据相符合。Epolite 125 在较长

的波长范围内能保证高吸收率，Epoline III-57 可在 1000 nm 处保证良好的吸收性，这个波长对应于入射的太阳辐射光谱的中等红外能量峰的位置(参见图 4)。

封入厚度为 1 mm 的两层玻璃板之间、层厚度为 0.5 mm 的 PVB 的
5 FT-NIR 吸收图谱如图 5 所示。所述的附图也显示了单层和双层厚度为 3 mm 的玻璃板的吸收图谱。这种玻璃板可用于最终样品的制备。

PVB 除了有两个吸收波段之外，一直到 2000 nm 具有均匀的较低的吸收性。这些波段同样出现在图 1-3 中。所检测的厚玻璃板在整个范围内显示出更高而均匀的吸收率水平，并在 900-1400 nm 范围内有一个宽峰。

10 结论

Epolite 125 染料和 Epoline III-57 染料适用于所述层压板的制备。所述的染料使用时可采用 0.1-0.3 克/米² 的浓度。从甲醇溶液中浇注到玻璃平面上形成的双层中所述染料的用量可为 1 克 BN18 树脂对应 2 mg 染料。可通过浇注 PVB 甲醇溶液形成额外的 PVB 层达到所需的层厚度。两个
15 有涂层的玻璃表面完全干燥后，在 135℃ 的温度下，对其进行加热并将其压在一起从而形成本发明的层压玻璃板。

实施例 2

为了制造蓝色和灰色层压板，由 Epolin 公司得到两种新染料。所述的染料是 Sole Blue 33 和 Violet B。Epolin 提供的彩色染料与红外线染料
20 之比为 0.1-0.15 重量/重量。

所用的 PVB(BN18)和玻璃的类型如前文所述。所用的制备方法与前面开发的相同。

结论

Sole Blue 33 易溶于甲醇(5 mg/10ml)，但 Violet B 的溶解度仅能达到
25 1 mg/10ml。

为了从红外线染料(即绿-黄)的颜色调配到蓝色或灰色，先进行小规模初始试验。测试时新染料与红外线染料的配比为 0.1、0.3 和 1(重量/重量)。以 4mg/g 的红外线染料与 PVB 的配比，将红外线染料溶于浓度为 10ml 甲醇/1 克 PVB 的溶液。

将 Sole Blue 33 按每种浓度溶解。但该染料并没有产生良好的颜色匹配——而是形成各种绿色。Violet B 在最高浓度时不能完全溶解——它也仅能产生黄-褐色。在每种浓度下，均残留一些颗粒而不溶，这表明染料中具有不均匀性。在 135℃ 的热处理过程中，Violet B 的不溶部分得到溶解，而产生了极不均匀的样品，换言之，整个样品颜色不统一。

发明人推测必须使用新溶剂来克服这些问题。下一批试验中选用了丙酮/1-丁醇(4:1)作为溶剂，所用的红外线染料相对 PVB 的配比为 2 mg/g(以对 PVB 的配比为计，其中使用了 1.25 mg/g Epolight III-57 和 0.75 mg/g Epolight III-25)。以相对于所用红外线染料 0.3 的重量比，加入 Violet B。对于 1 克 PVB，使用 10 毫升丙酮与 2.5 毫升的 1-丁醇作为溶剂。

形成了鲜明的灰色。按形成窗用玻璃所需的平坦粘合的层压结构的要求，将 2 或 3 层混合物浇注到玻璃上，干燥后，在温度设定为 135℃ 的烘箱中进行热处理。遗憾的是，其颜色发生了变化。灰色变成了紫色。FT-NIR 图谱显示其红外线染料的功能已被破坏，其原先良好的红外线吸收率被降至初始值的三分之一。用激光测试的红外线透射试验显示了同样的结果。

这些结果表明，在 135℃ 热处理 3-5 分钟后，Violet B 染料破坏了红外线染料。

为了克服这个问题，制备具有两层独立的聚合物层的样品，其中一层含有 Violet B，而另一层含红外线染料。

将红外线染料浇注到一块玻璃板上，将 Violet B 浇注到另一块玻璃板上从而得到两层独立层，使用所得的两层独立层制备 400×400 ml 的板材。所述的含红外线染料的独立层是用 128 毫克红外线染料(80 毫克 Epolight III-57 和 48 毫克 Epolight III-125)混合 32 克 PVB(4mg/g)而制备的，该用量相当于 0.8 克染料/米²。另一层独立层包含了分散于 32 克 PVB 中的 53 毫克 Violet B(Violet B 相对于红外线染料的重量比为 0.4)。在使用丙酮/1-丁醇作为溶剂的条件下，在两块玻璃上采用两个步骤进行浇注，并将溶剂蒸发过夜。

在温度为 135℃ 的烘箱中进行热处理并持续 5 分钟，然后将所得的

5 玻璃板挤压在一起。在热处理的过程中，与前面开发的一样，对层压板施加 5 公斤的重量。在此次处理过程中，Violet B 层发生了意外的凝结，从而损坏了其薄层状形态，并形成了完全不均匀的层状结构。含红外线染料的独立层仍保持预期的原貌——该体系的 FT-NIR 图谱显示整层的吸收率很均匀，这表明其中的红外线染料仍保持原样。在某些存在高浓度 Violet B 的斑点处，吸收能力有小幅度的下降。因而使用大板材时的问题与层压板中的 Violet B 染料所带来的意料不到的作用有关。该板材的外观目测有斑点、呈斑驳状，并且其层状结构中有一些撕裂状的形态。其颜色从黄色到蓝色变化较大。

10 结论

相对于红外线染料来说，Violet B 在化学上并非中立物质。该染料高温时能在极短的时间内破坏红外线染料的活性。这些染料不应当混在一层中，或者需要使用另一种紫色染料。

15 PVB 的表面张力使双层技术存在缺陷。层厚度方面即使存在最微小的不均匀性也会导致颜色变化而变得明显。

红外线染料的黄绿色可调配到灰色(加热前)，但所需的 Violet B 远比预计的要多得多，因而使层压板的透明度发生了显著的下降。

表III

ATAU	0.100	96		66
AUAU	0.038	96		71
ASAU	0.108	97		94
ASAV	0.069	93		92
AUAU	0.091	97		71
AUAV	0.098	80		76
AVAV	0.085	97		75

20 FT-NIR 数据和计算结果支持了 IR930 吸收率数据。在使用 Epoline III-57 的情况下，总能量吸收小于 IR930 吸收率，这是因为其在长波区吸收率较低。图 5 至 7 中显示了一些能量透射率曲线。

在 H. W. Sands SDA 2072 与 Epoline 染料的比较中，该染料相当于 Epoline III-125。它们的 FTNIR 吸收率曲线是一致的。

25 厚度为 5 mm 的玻璃具有 24% 的能量吸收率，两块玻璃板为 44%，在两块显微镜载波片之间的 0.5 mm 厚的 PVB 的能量吸收率为 24%。

最终样品

采用 Epoline III-125 和 Epolite III-57 制备第一样品。对第一批 50-50 mm 和 100-100 mm 样品尺寸进行检测和涂层。使用 PVB 多层浇注来达到所需的层厚度。在完全干燥后，所得的聚合物层发生破裂，并部分地从玻璃表面剥落。所得的层压板具有不均匀性，所造成的裂缝也不能通过挤压或升温消除。对 50-50 mm 样品进行 FTNIR 测试，其所测得的能量吸收率为 73-86%。

使用杜邦公司的 PVB 薄膜(0.375m)制备第二样品。将玻璃表面用一层 BN 18 型 PVB 覆盖，所述的层中相对于每克树脂包含 2 毫克 Epoline III-125 染料或 2 毫克 Epolite III-57 染料，并以 10 毫升分析纯甲醇为溶剂。将所得的聚合物层干燥过夜，然后将两块含不同染料的玻璃板以杜邦的 PVB 薄膜作为内层挤压在一起。将所得的玻璃层压板置于烘箱中预热至 135℃，并保持 15-20 分钟。该层压板中形成了透明层。

在 50-50 mm 的样品上测试所得层压板的能量吸收率。该样品是为耐气候性实验而制备的。图 8 显示了样品 122/126 的吸收图谱。

累积吸收率值为：

样品 122/126 是 86%，样品 128/124 是 73%，样品 aq1/as1 是 65% 和 as2/as2 是 81%。

层压板的均匀性并不能令人满意。含染料的 PVB 层显示出极强的表面张力，在甲醇蒸发的过程中有聚集形成纹理的趋势。所述 PVB 层的表面张力大得足以使其从总表面的大部分脱去。不管其不均匀性如何，当用红外灯测试时，该示范层压板显示出极好的滤热性。红外灯辐射的热量成分不见了。而不含染料的参考层压板表现出烫手的热辐射。

使用 5mm 厚的玻璃板制备第三块层压板。杜邦 PVB 薄膜的表面没有浇注含染料的 PVB 层。先将 Epoline III-125 浇注在薄膜的一面，然后将 Epolite III-57 浇注在另一面。在这两次浇注之间有一个过夜的干燥期。再将该薄膜干燥 20 小时，然后用于形成层压板。50-50 mm 的平行样品显示出良好的均匀性，其能量吸收光谱如图 9 所示。总吸收率为 64%。染料密度为 0.14 克/米²。

结论

红外线染料可用于形成具有耐热性能的层压板。总浓度为 ~ 0.1 克/米²的染料可产生大于 65% 的能量吸收率。在温度为 135-140°C、加压的条件下, 热处理 15-20 分钟所得到的层压板呈淡黄色。所得的层压板可满
5 足能量阻滞的要求。热能并没有被体系吸收, 因而不会导致玻璃温度的上升。该热能可被传递到层压板的外面。

这种层压板可作为窗用防盗玻璃, 从而减少处于高太阳热辐射区的建筑物用于空调方面的成本。

当然, 应当意识到, 以上提供的只是本发明的解释性实施例, 本发
10 明的范围和界限应如此处附加的权利要求所定义, 所有此类或其他基于以上实施方案而对本领域的技术人员显而易见的变型和变更均将落入本发明所涵盖的范围和界限以内。

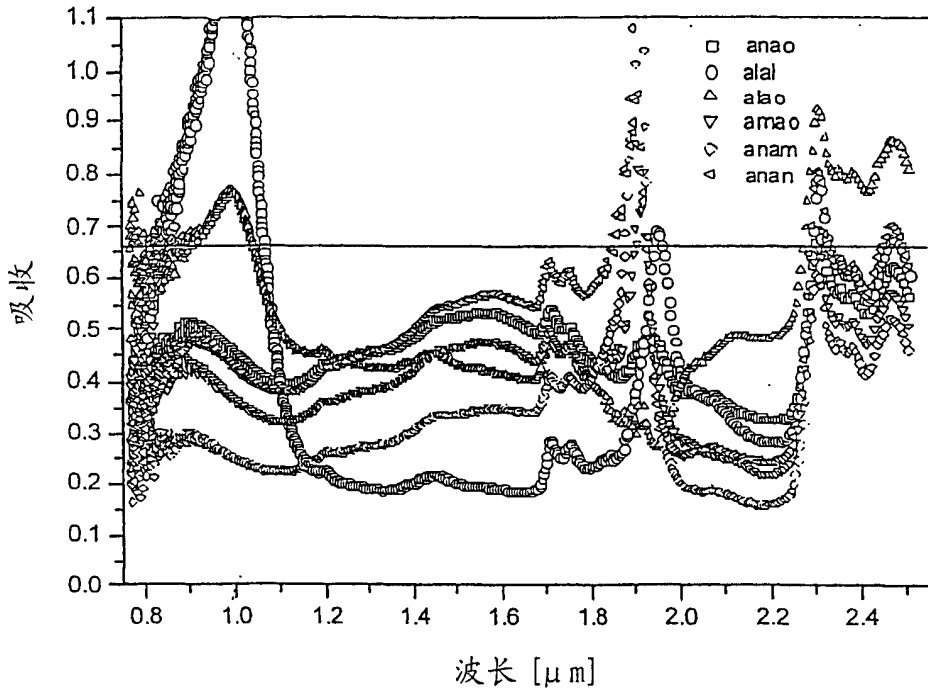


图 1

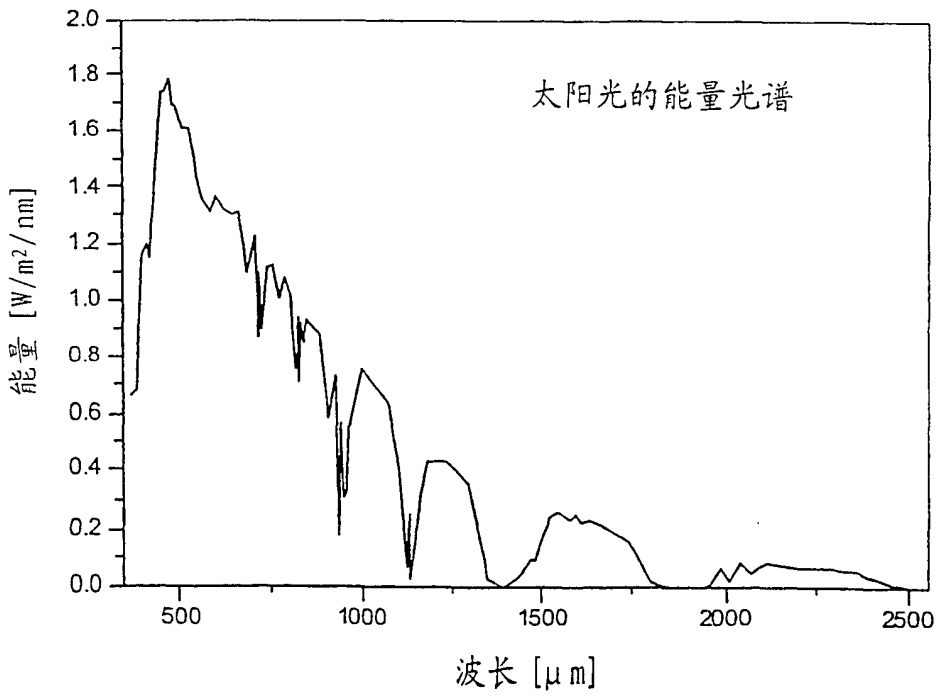


图 4

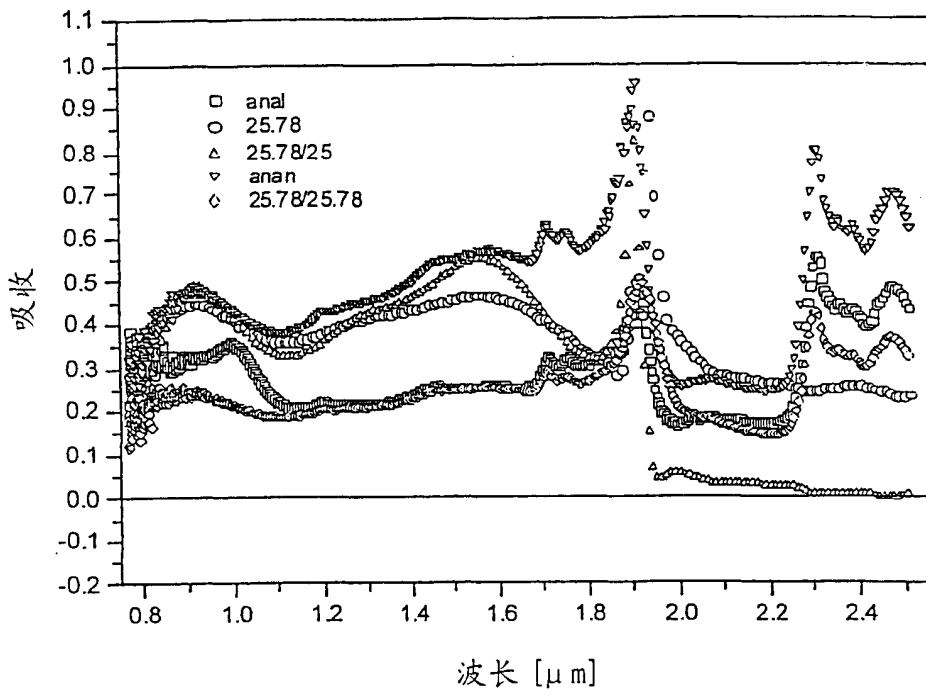


图 2

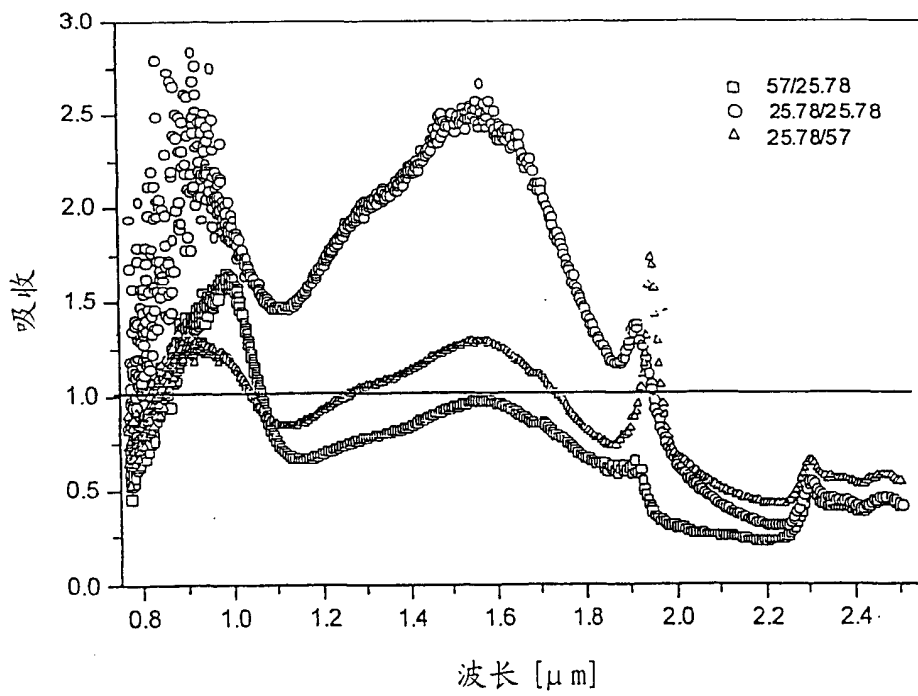


图 3

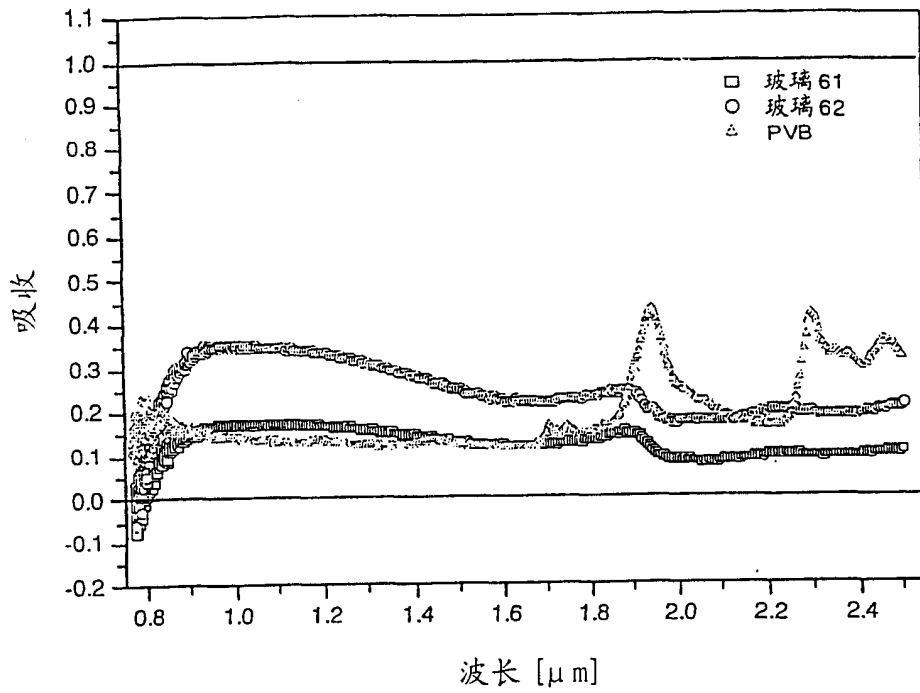


图 5

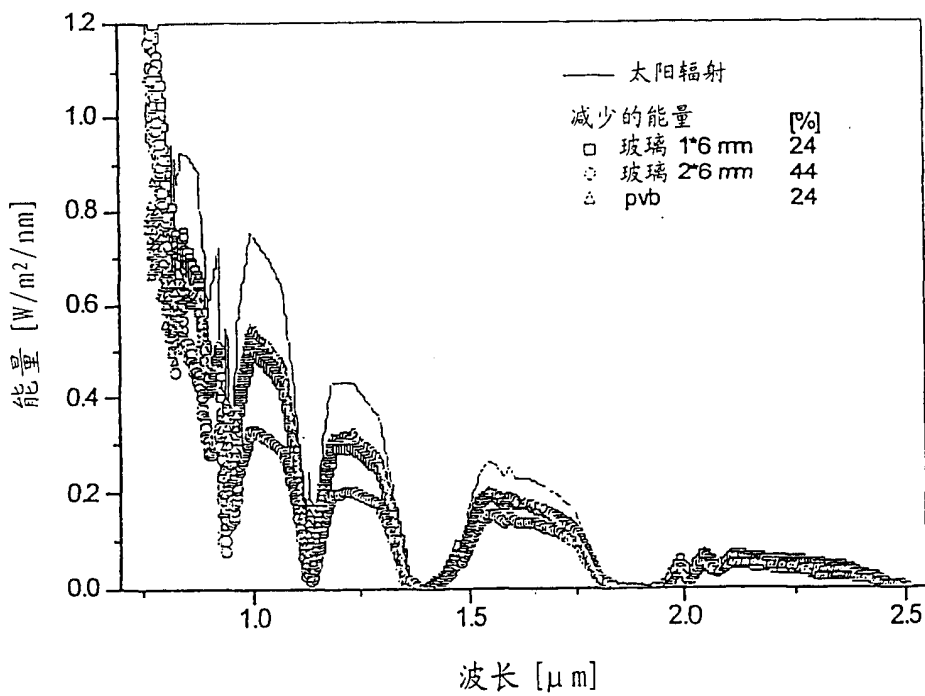


图 6

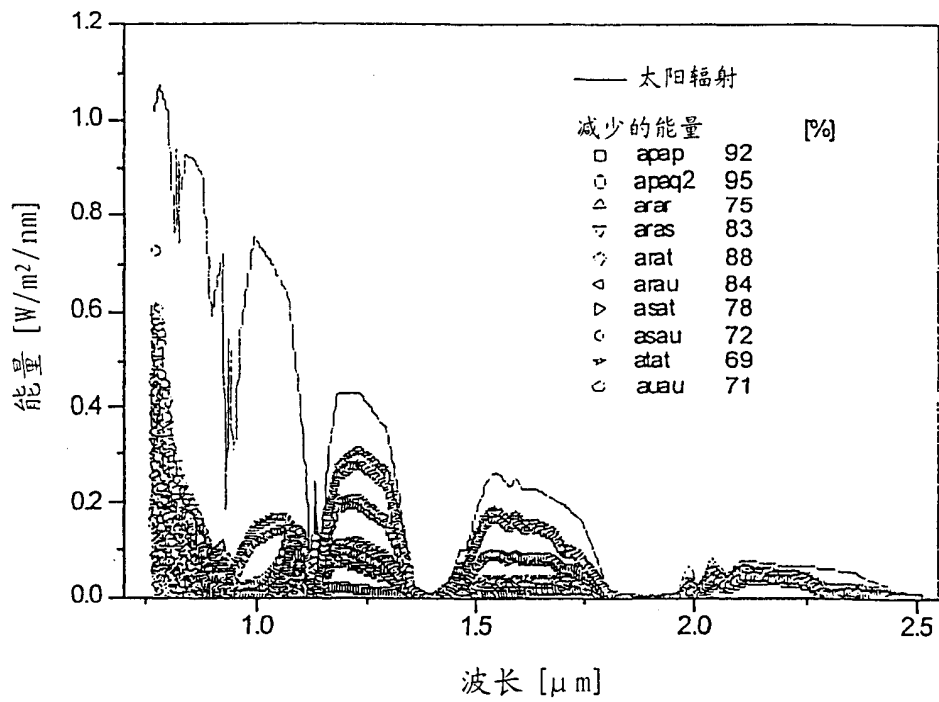


图 7

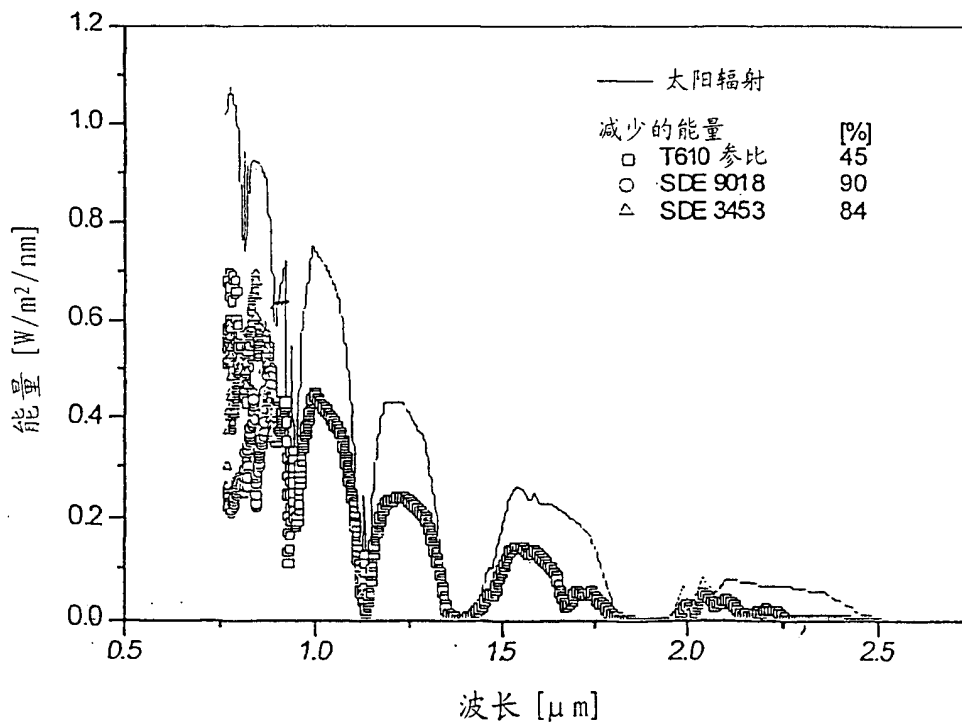


图 8

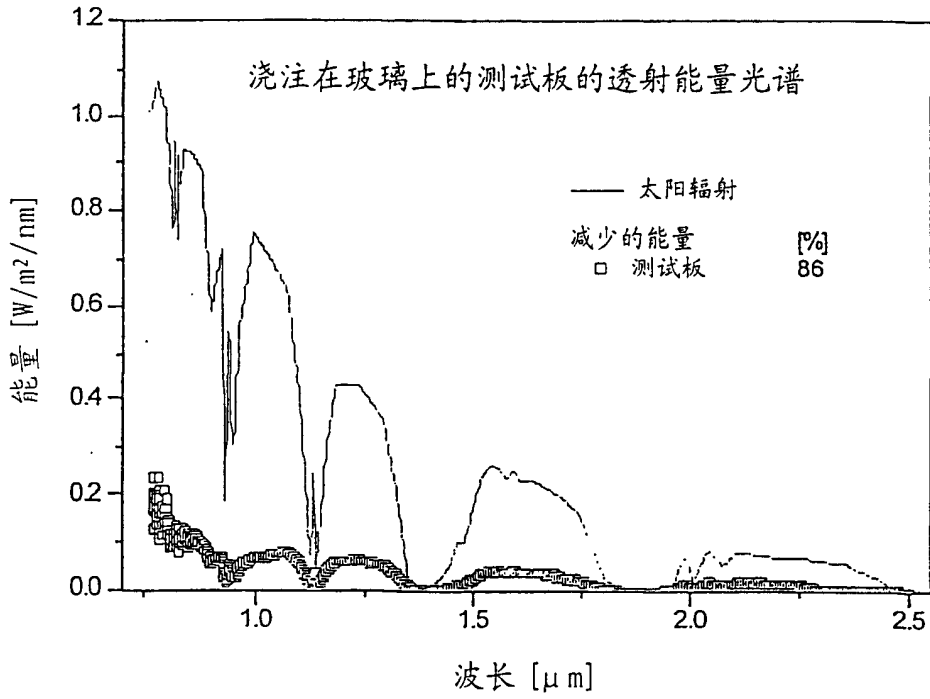


图 9

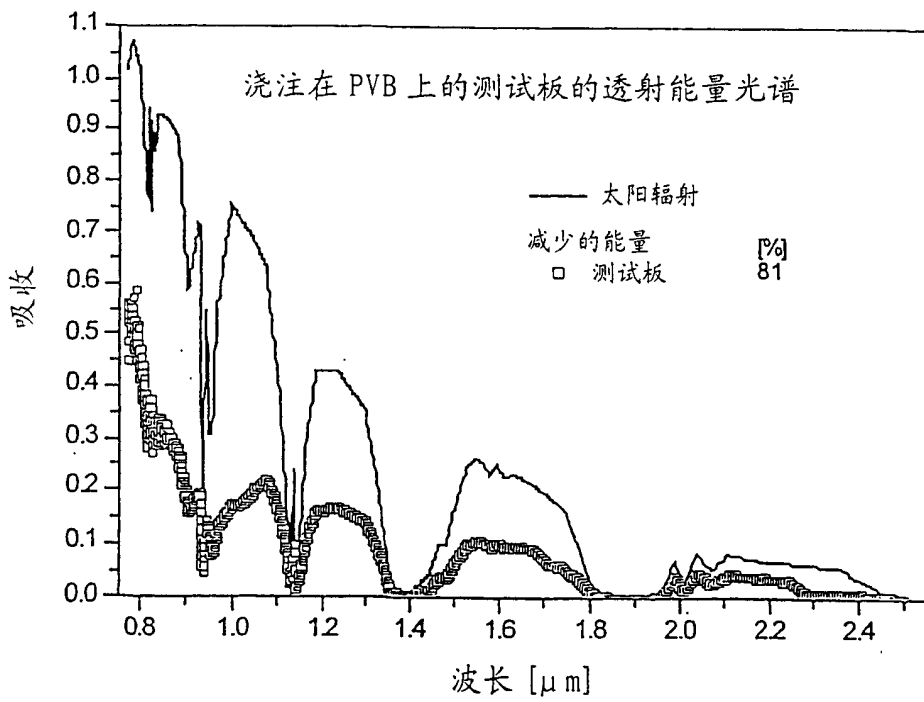


图 10