

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-529793

(P2004-529793A)

(43) 公表日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 27/20

E 0 6 B 9/24

F I

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 27/20

E 0 6 B 9/24

1 0 3

A

A

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2002-569403 (P2002-569403)  
 (86) (22) 出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月8日 (2003.9.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/AU2002/000265  
 (87) 国際公開番号 W02002/070254  
 (87) 国際公開日 平成14年9月12日 (2002.9.12)  
 (31) 優先権主張番号 PR 3621  
 (32) 優先日 平成13年3月8日 (2001.3.8)  
 (33) 優先権主張国 オーストラリア (AU)

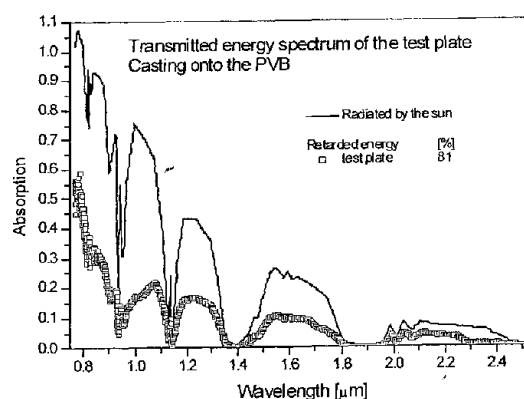
(71) 出願人 503326122  
 トロピグラス・プロプライエタリー・リミ  
 テッド  
 TROPICGLAS PTY LTD  
 オーストラリア6059ウエスタン・オー  
 ストラリア州ディアネラ、マッカベーン・  
 アベニュー14番  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100088801  
 弁理士 山本 宗雄  
 (74) 代理人 100122297  
 弁理士 西下 正石

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グレージング積層品

## (57) 【要約】

本発明は、各面にポリビニルブチラール／IR染料層を有するポリビニルブチラールコア層を含むグレージング積層品に関する。染料含有層は、メタノールからコア層上に溶媒キャストされる。前記各層中の染料は、樹脂1gにつきEpoline III-125染料を2mgまたはEpolite I II 57染料を2mg含有しかつキャストिंगのために分析用メタノール10mL中に溶解されたBN18型PVBをそれぞれ含んでいる。ポリマーは、2枚のガラス層間で加圧下、135～140の加熱温度で挟まれている。染料の全体の濃度0.1g/m<sup>2</sup>までは、65%を超えるエネルギー吸収となる。その結果、吸収による加熱効果が、ポリマーを通して積層物端部まで伝わることや、ガラス層の内面反射、球面再反射および相対断熱効果によって低下する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

異なるまたは重なる振動数範囲の赤外線（IR）を吸収するように選択された少なくとも 2 種の染料がその中に分散された少なくとも 1 層のポリマー層であって、前記範囲が、入射太陽光における IR 強度ピークに対応する振動数を含むもの、および  
少なくとも 1 層の紫外線（UV）吸収性の外側支持層  
を含む積層グレージングシート。

## 【請求項 2】

少なくとも 2 種の染料が、前記層それぞれに分散されている請求項 1 記載の積層グレージングシート。

10

## 【請求項 3】

ポリマー層が、前記 UV 吸収性の外側支持層と断熱性の内側支持層との間に挟まれている請求項 1 記載の積層グレージングシート。

## 【請求項 4】

前記内側および外側支持層と少なくとも 1 層のポリマー層との相対屈折率が、該積層品の縁へ内面反射される黒体反射の量を最大にするように選択される請求項 3 記載の積層グレージングシート。

## 【請求項 5】

IR 染料が、アミニウム、ビスアンモニウムおよびビスイミニウム(bisimmonium)塩染料から選択される請求項 1 記載の積層グレージングシート。

20

## 【請求項 6】

ポリマー層が、ポリビニルブチラール（PVB）ポリマーから選択される請求項 1 記載の積層グレージングシート。

## 【請求項 7】

染料がその中にそれぞれ分散された少なくとも 2 層のポリマー層であって、該ポリマー層がそれらの間に、異なるまたは重なる振動数範囲の IR を吸収するように選択された少なくとも 2 種の染料を有し、前記範囲が、入射太陽光における IR 強度ピークに対応する振動数を含み、該ポリマー層のうち少なくとも 1 層が、可視スペクトルを吸収する染料を含有するもの、

該ポリマー層のうち隣接する染料含有層の間のポリマー中間層、および

30

少なくとも 1 層の UV 吸収性の外側支持層

を含む積層グレージングシート。

## 【請求項 8】

ポリマー層が、前記 UV 吸収性の外側支持層と断熱性の内側支持層との間に挟まれている請求項 7 記載の積層グレージングシート。

## 【請求項 9】

前記内側および外側支持層と少なくとも 1 層のポリマー層との相対屈折率が、該積層品の縁へ内面反射される黒体反射の量を最大にするように選択される請求項 8 記載の積層グレージングシート。

## 【請求項 10】

IR 染料が、アミニウム、ビスアンモニウムおよびビスイミニウム塩染料から選択される請求項 7 記載の積層グレージングシート。

40

## 【請求項 11】

ポリマー層が、ポリビニルブチラール（PVB）ポリマーから選択される請求項 7 記載の積層グレージングシート。

## 【請求項 12】

染料がその中にそれぞれ分散された少なくとも 2 層のポリマー層を含む光学的に透明な積層シートを含んで成る積層グレージング要素であって、該ポリマー層がそれらの間に、異なるまたは重なる振動数範囲の IR を吸収するように選択された少なくとも 2 種の染料を有し、該範囲が、入射太陽光における IR 強度ピークに対応する振動数を含み、該ポリマ

50

一層が、UV吸収性の外側支持層と断熱性の内側支持層との間に挟まれており、該積層グレージング要素が、前記積層シートからの熱を分散するように選択されたヒートシンクと連結された少なくとも1の縁部分を有する、積層グレージング要素。

【請求項13】

ポリマー層が、前記内側支持層よりも高い熱伝導度を有するように選択される請求項12記載の積層グレージング要素。

【請求項14】

ヒートシンクが、前記の少なくとも1の縁部分からガラスを嵌めた構造物(a glazed structure)の内部または外部へ熱を分散するように形成されている請求項12記載の積層グレージング要素。

10

【請求項15】

ヒートシンクが、ガラスを嵌めた構造物の内部または外部へ熱を選択的に分散するように形成される請求項14記載の積層グレージング要素。

【請求項16】

ヒートシンクが、熱を放射および/または対流するように形成されたサーマルマスである請求項14または15記載の積層グレージング要素。

【請求項17】

IR染料が、アミニウム、ビスアンモニウムおよびビスイミニウム塩染料から選択される請求項12記載の積層グレージング要素。

【請求項18】

ポリマー層が、ポリビニルブチラール(PVB)ポリマーから選択される請求項12記載の積層グレージング要素。

20

【請求項19】

ヒドロキシ含量が少なくとも18重量%であるポリビニルブチラールと少なくとも1種のアミニウム塩IR吸収染料とを含有するポリマー層において、前記染料が、異なるまたは重なる振動数範囲のIRを吸収するように選択され、該範囲が、入射太陽光におけるIR強度ピークに対応する振動数を含むもの、および

少なくとも1層のUV吸収性外側支持層

を含む積層グレージングシートであって、前記ポリマー層が、ヒドロキシ含量が少なくとも18重量%であるポリビニルブチラールのメタノール溶液と、前記染料の飽和メタノール溶液との混合物を形成して該混合物を乾燥させることにより形成される、積層グレージングシート。

30

【請求項20】

(d)ポリビニルブチラールフィルムを溶媒キャストする工程、

(e)前記ポリビニルブチラールフィルムの表面にポリビニルブチラール/染料フィルムを溶媒キャストする工程であって、該ポリビニルブチラール/染料フィルムが合わせて、異なるまたは重なる振動数範囲のIRを吸収するように選択された少なくとも2種の染料を含有し、該範囲が、入射太陽光におけるIR強度ピークに対応する振動数を含むこと、および

(f)前記工程(b)の多層フィルムを熱および圧力下でガラスシート間に積層する工程を含む、グレージング積層品の形成方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

本発明は、グレージング積層品に関する。

【0002】

本発明は、特に限定されないが、建築物におけるグレージング用(for glazing in construction)のグレージング積層品への用途を示す。例示目的のために前記用途を参照する。しかし、本発明は、自動車のガラスなどのような他の用途にも使用できると解されるべきである。

50

## 【 0 0 0 3 】

商業ビルのランニングコストまたは住居を気持ちよく保つためのコストに関する重要な誘因は、建物の内部環境の制御を提供するのに必要なエネルギーである。比較的高い光束の太陽光に晒される窓を持つ熱い環境下の建物、またはその大面積が太陽光に晒されている建物では、主要なコストは空調による空冷である。

## 【 0 0 0 4 】

建物への伝熱を制御する常套手段は、グレージング材を介して（外側部分反射層を有するまたは有しないガラスを）着色させて該ガラスを通過する広範な放射線スペクトルを低減することにより、太陽光の光束を低減することである。このようにして、合計光束の低下は、建物の内部に透過する熱を部分的に減少させる。透明な窓ガラスは、元来、UVスペクトルに吸収最大を有する。地表での太陽光スペクトルのUV領域は高いエネルギーを有するが、地表でのUVの合計放射線（EM）光束の割合は、上層大気中で吸収されるため非常に小さい。可視スペクトルは、透明な窓ガラスではほとんど吸収されないが、着色ガラスでは非常に強く吸収される。吸収されたエネルギーは熱に転化されるが、その一部は赤外線領域で球面放射され、そしてそうでなければ対流性の位相や伝導によって分散される。入射光のうち赤外線成分は一般に、吸収された可視/UV光から生じる内側に向けられた赤外線（IR）成分に加えて、建物の内部に直接（屈折作用により）透過する。エネルギー密度の点では、入射エネルギー密度が窓またはガラス壁を介して建物内部に透過すれば、IR/可視バンドがその最も重要な部分となる。

## 【 0 0 0 5 】

事実、エネルギー密度は、地表への入射太陽光エネルギーの約90%が500nm~1750nmの波長にありかつ幾つかの別個の最大値を含むのであれば、波長約600nmで最大に達する。

## 【 0 0 0 6 】

着色および/または部分反射フィルムを使用すると、このことは一般に、可視光束を減少させて、より強い採光を必要とし、その結果、それ自体が熱負荷を保有する。着色だけの場合、透過する熱負荷は、建物からのIR再放射の割合によって減少するだけである。

## 【 0 0 0 7 】

国際公開第W097/44690号パンフレットには、1層以上の受動層（passive layers）と1層以上の活性層を含む透明な層を含んで成る光学要素が開示されている。前記受動層は、実質上不変形態の電磁波の透過を促進する。そして、少なくとも1層の前記活性層は、活性層に分散されかつある波長またはある波長範囲の電磁波を妨害する能力を有する活性物質を含有しており、妨害された放射線のエネルギーのうち幾らかを光学要素の内部に向け直す。これらの層は、向かい合わせて配置されており、互いに光学的に結合されている。前記態様は、活性物質として発光団を用いて活性層内でIRを吸収し、そして発光団の励起状態からの発光減衰によってIRを球面状に再発光させる。

## 【 0 0 0 8 】

ポリマーフィルム中の吸収性染料によるIRの消失を引き起こす基本的なコンセプトは、作用するように示されていたが、実用的なポリマーフィルムは製造されていなかった。

## 【 0 0 0 9 】

発明の要旨

本発明は、一観点において、異なるまたは重なる振動数範囲の赤外線（IR）を吸収するように選択された少なくとも2種の染料がその中に分散された少なくとも1層のポリマー層であって、前記範囲が、入射太陽光におけるIR強度ピークに対応する振動数を含むもの、および少なくとも1層の紫外線（UV）吸収性の外側支持層を含む積層グレージングシートに広く属する。前記の少なくとも2種の染料は、層の数、実際問題としてはポリマーの選択やポリマー分散体との染料の相溶性に依存して、ポリマー層のうち1層、両方の層またはそれ以上の層に分散されてよい。

## 【 0 0 1 0 】

ポリマー層は、可視バンドでの染料吸収などを用いて色付けされていてよい。そのような

10

20

30

40

50

構造物で経験する実際の問題点は、好適な染料が、染料が分散されているポリマーマトリックスとほとんど相溶しない傾向があることと、前記染料がIR染料と反応し得ることである。これらの問題点は、単層フィルムでは、均一性の欠陥から始まって、フィルムの色を変化させ、そしてIR特性を破壊した。また2層に積層して染料を分けて保持すると、パネルにしみができて斑になって、色とトーンが不均一になった。

#### 【0011】

従って、更なる観点では、本発明は、染料がその中にそれぞれ分散された少なくとも2層のポリマー層であって、該ポリマー層がそれらの間に、異なるまたは重なる振動数範囲のIRを吸収するように選択された少なくとも2種の染料を有し、前記範囲が、入射太陽光におけるIR強度ピークに対応する振動数を含み、該ポリマー層のうち少なくとも1層が、可視スペクトルを吸収する染料を含有するもの、該ポリマー層のうち隣接する染料含有層の間のポリマー中間層、および少なくとも1層のUV吸収性の外側支持層を含む積層グレーティングシートに属する。

10

#### 【0012】

吸収されたIRは、そのほとんどが積層品中に熱として分散される。建物の内部に透過する熱を最小限にするためには、この熱を好ましくは積層物から分散して、熱の蓄積や、ガラスを嵌めた構造物の内部への黒体効果を低減する。

#### 【0013】

従って、前記とは別の形態において、本発明は、染料がその中にそれぞれ分散された少なくとも2層のポリマー層を含む光学的に透明な積層シートを含んで成る積層グレーティング要素であって、該ポリマー層がそれらの間に、異なるまたは重なる振動数範囲のIRを吸収するように選択された少なくとも2種の染料を有し、該範囲が、入射太陽光におけるIR強度ピークに対応する振動数を含み、該ポリマー層が、UV吸収性の外側支持層と断熱性の内側支持層との間に挟まれており、該積層グレーティング要素が、前記積層シートからの熱を分散するように選択されたヒートシンクと連結された少なくとも1の縁部分を有する、積層グレーティング要素に属する。

20

#### 【0014】

前記内側支持層は、断熱材料から成り、ガラスを嵌めた構造物の内部への対流による熱の伝わりを低減する。少なくとも1層のポリマー層は、通常の熱伝導度よりも高い伝導度を有するポリマーから選択されてよく、しかもヒートシンクが、ガラスを嵌めた構造物の少なくとも1の縁からその外側へ熱を分散するように形成され得る。例えば、ヒートシンクは、熱を前記外部へ放射および/または対流するように形成されたサーマルマスであってよい。あるいは、ヒートシンクは、熱をガラスを嵌めた構造物の内部または外部へ選択的に分散するように形成されていてよい。このようにして、冬には、フィルターを通過したIRを用いて建物を暖めることができ、夏には、トラップされた熱をその外部へ分散する。一態様において、ヒートシンクは、少なくとも1の露出された縁を有する積層物を設置することによって有用となる大気自体である。

30

#### 【0015】

前記内側および外側支持層と少なくとも1層のポリマー層との相対屈折率は、積層品の縁へ内面反射される黒体反射の量を最大にするように選択され得る。

40

#### 【0016】

##### 本発明の詳細な説明

ポリマー材料を含有する少なくとも2層のポリマー層はそれぞれは、互いに同一または異なっていてよく、またそれぞれがポリマー中間層と同一または異なっていてよい。一定の屈折環境を提供するために、少なくとも2層のポリマー層中のポリマーが同じであり、好ましくは全てのポリマー層が同じ材料から成る。ポリマーは、公知の光学的に透明なフィルム形成用もしくはキャスト可能な熱可塑性または熱硬化性樹脂であってよく、これは、各染料との相溶性に基づいて選択される。

#### 【0017】

各ポリマーは、フィルムに形成されて、熱を加えてもしくは加えずに加圧するなどの適当

50

な形成プロセスで層状構造物に組み立てられてよい。ポリマーが押出し可能な熱可塑性材料であれば、ポリマー層は、同時押出しなどによって同時に形成されてよい。例えば、ポリマーが許せば、ポリマー層を、積層フィルムの製造用のダブルバブル法などの溶融ブロー成形法で形成してもよい。

【 0 0 1 8 】

ポリマーをガラスなどの異なる材料と熱圧着などによって密に積層するために、ポリマーは、熱可塑性材料、または非架橋形態の熱可塑性材料と架橋された熱可塑性もしくは熱硬化性架橋ポリマーであってよい。

【 0 0 1 9 】

ポリマーは、UV吸収性の外側支持層に対する屈折率に従って、使用中にポリマー層から放射する球面分散長波長IRのある合計内部反射程度を提供するように選択されてよい。このようにして、前記染料によって吸収されたエネルギーのある程度が、誘導とある合計内部反射程度によってシート周辺へ選択的に伝達される。

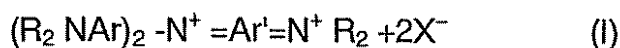
10

【 0 0 2 0 】

各染料は、選択ポリマーとの相溶性を考慮して選択され得る。IR染料は、例えば、有機染料、アミニウム、ビスアンモニウムおよびビスイミニウム塩染料または有機酸の金属塩から選択されてよい。驚くことに、ポリビニルブチラール(PVB)ポリマーがアミニウム、ビスアンモニウムおよびビスイミニウム塩染料、カウンターアニオンが $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ および $\text{SbF}_6^-$ などのように強酸の塩から誘導される一般にN-有機塩である特定染料類と相溶することが分かった。例えば、染料は、式(I)：

20

【 化 1 】



(ここで、Rは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  アルキルであり、Arは、1個以上のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基またはカルボアルコキシ基で環置換されていてもあるいはされていなくてもよい2価のフェニルであり、Ar'は、1個以上のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基またはカルボアルコキシ基で環置換されていてもあるいはされていなくてもよいキノイド性フェニルであり、およびXは、 $\text{SbF}_6^-$  アニオンなどの強酸のアニオンである。)

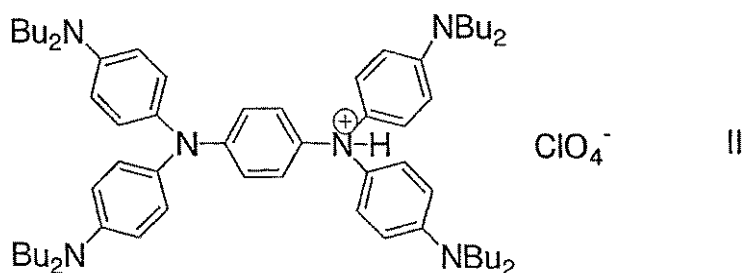
30

で表される近赤外染料である2価のイミニウム塩であってよい。

【 0 0 2 1 】

レスシュ・ゲンガー・ユー(Resch-Genger, U.)およびウォルフバイス・オー(Wolfbeis, O)著、「ニア・インフレアレッド・ダイズ・フォア・ハイ・テクノロジー・アプリケーションズ(Near Infrared Dyes for High Technology Applications)」、(クリュワー・アカデミック・パブリッシャーズ)などに記載の実験的な作業により、Epolinシリーズを包含する一連の前記染料が製造されている。アミニウムとビスアンモニウム塩染料の典型的な構造は、下記式IIおよびIIIでそれぞれ表される。

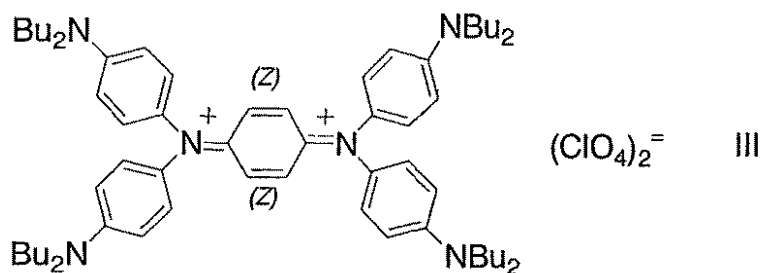
【 化 2 】



40

【 化 3 】

50



10

## 【0022】

多くの他のポリマー／染料の組み合わせが適切であり得ると考えられる。可視スペクトル染料は、前記目的のために染料から選択されてよい。

## 【0023】

染料は、好適な手段によってポリマー層中に分散されていてよい。染料は、例えば、ポリマー層をキャストまたは形成する前にポリマー材料に直接混入されてよい。あるいは、好ましくはポリマー用の助溶媒である溶媒に染料を溶解し、それによってポリマー層を溶媒蒸発によってキャストフィルムとして形成してもよい。

## 【0024】

UV吸収性の外側支持層は、好ましくはガラスであるが、好適なUV吸収物質でドーブされた別のポリマー層であってもよい。UV吸収性の外側支持層は、好ましくは、ポリマー層に対して屈折特性を有するように選択され、それによって、ポリマー層とUV吸収性の外側支持層の間の界面が、温められたポリマー層によって発光される長波長IRの内部反射のための表面を形成する。

20

## 【0025】

本発明の更に好ましい特徴によれば、光学的に透明な積層シートの縁の少なくとも一部は、光学要素から放射された放射線の放出を促進するように形成される。一形態において、少なくとも幾つかの縁は面取りされていてよい。あるいは、シートの縁は、金属などの導電性サーマルマスを含む吸収材と接していてよい。サーマルマスは、熱を建物の外側へ分散させるかまたは壁内の煙突を対流させる手段を包含していてよい。熱は、加熱またはヒートポンプ応用のために取り入れられる水などの交換手段によって再生され得る。

30

## 【0026】

光学的に透明な積層シートの少なくとも1面は、光学要素から放射された放射線の放出を促進するように不連続面が形成されていてよい。不連続面の形態は、前記の少なくとも1面に形成された少なくとも1本の溝を含んでいてよい。不連続面の別の形態は、前記の少なくとも1面に設けられた1個以上の窪みまたはディンプルを含んでいてよい。不連続面の更なる形態は、前記の少なくとも1面に少なくとも1個のリブまたは突出部を含んでいてよい。不連続面のもう一つの形態は、前記の少なくとも1面の一部にエッチング面を含んでいてよい。

## 【0027】

驚くことに、フィルム内での特定の染料／ポリマーの組み合わせの適合は一般に積層品中のポリマー層の性能または安定性を予言するものではないことが分かった。理論によって縛られたくないが、積層品の隣接する層内の染料は、IR性能、染料系の安定性および積層品中のポリマーの物理特性にも影響を及ぼし得る相互反応性(cross reactivity)を示すと考えられる。

40

## 【0028】

ポリマー中間層の提供が各染料／ポリマー系間の相互作用を低減すること、そして好ましくは、染料含有層と中間層に同じポリマーを使用して、可視バンドでの実質上一定の屈折特性を提供し得ることが分かった。UV吸収性の外側層の提供は、ポリマーおよびポリマー／染料系の安定性を高める傾向があることも分かった。

50

## 【 0 0 2 9 】

一観点において、本発明は、

(a)ポリビニルブチラールフィルムを溶媒キャストする工程、

(b)前記ポリビニルブチラールフィルムの表面にポリビニルブチラール／染料フィルムを溶媒キャストする工程であって、該ポリビニルブチラール／染料フィルムが合わせて、異なるまたは重なる振動数範囲のIRを吸収するように選択された少なくとも2種の染料を含有し、前記範囲が、入射太陽光におけるIR強度ピークに対応する振動数を含むこと、および

(c)前記工程(b)の多層フィルムを熱および圧力下でガラスシート間に積層する工程を含む、グレーティング積層品の形成方法に属する。

10

## 【 0 0 3 0 】

溶媒蒸発によって形成しかつ比較的反応性の染料と反応性基を有するポリマーを含有するフィルム用の特定の組成物が溶媒の選択によって安定化され得ることも更に決定した。例えば、ポリビニルブチラールは、重要なヒドロキシ官能性を有するポリマーである。このようなポリマーは、通常精製されており、しかも工業用エタノール中で安定である。EPOLIN染料などのアミニウム塩染料も、一般にはアセトンなどの極性溶媒中で精製されており、エタノールに適度に溶解し得る。しかし、本発明の染料含有ポリマー層の形成におけるポリビニルブチラルの使用において、PVB／エタノール／染料／エタノールおよびPVB／エタノール／染料／アセトン系は、低い物理特性と顕著に低いIR性能のフィルムをもたらす。こうして製造されるフィルムは、過剰の泡の形成により、熱および圧力下でガラス基材へ形成し難かった。

20

## 【 0 0 3 1 】

しかし、メタノール中のアミニウム塩などのアミニウム塩染料の限られた溶解性にも関わらず、驚くことに、PVB／メタノール／染料／メタノール系に基づく溶媒キャストフィルムは優れたフィルム形成性と染料安定性を示すことが分かった。この系で形成されるポリマー組成物は、好適な物理性能およびIR染料性能を有するフィルムへの押出成形などによるその後の溶融加工性能も示した。

## 【 0 0 3 2 】

更なる観点において、本発明は、ヒドロキシ含量が少なくとも18重量%のポリビニルブチラルのメタノール溶液と、アミニウム塩IR吸収性染料の飽和メタノール溶液との混合物を含有するフィルム形成用ポリマー組成物に関する。

30

## 【 0 0 3 3 】

また本発明の別の観点では、ヒドロキシ含量が少なくとも18重量%のポリビニルブチラルのメタノール溶液と、アミニウム塩IR吸収性染料の飽和メタノール溶液との混合物を形成する工程、前記混合物を液層に形成する工程、および前記層を溶媒蒸発によってフィルムに乾燥させる工程を含む、IR吸収性ポリマーフィルムの形成方法が提供される。

## 【 0 0 3 4 】

本発明の更に別の観点では、ヒドロキシ含量が少なくとも18重量%のポリビニルブチラルのメタノール溶液と、アミニウム塩IR吸収性染料の飽和メタノール溶液との混合物を形成する工程、前記混合物を乾燥する工程、および前記の乾燥混合物を溶融押出成形してフィルムを形成する工程を含む、IR吸収性ポリマーフィルムの形成方法も提供される。

40

## 【 0 0 3 5 】

前記キャストおよび押出成形フィルムが1種以上の染料を含有し、そして積層して光学的に透明な積層シートを形成し得ることを更に決定した。従って、もう一つの観点では、ヒドロキシ含量が少なくとも18重量%のポリビニルブチラルと、少なくとも1種のアミニウム塩IR吸収性染料とを含有するポリマー層であって、前記染料は、異なるまたは重なる振動数範囲のIRを吸収するように選択され、前記範囲が、入射太陽光におけるIR強度ピークに対応する振動数を含むもの、および少なくとも1層のUV吸収性の外側支持層を含む光学的に透明な積層シートであって、前記ポリマー層が、ヒドロキシ含量が少な

50



くとも 18 重量 % であるポリビニルブチラールのメタノール溶液と、前記染料の飽和メタノール溶液との混合物を形成し、この混合物を乾燥させることにより形成される、積層シートが提供され得る。

【0036】

本発明をより分かり易くしかつ実際の効果を包含させるために、以下の実施例を参照する。以下の実施例は、本発明に関する好ましい態様と比較組成物を表している。

【0037】

実施例 1

メタノールへの染料と PVB の溶解性を試験した。BN18ポリマー（ヴァッカー・ヘミー、PIOLOFORM）を使用した。

最初に、PVB 1 g に対して染料 2 mg を含む混合物を生成し、エタノールに溶解して、樹脂に対して 40 % までの溶液を形成した。この溶液をメタノールで希釈して、全体の濃度を樹脂の 20 % とした。ガラスプレートがこの溶液で連続段階でキャストした。乾燥プロセス中、層は不規則になった (turned to be turbulent) 後、透明になった。この段階で次の連続層をキャストした。各スライドを染料密度  $0.010 \sim 0.026 \text{ g/m}^2$  で被覆した。PVB 層を更に何層かキャストして、熱処理後の予想層厚さ  $0.05 \text{ mm}$  とした。前記スライドを一晩乾燥させた後、135 で  $5 \sim 10$  分熱処理した。2 枚のスライドを合わせて圧着して、均一で透明な層を得た。

【0038】

4 種の染料：Epolite125 - (AN)、Epolite178 (AM)、Epoline III-57 (AL) および Spectra I R 920 (AO) を試験した。組み合わせとそれらの特性を表 I に示す。

【表 1】

組み合わせ	染料の密度, $\text{g/m}^2$	IR930 吸収, %	厚さ, $\mu\text{m}$
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

表 I

## 【 0 0 3 9 】

試料の近赤外線 ( N I R ) スペクトルは、パーキン・エルマー F T 分光光度計により、波長 6 7 0 ~ 2 5 0 0 n m に相当するエネルギー範囲  $1 3 0 0 0 \sim 4 0 0 0 \text{ cm}^{-1}$  で求めた。図 1 は、様々な組み合わせの吸光度スペクトルを示す。

## 【 0 0 4 0 】

Epoline III-57は、1 0 0 0 n m 付近の波長で並外れて高い吸光度を示すが、より長波長では特に吸収を示さない。Epolite125は、より短波長で良好な吸収を示すが、より高いエネルギー範囲では比較的無能である。前記の 2 種の染料の組み合わせの I R 吸光度を図 2 に示す。

## 【 0 0 4 1 】

次いで、Epolite125とEpolite178の溶液は、純粋なメタノール中、樹脂 1 g に対して染料 8 m g で調製した。Epolite178は、この溶液では完全には溶解しなかった。前記溶液の層を 1 層、ガラス上にキャストして、これをそれ自体と組み合わせて、および樹脂 1 g に対してEpoline III-57染料 1 m g を有するメタノール溶液と組み合わせて二重層とした。染料の密度および I R 9 3 0 吸収 ( I R 9 3 0 absorption ) を層厚さと合わせて表 II に示す。

## 【 表 2 】

組み合わせ	染料の密度, $\text{g/m}^2$	IR930吸収, %	厚さ, $\mu\text{m}$
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

表 II

## 【 0 0 4 2 】

黄色 / ミドリ色の透明層が形成された。これらの層の F T - N I R 吸光度を図 3 に示す。これらの層は極度に高い N I R 吸光度を示す。1 以上の吸光度を表示する装置ではスケールリングエラーとなるかもしれない。

## 【 0 0 4 3 】

I R 9 3 0 吸収値は、F T - N I R データに相当する。Epolite125は、長波長では高い吸光度を示し、Epoline III-57は、入射太陽光スペクトル ( 図 4 参照 ) の I R エネルギーピークの真中に相当する 1 0 0 0 n m 領域で良好な吸光度を示すことが分かる。

## 【 0 0 4 4 】

2 枚のガラスシート間に挟んだ層厚さ 0 . 5 m m の P V B の F T - N I R 吸光度を図 5 に示す。図 5 には、厚さ 3 m m のガラスプレートの単一シートおよび二重シートの吸光度も示している。この種のガラスプレートは、最終試料調製に使用されるように支持されている。

## 【 0 0 4 5 】

P V B は、波長 2 0 0 0 n m までに均一な低い吸光度を示し、それ以外に 2 つの吸収バンドを示す。これらのバンドは、図 1 ~ 3 にも観られる。厚いガラスプレートは、全波長で、より高くかつ均一な吸光度を示し、9 0 0 ~ 1 4 0 0 n m の範囲ではブロードなピークを有する

## 【 0 0 4 6 】

## 結論

Epolute125とEpoline III-57染料は、積層品の調製に好適である。これらは、 $0.1 \sim 0.3 \text{ g/m}^2$  の濃度で用いられる。この量の染料を、メタノール溶液からBN18樹脂1g中に染料2mgの一对の層としてガラス表面の一方にキャストできる。必要な層厚さは、更にPVB層を何層かメタノール溶液からキャストすることによって達成される。表面塗布されたガラス2枚を加熱して135の温度で適当に乾燥した後、これら塗布面を合わせて圧着して本発明の積層ガラスを形成する。

【0047】

## 実施例 2

青色および灰色の積層品を製造するために、エポリン・インク(Epolin Inc.)社から2種の新たな染料を入手した。染料は、SoleBlue33とViolet Bであった。Epolin社によれば、IR染料に対する着色染料の重量比は $0.1 \sim 0.15 \text{ w/w}$ である。用いたPVB(BN18)とガラスの種類は前述と同じであった。調製法も前述と同様のものを使用した。

【0048】

## 結果

SoleBlue33はメタノールに十分に溶解したが( $5 \text{ mg/10 mL}$ )、Violet Bは $1 \text{ mg/10 mL}$ までしか溶解しなかった。

少量での初期実験は、色をIR染料の色(緑~黄色)から青色または灰色へ合わせるように行った。IR染料に対して $0.1$ 、 $0.3$ および $1 \text{ w/w}$ の濃度の新規染料を試験した。PVB 1gに対してIR染料4mgをメタノール $10 \text{ mL/1 g}$  PVBに溶解して使用した。

【0049】

SoleBlue33は、各濃度で適当に溶解した。しかし、これは良好な色適合を示さなかった。これは、種々の緑色を形成した。Violet Bは、最も高濃度では完全に溶解せず、更に黄褐色しか発現しなかった。各濃度で溶解せずに残った幾つかの粒子は染料中で不均一さを示すものもあった。135での熱処理中に、Violet Bの未溶解部分が溶解して、非常に不均一な試料をもたらした(すなわち、試料全体で色とりどりであった)。

【0050】

新規溶媒は、前記問題を克服する必要があることが理論付けられた。次の実験ではアセトン/ブタノール-1(4:1)溶媒を選択し、IR染料 $2 \text{ mg/g}$ を使用した(PVB 1gに対してEpolute III-57  $1.25 \text{ mg}$ およびEpolute III-25  $0.75 \text{ mg}$ )。Violet Bは、IR染料に対して $0.3 \text{ w/w}$ で添加した。PVB 1gに対してブタノール-1  $2.5 \text{ mL}$ を混合したアセトン $10 \text{ mL}$ を使用した。

【0051】

透明な灰色が形成された。窓ガラスに必要な平坦な接合積層品構造を形成するように要求されたため、ガラスに混合物を2層または3層でキャストし、乾燥して、135のオーブンで熱処理した。残念なことに、色が変化した。灰色が紫色になった。FTNIRスペクトルは、IR染料機能が崩壊したことを示している。その初期の良好なIR吸収は初期値の三分の一以下まで減少した。レーザで測定したIR透過率も同じ結果を示した。

【0052】

これらの結果は、Violet B染料が135で3~5分の短い熱処理後にIR染料を崩壊することを示している。

【0053】

この問題を克服するために、別々の2つの層を有する試料(すなわち、一方がViolet Bを含有し、もう一方がIR染料を含有するもの)を調製した。

独立した2つの層(一方はIR染料をガラスプレートにキャストしたものであり、もう一方はViolet Bを別のガラスプレートにキャストしたもの)を用いて $400 \times 400 \text{ mm}$ パネルを調製した。IR染料含有層は、PVB  $3.2 \text{ g}$ に混合したIR染料 $1.28 \text{ mg}$ ( $4 \text{ mg/g}$ )(Epolute III-57  $80 \text{ mg}$ およびEpolute III-125  $48 \text{ mg}$ )を用いて

調製した。これは染料  $0.8 \text{ g/m}^2$  に相当する。もう一方の層は、PVB 32 g 中に分散されたViolet Bを53 mg含有していた（IR染料に対してViolet B 0.4 w/w）。両方のガラスをアセトン/ブタノール-1溶媒を用いて2段階でキャストし、溶媒を一晩で蒸発させた。

#### 【0054】

135 のオープンでの熱処理を5分行った後、プレートを合わせて圧着した。熱処理中に、前述のように、5 kg 重を積層品に加えた。この処理中にViolet Bの層は、予期せぬことに凝固して、その積層形状を失い、全体的に不均一な積層品を形成した。IR染料含有層は、予想通り、そのまま残った（この系のFTNIRスペクトルからは吸収が層全域で均一であることが分かった。これはIR染料がそのまま残っていることを表している）。幾つかのスポットで吸光度の若干の低下があった。これらスポットではViolet Bが高濃度であった。そのため、大きなパネルに関する問題点は、積層品上のViolet B染料の予期せぬ効果に関連していた。パネルの目視外観は、しみができて斑になって、層構造物には破れた部分もあった。色は、黄色から青色まで非常に色とりどりである。

10

#### 【0055】

#### 結論

Violet Bは、IR染料に比べて、天然ではなく化学的である。これは、高温において短時間でIR染料の活性を破壊する。これらの染料は、1つの層に混合してはならないか、または別の紫色染料を必要とする。

PVBの表面張力は、2層構造を脆弱にする。層厚さ方向での最も小さな異質部分は、色の変化として目に見える。

20

#### 【0056】

IR染料の緑がかった黄色は、（加熱前に）灰色に匹敵していたが、予想よりも高濃度のViolet Bが必要であったため、積層品の透明性はかなり低下した。

#### 【表3】

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

30

40

表 III

#### 【0057】

FTIRデータと計算値はIR 930吸光度データを支持した。全体のエネルギー吸収は、Epolinell-57の場合は長波長域でのより低い吸収のために、IR 930よりも小さかった。幾種かのエネルギー透過率曲線を図5～7に示す。

エイチ・ダブリュー・サンズ(H. W. Sands)社製のSDA 2072をEpoline染料と比較すると、これはEpolinell-125に相当する。これらのFTIR吸光度曲線は同一である。

5 mm厚のガラスのエネルギー吸収値は24%であり、2枚のガラスプレートのエネルギー

50

ー吸収値は44%であり、2枚の顕微鏡用スライド間の0.5mm厚のPVBのエネルギー吸収値は24%である。

#### 【0058】

##### 最終試料

最初の試料は、Epoline III-125とEpoline III-57を用いて調製した。最初に、50×50mmおよび100×100mm試料寸法を試験して被覆した。必要な層厚さは、PVBからの多重層を用いて達成した。これらの層は、完全に乾燥した後にクラックが生じて、ガラス表面から部分的に剥がれた。得られた積層品は不均一であり、合わせて加圧してもまたはより高温でも、クラックは避けられなかった。50×50mm試料のFTIRを試験した。これらのエネルギー吸収は73~86%であることが分かった。

10

#### 【0059】

次の試料は、デュポン社製PVBフィルム(0.375mm)を用いて調製した。ガラス表面を、樹脂1グラムにつきEpoline III-125染料を2mgまたはEpoline III-57染料を2mg含有し、分析用メタノール10mLに溶解したBN18型PVBの1層で被覆した。前記層は、異なる染料を含有する2枚のガラスプレートよりも一晩乾燥させて、デュポン製PVBフィルムの内層と合わせて圧着した。ガラス積層品を135℃に予備加熱したオーブンに入れて、そこで15~20分間保持した。積層品は透明層を形成した。積層品のエネルギー吸収を50×50mm試料で試験した。試料は、耐候性試験用に調製した。図8は、試料122/126のエネルギー吸収スペクトルを示している。

20

#### 【0060】

吸収積算値は、以下の通りである。

試料122/126: 86%、試料128/124: 73%、試料aq1/as1: 65%、およびas2/as2: 81%。

#### 【0061】

積層品の均一性は、不満足であった。着色PVB層は非常に強い表面張力を示し、しかもメタノールの蒸発中にしわがよる(collect into lines)傾向を有していた。表面張力は、全表面の大部分から層を剥離するのに十分に大きかった。このような不均一性にも関わらず、評価した積層品は、IRランプで試験すると、優れた熱フィルター特性を示した。ランプの放射線の熱成分が失われていた。染料を含まない対照積層品は、燃焼性の熱放射線を示した。

30

#### 【0062】

第三の積層品は、5mmのガラスプレートを用いて調製した。デュポン製PVBフィルムの表面に染料含有PVB層をキャストしなかった。最初に、Epoline III-125をフィルムの片面にキャストし、次いで、Epoline III-57をもう一方の面にキャストした。2個の鋳型間で一晩乾燥させた。フィルムを再度20時間乾燥させた後、積層品を形成するのに使用した。50×50mmパネル試料は良好な均一性を示した。そのエネルギー吸収スペクトルを図9に示す。合計吸収は64%である。染料の密度は0.14g/m<sup>2</sup>である。

#### 【0063】

##### 結論

IR染料は、耐熱性を有する積層品を形成するのに使用できる。0.1g/m<sup>2</sup>までの染料全体濃度は、65%を超えるエネルギー吸収となる。135~140℃で15~20分間加圧下での熱処理後に形成された積層品は、淡いレモン色である。この積層品はエネルギー阻害要件を満たす。この系では加熱エネルギーが吸収されず、その結果、ガラス温度を上昇させる。エネルギーは積層品から外部へ伝わる。

40

#### 【0064】

この種の積層品は、窓用の安全グレーディングとして使用して、非常に高い太陽光の熱放射線を含む領域中での建物の空調コストを低減し得る。

#### 【0065】

以上の記述は、本発明の一例を示すが、これら全て、および当業者に自明であろう前記以外の本発明の改良や変更は、ここに添付したクレームに定義される本発明の範疇および領

50

域内にあるものと当然理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 6 】

【図 1】本発明におけるポリマー中での染料の組み合わせの F T - I R 吸光度である。

【図 2】本発明におけるポリマー中での Epolite125 と Epoline III-57 の組み合わせの F T - I R 吸光度である。

【図 3】本発明におけるポリマー中での Epolite 染料の組み合わせの F T - I R 吸光度である。

【図 4】太陽光のエネルギースペクトルである。

【図 5】ガラスおよび P V B の積層品のエネルギー吸収である。

【図 6】幾つかの Epolin の組み合わせのエネルギー吸収である。

【図 7】H.W.Sands 社製染料系のエネルギー吸収スペクトルである。

【図 8】試料のエネルギー吸収スペクトルである。

【図 9】試料のエネルギー吸収スペクトルである。

【図 10】試料のエネルギー吸収スペクトルである。

10

【図 1】

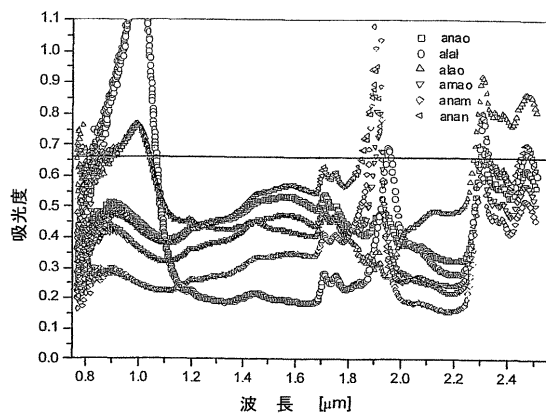


Figure 1

【図 2】

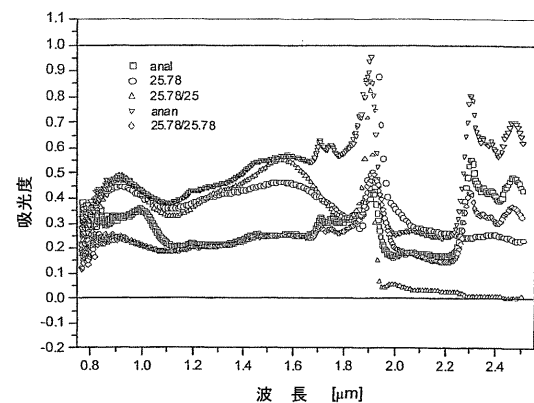


Figure 2

【図 3】

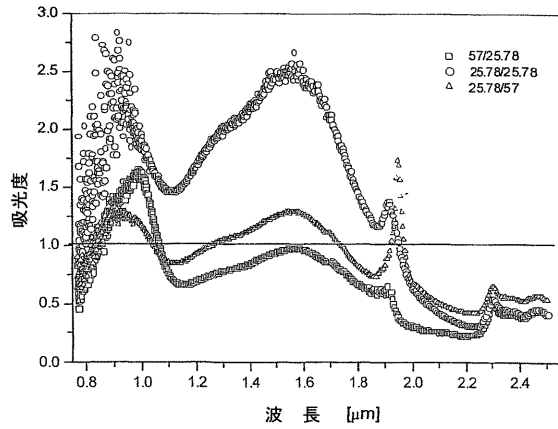


Figure 3

【図 4】

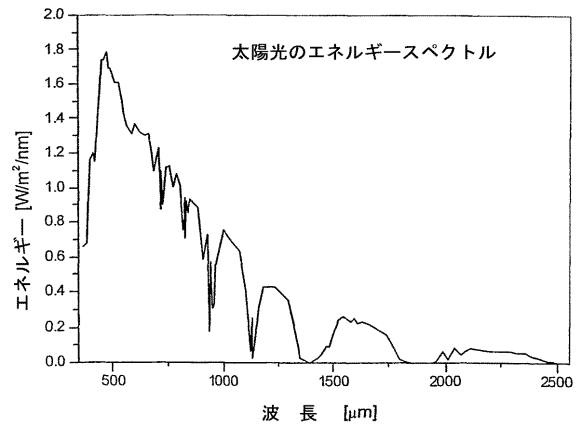


Figure 4

【図 5】

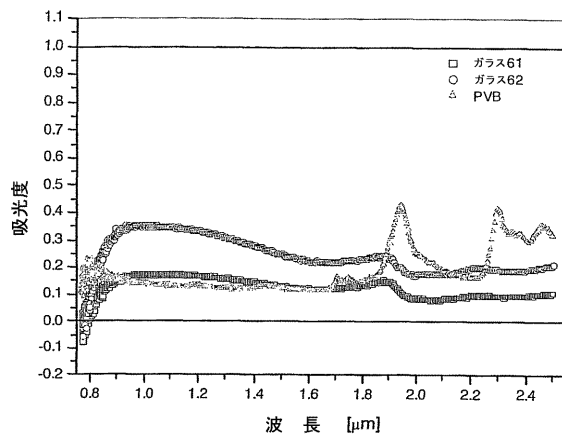


Figure 5

【図 6】

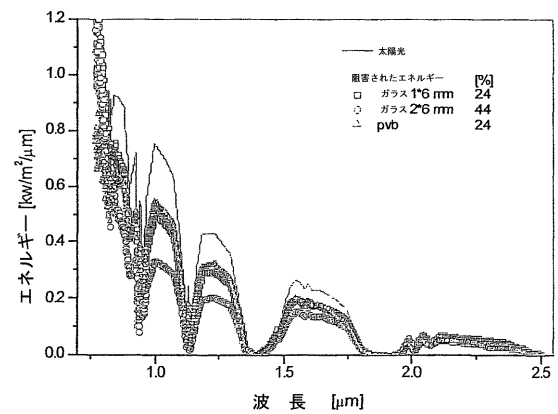


Figure 6

【図 7】

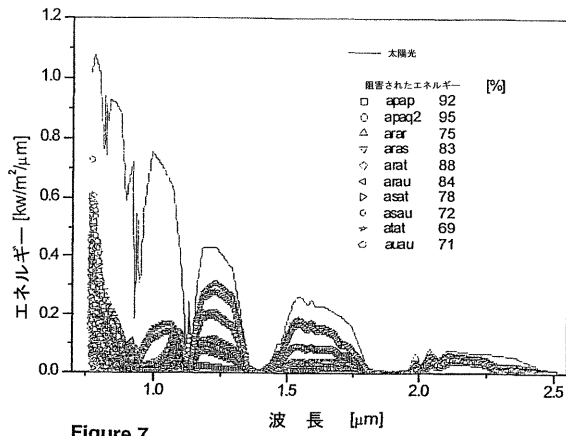


Figure 7

【図 8】

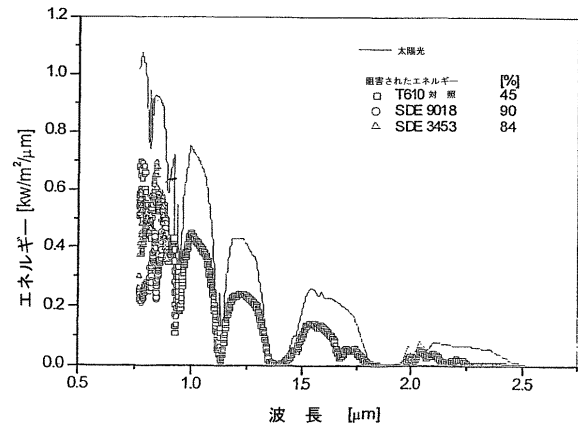


Figure 8

【図 9】

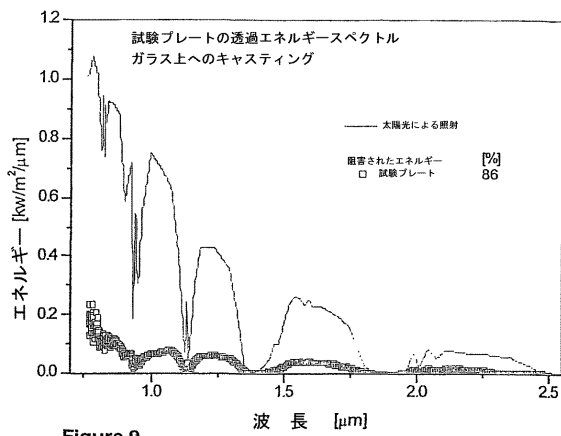


Figure 9

【図 10】

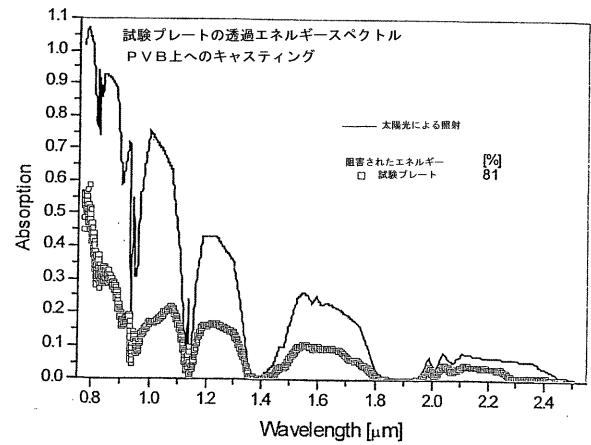


Figure 10



## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
12 September 2002 (12.09.2002)

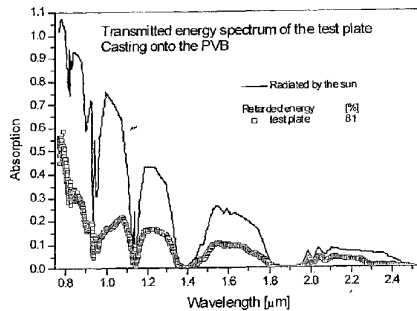
PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/070254 A1

- (51) International Patent Classification: B32B 27/30, (74) Agent: PIZZEYS PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS, GPO Box 1374, Brisbane, QLD 4001 (AU).
- (21) International Application Number: PCT/AU02/00265
- (22) International Filing Date: 8 March 2002 (08.03.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: PR 3621 8 March 2001 (08.03.2001) AU
- (71) Applicant (for all designated States except US): TROPICAL GLASS PTY LTD [AU/AU]; 15 Venice Court, Dianella, Western Australia 6062 (AU); CALLARD, Lloyd, M [AU/AU]; 3/31 Fisherton Circuit, Kinross, Western Australia 6026 (AU).
- (72) Inventors: and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): CSER, Ferenc [AU/AU]; 15 Venice Court, Dianella, Western Australia 6062 (AU); CALLARD, Lloyd, M [AU/AU]; 3/31 Fisherton Circuit, Kinross, Western Australia 6026 (AU).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HN, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM, KL, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- Published:  
— with international search report

[Continued on next page]

(54) Title: GLAZING LAMINATES



(57) Abstract: There is provided a glazing laminate comprising a polyvinyl butyral core layer having polyvinyl butyral/IR dye layers on each side. The dye containing layers are solvent cast from methanol onto the core layer. The dyes in each layer are different comprising BN 18 type PVB containing either 2 mg of Ipolite III-125 or 2 mg of Ipolite III-57 dyes per grams of resin and dissolved in 10 ml of analytical grade of methanol for casting. The polymer is sandwiched between two glass layers under pressure and heat treatment at 135-140° C. An overall concentration of the dyes of ~0.1 g/m<sup>2</sup> results in an energy absorption over 65%. The heating effect of absorption is reduced by conduction through the polymer to the laminate edges, internal reflection, spherical remission and the relative insulative effect of the glass layers.

WO 02/070254 A1

---

**WO 02/070254 A1**

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

1

## GLAZING LAMINATES

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to glazing laminates.

This invention has particular but not exclusive application to glazing  
5 laminates for glazing in construction, and for illustrative purposes reference will be  
made to such application. However, it is to be understood that this invention could be  
used in other applications, such as automotive glass and the like.

A significant contributor to the cost of running commercial buildings or  
maintenance of comfort in residences is the energy required to provide control of the  
10 internal climate of the building. In buildings in hot climates having windows that are  
exposed to a relatively high flux of solar radiation, or buildings with large areas  
exposed to solar radiation, a major cost is air cooling by airconditioning.

The conventional means of controlling heat passage into a building is to  
reduce the flux of solar radiation through the glazing by tinting to reduce a broad  
15 spectrum of radiation passing through the glass, with or without the provision of an  
outer partially reflective layer. By these means, a reduction of the total flux effects a  
partial reduction of the heat transmitted to the interior of the building. Clear window  
glass has a natural absorption maximum in the UV spectrum. Whilst the UV part of  
the solar spectrum at the Earth's surface is of high energy, the proportion of the total  
20 EM flux in the UV at the earth's surface is quite small due to upper atmospheric  
absorption. The visible spectrum is not substantially absorbed by clear window  
glass, but is quite strongly absorbed by tinted glass. The absorbed energy is  
converted to heat, which is in part spherically radiated in the infrared, and otherwise  
dispersed by convective transfer and conduction. The infrared component of the  
25 incident light is generally transmitted directly (with refraction) to the interior of the

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

2

building in addition to the internally directed IR component arising from absorbed visible/UV radiation. In terms of energy density, the IR/visible bands contribute the greatest part if the incident energy density transmitted to the interior of a building through the windows or glass walls.

- 5        In fact, energy density reaches a maximum at a wavelength of about 600 nm, with about 90% of the energy of solar radiation incident at the earth's surface being of wavelengths between 500 nm and 1750 nm, with several distinct maxima.

- Where tinting and/or partially reflective films is used, this generally reduces the visible flux and requires stronger lighting, which carries its own heat burden. In the  
10    case of tinting alone, the heat loading transmitted is only reduced by the proportion of IR reradiation back out of the building.

- International patent publication WO97/44690 discloses an optical element comprising a transparent layers comprising one or more passive layers and one or more active layers wherein said passive layers facilitate the transmission of  
15    electromagnetic radiation in a substantially unaltered form and the at least one active layers include an active material dispersed through the active layer and having the capacity to intercept electromagnetic radiation of a wavelength or range of wavelengths and redirect some of the energy of the intercepted radiation into the interior of the optical element, the layers being in face to face relationship and being  
20    optically coupled to each other. The described embodiments use a luminophore as the active material to absorb IR in the active layer and to spherically reemit IR by luminescent decay of the luminophore from the excited state.

The basic concept of causing dissipation of IR by absorbance dye in a polymer film was shown to work, but no practical polymer film was produced.

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

3

SUMMARY OF THE INVENTION

This invention in one aspect resides broadly in a laminated glazing sheet including at least one polymer layer having dispersed therein at least two dyes selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said  
5 ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation, and at least one UV absorbent outer support layer. The at least two dyes may be dispersed in one, both or more of the polymer layers depending on the number of layers, choice of polymers and compatibility of the dyes in polymer dispersion in practice.

10 The polymer layer may include a tint such as by means of a dye absorbing in the visible band. A practical difficulty experienced with such constructs is that suitable dyes tend to be barely compatible with the polymer matrices in which they are dispersed, and may be reactive with the IR dyes. The problems range from lack of homogeneity in monolayer films, films changed colour and destroyed the IR  
15 properties, and when laminated in two layers to keep the dyes separate, the panels were blotchy, patchy, uneven in colour and torn.

Accordingly, in a further aspect this invention resides in a laminated glazing sheet including at least two polymer layers having dispersed therein respective dyes, said layers having between them at least two dyes selected to absorb IR radiation of  
20 different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation, at least one other of said layers including a dye absorbing in the visible spectrum, a polymer interlayer between adjacent dye bearing ones of said polymer layers, and at least one UV absorbent outer support layer.

25

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

4

The absorbed IR radiation will be for the most part dispersed in the laminate as heat. In order to minimize the heat transmitted to the interior of the building, the heat is preferably dispersed from the laminate to reduce heat build-up and the black body effect to the interior of a glazed structure.

- 5 Accordingly, in a yet further aspect the present invention resides broadly in a laminated glazing element including an optically clear laminated sheet including at least two polymer layers having dispersed therein respective dyes, said layers having between them at least two dyes selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding
- 10 to IR intensity peaks in incident solar radiation, said polymer layers being sandwiched between a UV absorbent outer support layer and an insulative inner support layer, said glazing element having at least one edge portion associated with a heat sink selected to disperse heat from said laminated sheet.

- The inner support layer is of an insulative material to reduce heat transfer to
- 15 the interior of a glazed structure by convection. The at least one polymer layer may be selected from polymers that have a higher than usual thermal conductivity, and that the heat sink be configured to disperse heat to the outside of the glazed structure from the at least one edge thereof. For example, the heat sink may be a thermal mass being configured to either or both of radiate and convect heat to the exterior.
- 20 Alternatively, the heat sink may be configured to selectively disperse the heat to the interior or exterior of the glazed structure. By this means, in winter the filtered IR may be used to heat the building, whilst in summer the trapped heat is disposed to the exterior. In one embodiment the heat sink is the atmosphere per se, rendered useful by installing the laminate having the at least one edge exposed.

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

5

The relative refractive indices of the inner and outer support layers and the at least one polymer layer may be selected to maximize the amount of black body radiation which is internally reflected to the edges of the laminate.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

- 5       The polymer material comprising respective ones of the at least two polymer layers may be the same or different from each other, and may respectively be the same or different from the polymer interlayer. In order to provide a constant refractive milieu, the polymer of the at least two polymer layers are the same, and preferably all polymers layers are of the same material. The polymers may be of any
- 10   known optically clear film forming or castable thermoplastic or thermoset resin, selected on the basis of compatibility with the respective dyestuffs.

- The respective polymers may be formed into films and assembled into the layered structure in an appropriate forming process such as pressing with or without the application of heat, or the like. Where the polymers are extrudable
- 15   thermoplastics, the layers of polymer may be concurrently formed such as by coextrusion. For example, where the polymers permit, the polymer layers may be formed by a melt blowing process such as the double bubble process for the production of laminated films.

- In order to permit intimate lamination of the polymers with disparate materials
- 20   such as glass by thermal pressing or the like, the polymer may be a thermoplastic or a crosslinked polymer that is thermoplastic or thermoset with a thermoplastic uncrosslinked form.

- The polymer may be selected as to refractive index relative to the UV absorbent outer support layer so as to provide for a degree of total internal reflection
- 25   of spherically dispersed long-wave IR emanating from the polymer layers in use. By

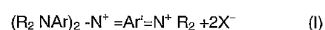
WO 02/070254

PCT/AU02/00265

6

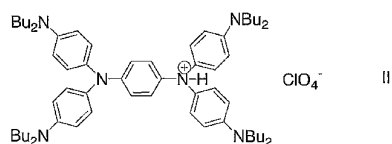
this means a degree of selective transmission of energy absorbed by said dyes is to the periphery of the sheet by conduction and a degree of total internal reflection.

The respective dyes may be selected having regard to compatibility with the polymer of choice. The IR dye may for example be selected from organic dyes, aminium, bisammonium and bisimmonium salt dyes, or metal salts of organic acids. It has surprisingly been found that polyvinyl butyral (PVB) polymers are compatible with aminium, bisammonium and bisimmonium salt dyes, a specific class of dyes which are generally N-organic salts in which the counter anion is derived from the salt of a strong acid such as  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  and the like. For example the dye may be divalent immonium salts which are near infrared dyes of the formula (I).



wherein  $\text{R} = \text{C}_1$  to  $\text{C}_6$  alkyl;  $\text{Ar}$  = divalent phenyl which may or may not be ring substituted with one or more alkyl, alkoxy, halogen, nitro, cyano or carboalkoxy groups;  $\text{Ar}'$  = quinoidal phenyl which may or may not be ring substituted with one or more alkyl, alkoxy, halogen, nitro, cyano or carboalkoxy groups; and  $\text{X}$  = an anion of a strong acid, such as an  $\text{SbF}_6^-$  anion.

Experimental work such as that of Resch-Genger, U. and Wolfbeis, O., "Near Infrared Dyes for High Technology Applications", (Kluwer Academic Publishers) has resulted in the production of a series of such dyes including those of the Epolin series. Typical structures of aminium and bisammonium salt dyes are given in formulae II and III respectively.

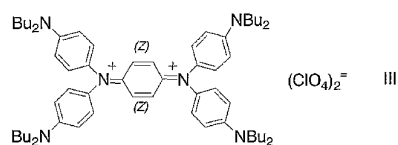




WO 02/070254

PCT/AU02/00265

7



It is envisaged that many other polymer/dye combinations may be appropriate.

The visible spectrum dyes may be selected from dyes known for the purpose.

5        The dyes may be dispersed in the polymer layers by any suitable means. The dyes may for example be directly blended into the polymer material prior to casting or forming the polymer layer. Alternatively, the dye may be dissolved in a solvent which is preferably a cosolvent for the polymer, whereby the polymer layer may be formed as a cast film by solvent evaporation.

10       The UV absorbent outer support layer is preferably glass, but may also be a further polymer layer doped with a suitable UV absorbent substance. The UV absorbent outer support layer is preferably selected to have refractive qualities relative to those of the polymer layers whereby the boundary between the polymer layer and the UV absorbent outer support layer forms a surface for internal reflection  
15 of longwave IR emitted by the warmed polymer layers.

According to a further preferred feature of the invention at least a portion of the edge of the optically clear laminated sheet is configured to facilitate emission of the emitted radiation from the optical element. In one form at least some of the edges may be chamfered. Alternatively the sheet edges may be in contact with an  
20 absorber comprising a conductive thermal mass such as metal. The thermal mass may include means to disperse heat to the outside of the building, or to convective

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

8

chimneys in the walls. The heat may be recovered by exchange means such as water to be harvested for heating or heat pump applications.

At least one face of the optically clear laminated sheet may be formed with a discontinuity to facilitate the emission of emitted radiation from the optical element.

5 The form of discontinuity may comprise at least one groove formed in the at least one face. Another form of discontinuity may comprise one or more depressions or dimples provided in the at least one face. Another form of discontinuity may comprise at least one rib or protrusion on the at least one face. Another form of discontinuity may comprise an etched surface on a portion of the at least one face.

10 It has surprisingly been determined that the suitability of a particular dye/polymer combination in a film does not in general predict the performance or stability of the polymer layers in a laminate. Without wishing to be bound by theory, it is believed that the dyes in adjacent layers of a laminate exhibit a cross reactivity that can affect the IR performance, the stability of the dye systems, and even the physical  
15 properties of the polymers in the laminate.

It has been found that the provision of a polymer interlayer reduces the interactions between the respective dye/polymer systems, and that as a preference the same polymer may be used in the dye-containing layers and interlayers to provide a substantially consistent refractive qualities in the visible band. It has been  
20 found that the provision of a UV absorbent outer layer tends to improve the stability of the polymers and polymer/dye systems.

In one aspect the invention resides in a method of forming a glazing laminate including the steps of:

- (a) solvent casting a polyvinyl butyral film;

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

9

- (b) solvent casting a polyvinyl butyral/dye film to each surface of said polyvinyl butyral film, said polyvinyl butyral/dye films collectively including at least two dyes selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation; and
- (c) laminating the multilayer film of step (b) between glass sheets under heat and pressure.

It has further been determined that certain compositions for film forming by solvent evaporation and comprising relatively reactive dyes and polymers having reactive groups may be stabilized by selection of the solvent. For example, polyvinyl butyrals are polymers having significant hydroxyl functionality. Such polymers are usually worked up and are stable in technical grade ethanol. Aminium salt dyes such as the EPOLIN dyes are also generally worked up in polar solvents such as acetone, and are reasonably soluble in ethanol. However, in the use of polyvinyl butyral in forming the dye containing polymer layers of the present invention, the PVB/ethanol/dye/ethanol and PVB/ethanol/dye/acetone systems results in films of poor physical characteristics and markedly reduced IR performance. The films so produced were also intractable in being formed up under heat and pressure to glass substrates, with excessive bubble formation.

However, despite limited solubility of aminium salt dyes such as aminium salts in methanol, it has been surprisingly found that solvent cast films based on a PVB/methanol/dye/methanol system exhibit superior film forming and dye-stability performance. The polymer compositions formed by this system have also shown an

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

10

ability to be subsequently melt-processed such as by extrusion into films with suitable physical and IR dye performance.

In a further aspect the present invention relates to a film forming polymer composition comprising a mixture of methanolic solution of a polyvinyl butyral having  
5 a hydroxyl content of at least 18 wt% and a saturated methanolic solution of an aminium salt IR absorbing dye.

In a yet further aspect of the present invention, there is provided a method of forming an IR absorbing polymer film comprising the steps of forming a mixture of methanolic solution of a polyvinyl butyral having a hydroxyl content of at least 18 wt%  
10 and a saturated methanolic solution of an aminium salt IR absorbing dye, forming said mixture into a liquid layer, and drying said layer to a film by solvent evaporation.

In a yet further aspect of the present invention, there is provided a method of forming an IR absorbing polymer film comprising the steps of forming a mixture of methanolic solution of a polyvinyl butyral having a hydroxyl content of at least 18 wt%  
15 and a saturated methanolic solution of an aminium salt IR absorbing dye, drying said mixture, and melt extruding said dried mixture to form a film.

It has further been determined that such cast and extruded films may include more than one dye and may further be laminated to form an optically clear laminated sheet. Accordingly, in another aspect there may be provided an optically clear  
20 laminated sheet including a polymer layer comprising a polyvinyl butyral having a hydroxyl content of at least 18 wt% and at least one aminium salt IR absorbing dye, said dyes being selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation, and at least one UV absorbent outer support layer, wherein  
25 said polymer is formed by forming a mixture of methanolic solution of said polyvinyl

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

11

butyral having a hydroxyl content of at least 18 wt% and a saturated methanolic solution of said dyes, and drying said mixture.

In order that this invention may be more readily understood and put into practical effect, reference will now be made to the following examples which  
5 illustrates preferred embodiments and comparative formulations in respect of the invention, and wherein:

Figure 1 is a FT-NIR absorption of dye combinations in polymers in accordance with the present invention;

Figure 2 is a FT-NIR absorption of Epolite 125 and Epoline III-57 combinations  
10 in polymers in accordance with the present invention;

Figure 3 is a FT-NIR absorption of Epolite dye combinations in polymers in accordance with the present invention;

Figure 4 is the energy spectrum of the Sun;

Figure 5 is the energy absorption of laminates of glass and PVB;

Figure 6 is the energy absorption of some Epolin combinations;

Figure 7 is the energy absorption spectra of H.W. Sands dye systems;

Figure 8 is the energy absorption spectrum of a sample;

Figure 9 is the energy absorption spectrum of a sample, and

Figure 10 is the energy absorption spectrum of a sample.

20

#### EXAMPLE 1

Methanol was tested for the dissolution of the dyes and of the PVB. BN18 polymer (Wacker-Chemie, PILOFORM) was used.

Initially 2 mg dye/ 1 g of PVB mixture was produced and dissolved in ethanol  
25 forming a ~40% solution with respect to the resin. This solution was diluted by

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

12

methanol to have an overall concentration of 20% of resin. The glass plates were cast in consecutive steps by this solution. During the drying process the layer turned to be turbulent then it cleared. The next consecutive layer was cast in this stage. A dye density of 0.010-0.026 g/m<sup>2</sup> covered the individual slides. Additional layers of

5 PVB were cast to have an expected layer thickness of 0.05 mm after the heat treatment. Following by an overnight drying the slides were heat treated at 135°C for 5-10 min. Two slides were pressed together to have a homogeneous and transparent layer.

Four dyes were tested. Epolite 125 – (AN), Epolite 178 (AM), Epoline III-57

10 (AL) and Spectra IR 920 (AO). The combinations and their properties are shown in Table I.

Combination	Density of dyes, g/m <sup>2</sup>	IR930 absorption, %	Thickness, μm
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

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

13

TABLE 1

The near infrared (NIR) spectra of the samples were determined by a Perkin-Elmer FT spectrometer from 13000 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  energy range what corresponds to the wave length of 670 to 2500 nm. Figure 1 shows the absorption spectra of the

5 different combinations.

Epoline III-57 has an extraordinary high absorption at the wavelength near to 1000 nm but it has practically no absorption at longer wavelengths. Epolite 125 has good absorption at the lower wavelengths but it is relatively ineffective at the higher energy range. The IR absorption of the combinations of these two dyes are shown in

10 Figure 2.

Next a solution of Epolite 125 and Epolite 178 was prepared in pure methanol in 8 mg dye/1 g of resin. Epolite 178 did not dissolve completely in the solution. One layer of this solution was cast on glass and combined by itself and by double layers of Epoline III-57 of 1 mg dye in 1 g of resin of the methanol solution.

15 The density of the dye and the IR930 absorption with the layer thickness are given in Table II.

Combination	Density of dyes, $\text{g/m}^2$	IR930 absorption, %	Thickness, $\mu\text{m}$
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

TABLE II

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

14

Transparent layers of yellow/green colour were formed. The FT-NIR absorption of the layers are shown in Figure 3.

The layers have extremely high NIR absorption. There might be some scaling error in the equipment showing absorption values higher than 1.

- 5       The IR930 absorption values correspond to the FT-NIR data. Epolite 125 assures high absorption values at longer wavelength, Epoline III-57 assures the good absorption at the range of 1000 nm, what corresponds to the middle of the IR energy peak of the incident solar radiation spectrum (see in Figure 4).

- 10       The FT-NIR absorption of the PVB with a layer thickness of 0.5mm enclosed in between two glass sheets of 1 mm thickness is shown in Figure 5. The Figure also shows the absorption of a single and a double sheets of glass plates of 3 mm thickness. This kind of glass plates is supposed to be used for the final sample preparation.

- 15       PVB has homogeneously low absorption up to a wavelength of 2000 nm, than there are two absorbing bands. These bands are also visible in Figures 1-3. The thick glass plates show higher and homogeneous absorption level for the whole range with a broad peak at the 900-1400 nm range.

#### Conclusion

- 20       Epolite 125 and Epoline III-57 dyes are suitable for the preparation of the laminates. They can be employed in a concentration of 0.1-0.3 g/m<sup>2</sup>. This amount of dyes can be cast as couple of layers of 2 mg dye in 1 g of BN18 resin from a methanol solution on a glass surface. The necessary layer thickness is achieved by casting of additional layers of PVB from methanol solution. Two coated glass surfaces are heated and pressed together after having been properly dried at  
25       temperature of 135°C to form the laminated glass of the present invention.



WO 02/070254

PCT/AU02/00265

15

## EXAMPLE 2

Two new dyes were obtained from Epolin Inc. for the purpose of producing blue and grey laminates. The dyes were Sole Blue 33 and Violet B. Epolin give the  
5 ratio of colour dye with respect to IR dye of 0.1-0.15 w/w.

Types of PVB (BN18) and glass used were as previously reported. Methods for preparation were used as previously developed.

Results

Sole Blue 33 dissolved well in methanol (5mg/10ml) but Violet B was soluble  
10 only up to 1 mg/10ml.

Initial experiments on a small scale were carried out to match the colour to blue or gray from that of the IR dye (i.e. green-yellow). Levels of the new dye of 0.1, 0.3 and 1 w/w dye per IR dye were tested. 4 mg/g IR dye with respect to PVB was used dissolved in 10 ml MeOH/g of PVB.

15 Sole Blue 33 dissolved properly at each concentration. However, it did not produce a good colour match – it formed various green colours. Violet B did not dissolve perfectly at the highest concentration – it also produced only a yellow-brown colour. Some particles remained not dissolved at each concentration indicating some inhomogeneities in the dye. During heat treatment at 135°C the undissolved part of  
20 Violet B dissolved and produced very heterogeneous samples i.e. the colour varied throughout the sample.

It was theorized that new solvents were needed to overcome these problems. Acetone/butanol-1 (4:1) solvent was selected for the next set of experiments, 2 mg/g IR dye was used (1.25 mg/g Epolight III-57 and 0.75 mg/g Epolight III-25 with respect

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

16

to the PVB). Violet B was added at 0.3 w/w with respect to the IR dye. 10 ml acetone mixed with 2.5 ml butanol-1 was used for 1 g of PVB.

A clear grey colour formed. 2 or 3 layers of mixture were cast to glass, dried and heat treated at 135° in the oven, as required to form the flat adhered laminate structure needed for window glass. Unfortunately, the colour changed. The grey became violet. FTNIR spectra showed that the IR dye function had been destroyed, its initial good IR absorption decreased to less than one third of its initial value. IR transmission measured by laser showed the same result.

These results show that the Violet B dye destroyed the IR dye after a short heat treatment at 135° for 3-5 min.

To overcome this problem a sample was prepared with two separate layers, one layer containing Violet B and one the IR dye.

A 400 x 400 ml panel was prepared using two independent layers, one with IR dye cast to one glass plate, the other with Violet B to the other glass plate. The IR dye containing layer was prepared using 128 mg of IR dye (80 mg Epolight III-57 and 48 mg of Epolight III-125) mixed to 32 g of PVB (4 mg/g), what corresponds to 0.8 g dye/m<sup>2</sup>. The other layer contained 53 mg of Violet B dispersed in 32 g PVB (0.4 w/w Violet blue with respect or IR dye). Both glasses were cast in two steps using acetone/butanol-1 solvent and the solvent was evaporated overnight.

Heat treatment in the oven at 135° was performed for 5 min and then the plates were pressed together. During the heat treatment a 5kg weight was on the laminate, as previously developed. During this treatment the layer of Violet B unexpectedly coagulated, lost its lamellar shape and formed totally inhomogeneous laminate. The IR dye containing layer remained intact as expected - FTNIR spectra of the system showed that absorption was homogeneous across the layer, indicating

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

17

that the IR dye remained intact. There was a small reduction in absorption power in some spots where there was a high concentration of Violet B. Hence the problems with the large panel were related to the unexpected effects of the Violet B dye on the laminate. The visual aspect of the panel is blotchy, patchy, with some tears in the

5 layer structure. The colour is very varied from yellow to blue.

#### Conclusion

Violet B is chemically not neutral with respect to IR dyes. It destroys the activity of the IR dyes at higher temperatures within a short time. The dyes should not be mixed in one layer OR a different violet dye is needed.

10 The surface tension of the PVB makes the two layered techniques vulnerable. The smallest inhomogeneity in the layer thickness is apparent as a colour variation .

The greenish-yellow colour of the IR dye was matched to gray (before heating) but much higher levels of Violet B were needed than expected, hence the

15 transparency of the laminate was decreased significantly.

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

TABLE III

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

18

The FTNIR data and the calculation supported the IR930 absorption data. The overall energy absorption is less than IR930 in the case of Epoline III-57 due to its lower absorption at longer wave length. Some of the energy transmittance curves are shown in Figures 5 to 7.

- 5 In a comparison of H.W. Sands SDA 2072 to Epoline dyes, this corresponds to Epoline III-125. They FTNIR absorption curves are identical.

The glass with 5mm of thickness has an energy absorption value of 24%, two glass plates have 44%, 0.5 mm thick PVB between two microscope slides has 24%.

The final samples

- 10 The first sample was prepared using Epoline III-125 and Epolite III-57. First 50-50 and 100-100 mm sample sizes were tested and coated. The necessary layer thickness was achieved using multiple layers from PVB. The layers cracked after a complete drying and partly peeled from the glass surface. The resulted laminates were inhomogeneous, the cracks could not have been eliminated neither by pressing  
15 together or at higher temperatures. The 50-50 mm samples were FT-NIR tested and their energy absorption was found to be 73-86%.

- A second sample was prepared using the Du Pont PVB film (0.375 m). The glass surface was covered by one layer of BN 18 type of PVB containing either 2 mg Epoline III-125 or 2 mg of Epolite III-57 dyes per grams of resin and dissolved in 10  
20 ml of analytical grade of methanol. The layers were dried overnight than two glass plates containing different dyes were pressed together with an inner layer of Du Pont PVB film. The glass laminates were put into an oven preheated to 135°C and kept there for 15-20 min. The laminates formed transparent layers.

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

19

The energy absorption of the laminates was tested on 50-50 mm samples. The samples were prepared for the weathering test. Figure 8 shows the energy absorption spectrum of sample 122/126.

The integrated absorption values are:

- 5 Sample 122/126: 86%, sample 128/124: 73%, sample aq1/as1: 65% and as2/as2: 81%.

The homogeneity of the laminate was unsatisfactory. The dyed PVB layer showed a very strong surface tension and had the tendency to collect into lines during the evaporation of the methanol. The surface tension was big enough to  
10 remove the layer from great parts of the total surface. Disregarding the inhomogeneities the demonstration laminates showed excellent heat filtering when tested by an IR lamp. The hot component of the radiation of the lamp was missing. The reference laminate without dye showed a burning heat radiation.

A third laminate was prepared using glass plates of 5 mm. The dye containing  
15 PVB layer was not cast to the surface of the Du Pont PVB film. First Epoline III-125 was cast to the one side of the film, then Epolite III-57 on the other side. There was an overnight drying period between the two casts. The film was dried again for 20 hours and then used to form laminate. The 50-50 mm parallel sample showed good homogeneity and its energy absorption spectrum is shown in Figure 9. The total  
20 absorption is 64%. The density of the dyes is 0.14 g/m<sup>2</sup>.

#### Conclusion

IR dyes can be used to form laminates with heat resistant properties. An overall concentration of the dyes of ~0.1 g/m<sup>2</sup> results in an energy absorption over 65%. The laminates formed after a heat treatment under pressure at 135-140°C for  
25 15-20 min are pale lemon. The laminates fill the requirements of the energy

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

20

retardation. The heating energy is not absorbed by the system which would result in the increase of the glass temperature. The energy is conducted out of the laminate.

This kind of laminate may be used as security glazing for windows to reduce of the air conditioning costs of buildings in territories with very high solar heat radiation.

5 It will of course be realised that while the above has been given by way of illustrative example of this invention, all such and other modifications and variations thereto as would be apparent to persons skilled in the art are deemed to fall within the broad scope and ambit of this invention as defined in the claims appended hereto.

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

21

## CLAIMS

1. A laminated glazing sheet including at least one polymer layer having dispersed therein at least two dyes selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation, and at least one UV absorbent outer support layer.
2. A laminated glazing sheet according to claim 1, wherein the at least two dyes are dispersed in respective said layers.
3. A laminated glazing sheet according to claim 1, wherein said polymer layers are sandwiched between said UV absorbent outer support layer and an insulative inner support layer.
4. A laminated glazing sheet according to claim 3, wherein the relative refractive indices of the inner and outer support layers and the at least one polymer layer is selected to maximize the amount of black body radiation which is internally reflected to the edges of the laminate.
5. A laminated glazing sheet according to claim 1, wherein the IR dyes are selected from aminium, bisammonium and bisimmonium salt dyes.
6. A laminated glazing sheet according to claim 1, wherein said polymer layers are selected from polyvinyl butyral (PVB) polymers.

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

22

7. A laminated glazing sheet including at least two polymer layers having dispersed therein respective dyes, said layers having between them at least two dyes selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation, at least one other of said layers including a dye absorbing in the visible spectrum, a polymer interlayer between adjacent dye bearing ones of said polymer layers, and at least one UV absorbent outer support layer.

8. A laminated glazing sheet according to claim 7, wherein said polymer layers are sandwiched between said UV absorbent outer support layer and an insulative inner support layer.

9. A laminated glazing sheet according to claim 8, wherein the relative refractive indices of the inner and outer support layers and the at least one polymer layer is selected to maximize the amount of black body radiation which is internally reflected to the edges of the laminate.

10. A laminated glazing sheet according to claim 7, wherein the IR dyes are selected from aminium, bisammonium and bisimmonium salt dyes.

11. A laminated glazing sheet according to claim 7, wherein said polymer layers are selected from polyvinyl butyral (PVB) polymers.



WO 02/070254

PCT/AU02/00265

23

12. A laminated glazing element including an optically clear laminated sheet including at least two polymer layers having dispersed therein respective dyes, said layers having between them at least two dyes selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation, said polymer layers being sandwiched between a UV absorbent outer support layer and an insulative inner support layer, said glazing element having at least one edge portion associated with a heat sink selected to disperse heat from said laminated sheet.

13. A laminated glazing element according to claim 12, wherein said polymer layers are selected to have higher thermal conductivity than said inner support layer.

14. A laminated glazing element according to claim 12, wherein said heat sink is configured to disperse heat to either the interior or exterior of a glazed structure from the at least one edge.

15. A laminated glazing element according to claim 14, wherein said heat sink is configured to selectively disperse the heat to the interior or exterior of the glazed structure.

16. A laminated glazing element according to claim 14 or claim 15, wherein said heat sink is a thermal mass configured to radiate and/or convect heat.

17. A laminated glazing element according to claim 12, wherein the IR dyes are selected from aminium, bisammonium and bisimmonium salt dyes.

WO 02/070254

PCT/AU02/00265

24

18. A laminated glazing sheet according to claim 12, wherein said polymer layers are selected from polyvinyl butyral (PVB) polymers.

19. A laminated glazing sheet including a polymer layer comprising a polyvinyl butyral having a hydroxyl content of at least 18 wt% and at least one aminium salt IR absorbing dye, said dye or dyes being selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation, and at least one UV absorbent outer support layer, wherein said polymer layer is formed by forming a mixture of methanolic solution of said polyvinyl butyral having a hydroxyl content of at least 18 wt% and a saturated methanolic solution of said dye or dyes, and drying said mixture.

20. A method of forming a glazing laminate including the steps of:

- (d) solvent casting a polyvinyl butyral film;
- (e) solvent casting a polyvinyl butyral/dye film to each surface of said polyvinyl butyral film, said polyvinyl butyral/dye films collectively including at least two dyes selected to absorb IR radiation of different or overlapping ranges of frequencies, said ranges including frequencies corresponding to IR intensity peaks in incident solar radiation; and
- (f) laminating the multilayer film of step (b) between glass sheets under heat and pressure.

WO 02/070254

1/5

PCT/AU02/00265

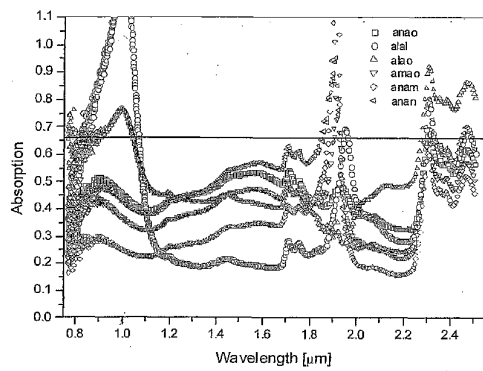


Figure 1

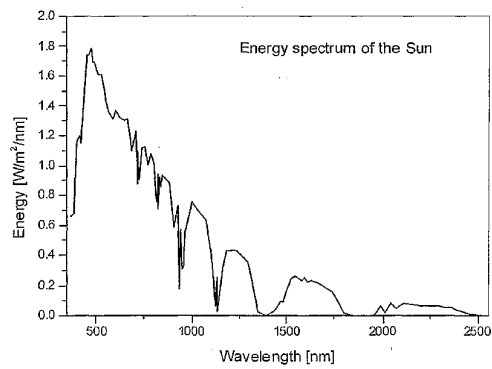


Figure 4

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26) RO/AU

WO 02/070254

2/5

PCT/AU02/00265

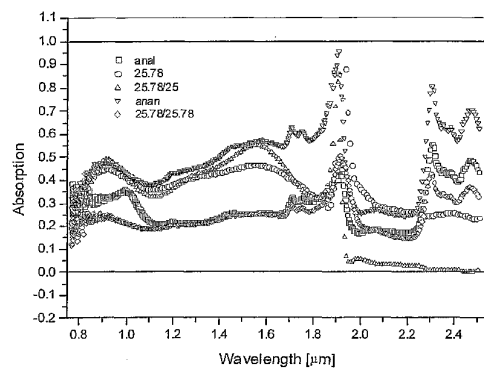


Figure 2

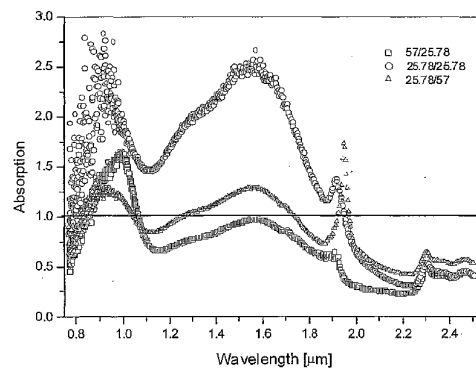


Figure 3 .

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26) RO/AU

WO 02/070254

3/5

PCT/AU02/00265

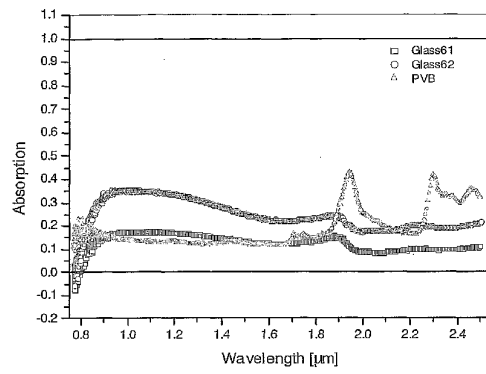


Figure 5

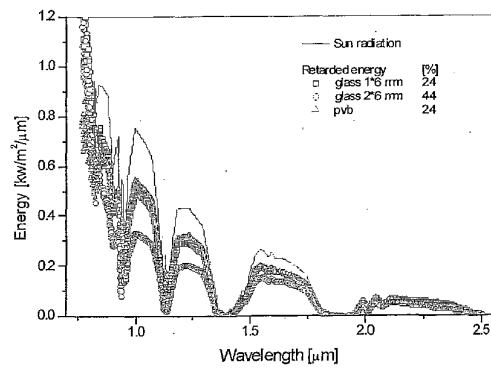


Figure 6

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26) RO/AU

WO 02/070254

4/5

PCT/AU02/00265

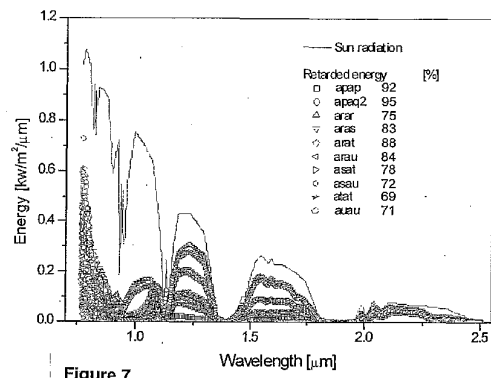


Figure 7

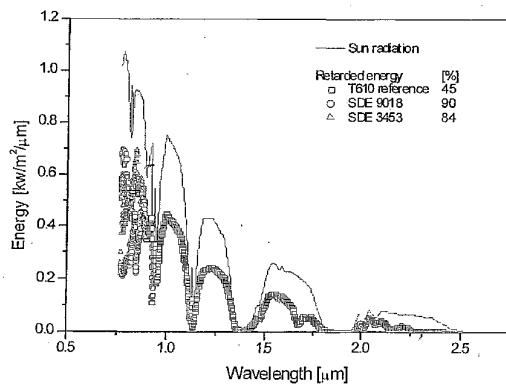


Figure 8

SUBSTITUTE SHEET (RULE 26) RO/AU

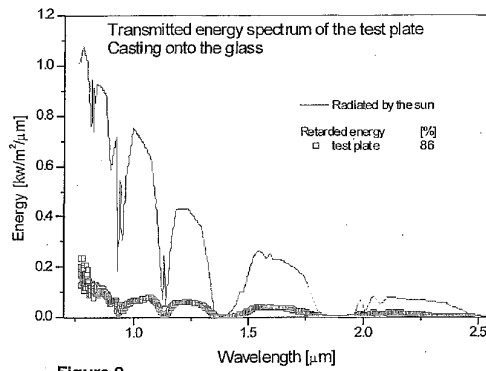


Figure 9

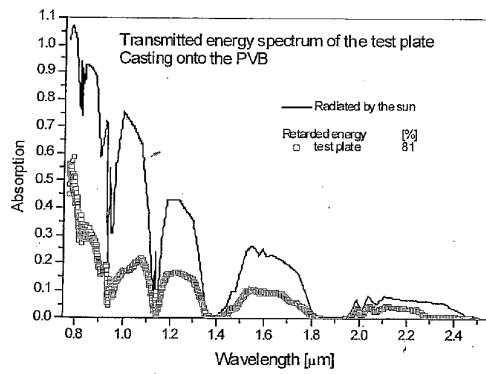


Figure 10

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. <b>PCT/AU02/00265</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
Int. Cl. <sup>7</sup> : B32B 27/30, 17/10; C03C 17/28, 17/32		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B 17/10, B32B 27/-, C03C 17/28, 17/32		
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) WPAT, JAPIO, CAS		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6255031 B1 (YAO ) 3 July 2001. See whole document. & WO 9738855 A 23 October 1997.	1, 7
X	US 6221112 B1 (SNIDER) 24 April 2001. See whole document. & EP 587282 A 16 March 1994.	1, 7
X	WO 2000/66676 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING) 9 November 2000. See claims.	1, 7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex		
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 3 April 2002	Date of mailing of the international search report 9 APR 2002	
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustalia.gov.au Facsimile No. (02) 6285 3929	Authorized officer  <b>JAMES DZIEDZIC</b> Telephone No : (02) 6283 2495	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/AU02/00265
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1179628 A1 (HONDA GIKEN KOGYO KK et al), 13 February 2002.	
A	Derwent Abstract Accession Number 2001-485288/53, Class A23, JP 2001171060 A (DIAFOIL HOECHST) 26 June 2001.	
A	Derwent Abstract Accession Number 2000-141404/13, Class A95, JP 2000006345 A (DIAFOIL HOECHST) 11 January 2000.	
A	Derwent Abstract Accession Number 94-330191/41, Class P73, JP 06256541 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 13 September 1994.	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/AU02/00265**

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member			
US	6255031	AU	25762/97	CA	2251909	EP	894620
		WO	9738855				
US	6221112	CA	2100524	CN	1082070	CN	1243133
		EP	587282	GB	9215003	JP	6207031
		MX	9304200	BR	9400081		
WO	00/66676	AU	45544/00	BR	200010228	EP	1175467
		US	6268415	US	6187845	US	6245915
EP	1179628	BR	200007457	JP	2001114149	WO	200129307
END OF ANNEX							

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 フェレンク・サー

オーストラリア 6 0 6 2 ウェスタン・オーストラリア州ディアネラ、ベニス・コート 1 5 番

(72)発明者 ロイド・エム・キャラード

オーストラリア 6 0 2 6 ウェスタン・オーストラリア州キンロス、フィッシャートン・サーキット  
3 / 3 1 番

Fターム(参考) 4F100 AK01A AK01D AK23A AR00B AR00C BA02 BA03 BA04 BA07 BA10B

BA10C CA13A CA13D EJ86 JD09B JD10A JD14A JD14D JJ02C JN18