

(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2004-525403

(P2004-525403A)

(43) 公表日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

G02B 5/28

B32B 7/02

F I

G02B 5/28

B32B 7/02 103

テーマコード (参考)

2H048

4F100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 121 頁)

(21) 出願番号 特願2002-561982(P2002-561982)
 (86) (22) 出願日 平成14年1月15日(2002.1.15)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年7月15日(2003.7.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/001103
 (87) 国際公開番号 W02002/061469
 (87) 国際公開日 平成14年8月8日(2002.8.8)
 (31) 優先権主張番号 60/261,942
 (32) 優先日 平成13年1月15日(2001.1.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599056437
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
 1000, セント ポール, スリーエム
 センター
 (74) 代理人 100086405
 弁理士 河宮 治
 (74) 代理人 100098280
 弁理士 石野 正弘
 (72) 発明者
 ヤオキ・ジェイ・リュウ
 アメリカ合衆国55119ミネソタ州メー
 ブルウッド、シャラー・ドライブ・イース
 ト2531番

最終頁に続く

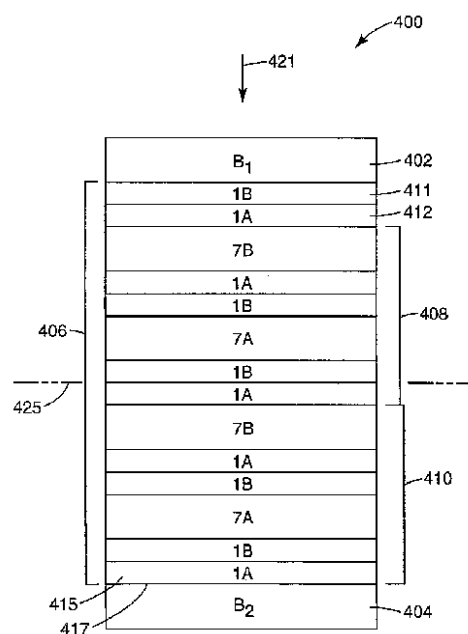
(54) 【発明の名称】 可視波長領域における透過が高く、かつ平滑な多層赤外反射フィルム、およびそれから製造される積層物品

(57) 【要約】

【課題】可視波長領域における透過が高く、かつ平滑な多層赤外反射フィルム、およびそれから製造される積層物品を提供する。

【解決手段】第1および第2の多種多様のポリマーA、Bの交互光学層を有する単位セルから構成される多層スタックを含むフィルム。単位セルは実質的に2層(A B)、4層(2 A 1 B C 1 B)、または6層(7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B)からなることができる。それらの層は非光学層間に配置された有効な光学パケットを形成し、それらの始めと終わりの光学層は可視領域におけるスペクトルノイズなどの光学性能指数を制御するように選択される。有効な光学パケットの1端で始まる層の配置は単位セル層順序の特殊な環状順列を規定し、これにより設計は同様であるが、異なる環状順列を有する有効な光学パケットよりも優れた性能指数が得られる。

【選択図】図10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非光学層によって結合された連続光学層、交互の多種多様な材料 A、B から構成される光学層の少なくとも第 1 の有効な光学パケットを含む光学体であって、光学層が第 1 の有効な光学パケットの 1 端から計算すると複数の単位セルを形成し、それぞれが第 1 の有効な光学パケットの代用となる第 2 の有効な光学パケットであって、第 1 の環状順列と異なる 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B の第 2 の環状順列で配置された光学層を有する第 2 の有効な光学パケットを有することを除き、最初に述べた光学体と同一の第 2 の光学体よりも優れた光学性能指数を有する光学体を提供する 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B の第 1 の環状順列の相対的な光学厚さで配置された 6 つの光学層を有する光学体。

10

【請求項 2】

光学性能指数が対象波長範囲にわたり光学体の透過スペクトルの変動尺度を含む、請求項 1 に記載の光学体。

【請求項 3】

第 1 の環状順列が異なる環状順列よりも低い光学性能指数を提供する、請求項 2 に記載の光学体。

【請求項 4】

第 2 の有効な光学パケットが 6 以下の第 1 の有効な光学パケットの光学層の総数 M と異なる光学層の総数 N を有する、請求項 1 に記載の光学体。

【請求項 5】

垂直入射時に第 1 の有効な光学パケットが赤外波長で反射帯を提供し、実質的に可視波長での光を透過する、請求項 1 に記載の光学体。

20

【請求項 6】

第 1 の有効な光学パケットが実質的に整数の単位セルからなる、請求項 1 に記載の光学体。

【請求項 7】

第 1 の有効な光学パケットが実質的に非整数の単位セルからなる、請求項 1 に記載の光学体。

【請求項 8】

材料 A、B が少なくとも 1 つの面内軸に沿って $n_A > n_B$ の関係を満たす屈折率を有し、第 1 の有効な光学パケットを結合する非光学層が少なくとも 1 つの面内軸に沿って屈折率 n_C を有する、請求項 1 に記載の光学体。

30

【請求項 9】

$n_A > n_C > n_B$ 、および第 1 の有効な光学パケットがパケット内の平面に対して逆対称または逆偽対称を示す、請求項 8 に記載の光学体。

【請求項 10】

n_C が n_A および n_B の 1 つと等しく、第 1 の有効な光学パケットがパケット内の平面に対して対称または偽対称を示し、第 1 の有効な光学パケットが実質的に整数の単位セルよりも少ない 1 つの光学層からなる、請求項 8 に記載の光学体。

【請求項 11】

光学体がグレイジング材の第 1 の層をさらに含む、請求項 1 に記載の光学体。

40

【請求項 12】

光学体がグレイジング材の第 2 の層をさらに含み、第 1 の有効な光学パケットがグレイジング材の第 1 の層と第 2 の層との間に配置される、請求項 11 に記載の光学体。

【請求項 13】

第 1 の有効な光学パケットとグレイジング材の第 1 および第 2 の層のそれぞれとの間に配置された PVB を含む層をさらに含む、請求項 12 に記載の光学体。

【請求項 14】

請求項 11 に記載の光学体を含む車両。

【請求項 15】

50

第 1 の有効な光学パケット内の単位セルが層厚さ勾配に応じてパケットの厚さ軸に沿って変動する光学厚さを有する、請求項 1 に記載の光学体。

【請求項 16】

光学体が約 700 nm ~ 約 2000 nm の波長間で配置される少なくとも 100 nm 幅の帯の少なくとも 50 % の光を反射する、請求項 1 に記載の光学体。

【請求項 17】

光学体が同様の設計の連続した配置の第 3 の単位セルを有する第 3 の有効な光学パケットを含み、かかる第 3 の単位セルのそれぞれが実質的に 2 つの光学層からなる、請求項 1 に記載の光学体。

【請求項 18】

実質的に連続した 6 つの光学層からなる単位セルを有する少なくとも第 1 の有効な光学パケットを含み、第 1 の有効な光学パケットの第 1 の端に配置された第 1 の光学層が光学性能指数を増強するために連続した 6 つの光学層の中から選択される物品。

【請求項 19】

第 1 の有効な光学パケットの第 2 の端に配置された第 2 の光学層も光学性能指数を増強するために連続した 6 つの光学層の中から選択される、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 20】

連続した 6 つの光学層が 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B の環状順列である、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 21】

光学性能指数が対象波長範囲にわたり物品の透過スペクトルの変動尺度を含む、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 22】

第 1 の光学層が光学性能指数を減少させるように選択される、請求項 21 に記載の物品。

【請求項 23】

垂直入射時に第 1 の有効な光学パケットが赤外波長で反射帯を提供し、実質的に可視波長での光を透過する、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 24】

第 1 の有効な光学パケットが実質的に整数の単位セルからなる、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 25】

第 1 の有効な光学パケットが実質的に非整数の単位セルからなる、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 26】

材料 A、B が少なくとも 1 つの面内軸に沿って $n_A > n_B$ の関係を満たす屈折率を有し、第 1 の有効な光学パケットを結合し、かつ少なくとも 1 つの面内軸に沿って屈折率 n_C を有する非光学層をさらに含む、請求項 20 に記載の物品。

【請求項 27】

$n_A > n_C > n_B$ 、および第 1 の有効な光学パケットがパケット内の平面に対して逆対称または逆偽対称を示す、請求項 26 に記載の物品。

【請求項 28】

n_C が n_A および n_B の 1 つと等しく、第 1 の有効な光学パケットがパケット内の平面に対して対称または偽対称を示し、第 1 の有効な光学パケットが実質的に整数の単位セルよりも少ない 1 つの光学層からなる、請求項 26 に記載の物品。

【請求項 29】

物品がグレイジング材の第 1 の層をさらに含む、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 30】

物品がグレイジング材の第 2 の層をさらに含み、第 1 の有効な光学パケットがグレイジング材の第 1 の層と第 2 の層との間に配置される、請求項 29 に記載の物品。

【請求項 31】

10

20

30

40

50

第 1 の有効な光学パケットとグレイジング材の第 1 および第 2 の層のそれぞれとの間に配置された P V B を含む層をさらに含む、請求項 30 に記載の物品。

【請求項 32】

請求項 29 に記載の光学体を含む車両。

【請求項 33】

第 1 の有効な光学パケット内の単位セルが層厚さ勾配に応じてパケットの厚さ軸に沿って変動する光学厚さを有する、請求項 18 に記載の物品。

【請求項 34】

物品が約 700 nm ~ 約 2000 nm の波長間で配置される少なくとも 100 nm 幅の帯の少なくとも 50 % の光を反射する、請求項 1 に記載の物品。

10

【請求項 35】

物品が同様の設計の連続した配置の第 2 の単位セルを有する第 2 の有効な光学パケットを含み、かかる第 2 の単位セルのそれぞれが実質的に 2 つの光学層からなる、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 36】

光学スタックを含むフィルムであって、光学スタックが同様の設計の単位セルの連続配置を有する少なくとも 1 つの有効な光学パケットを含み、少なくとも 1 つの有効な光学パケットが各単位セルが少なくとも第 1 および第 2 の多種多様な材料の 2 つを超える光学層を有する第 1 の有効な光学パケットを含み、かかる光学層がパケット内でパケットの平面に対して、対称、偽対称、逆対称、および逆偽対称からなる群から選択される特性を示すように配置されるフィルム。

20

【請求項 37】

第 1 の有効な光学パケット内の層の厚さが層の厚さ勾配に応じて変動する、請求項 36 に記載のフィルム。

【請求項 38】

フィルムが約 700 nm ~ 約 2000 nm の波長で配置された少なくとも 100 nm 幅の帯の少なくとも 50 % の光を反射する、請求項 36 に記載のフィルム。

【請求項 39】

第 1 の有効な光学パケットが少なくとも 1 つの境界層によって結合され、境界層の屈折率が第 1 および第 2 の多種多様な材料の 1 つの屈折率と等しい、請求項 36 に記載のフィルム。

30

【請求項 40】

光学スタックが同様の設計の第 2 の単位セルの連続配置を有する第 2 の有効な光学パケットを含み、かかる第 2 の単位セルのそれぞれが実質的に 1 つの A 層および 1 つの B 層からなる、請求項 36 に記載のフィルム。

【請求項 41】

第 1 の有効な光学パケット内のそれぞれの単位セルが約 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B の相対的な光学厚さの 6 つの光学層を有する、請求項 36 に記載のフィルム。

【請求項 42】

エネルギー吸収材料と請求項 36 に記載のフィルムとの層を含むプリラミネート。

40

【請求項 43】

赤外領域内で反射する多層フィルム内のスペクトルの可視領域におけるノイズを制御する方法であって、多層フィルムが単位セル内に配置された光学層の少なくとも第 1 の有効な光学パケットを有し、かかる単位セルが 2 つを超えるかかる層から構成され、光学性能指数を増強するために単位セル内の 2 つを超える光学層の中から第 1 の有効な光学パケットの第 1 の端に配置された第 1 の光学層を選択するステップを含む方法。

【請求項 44】

選択するステップにより第 1 の有効な光学スタック内の平面に対する特性を示す第 1 の有効な光学スタックが生じ、その特性が対称、偽対称、逆対称、および逆偽対照からなる群から選択される、請求項 43 に記載の方法。

50

【請求項 4 5】

光学性能指数を増強するために単位セル内の 2 つを超える光学層の中から第 1 の有効な光学パケットの第 2 の端に配置された第 2 の光学層を選択するステップをさらに含む、請求項 4 3 に記載の方法。

【請求項 4 6】

単位セルが実質的に 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B の環状順列の相対的な光学厚さを有する交互材料 A、B の 6 つの光学層からなる、請求項 4 5 に記載の方法。

【請求項 4 7】

光学性能指数が対象波長範囲にわたり多層フィルムの透過スペクトルの変動尺度を含む、請求項 4 3 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電性多層反射フィルム（基板に塗布されるコーティングを含む）、およびそれによって製造される積層物品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の自動車の安全グレイジング材は、2 つの剛性層、通常はガラスと、抗断裂性機械エネルギー吸収層間の可塑化ポリビニルブチラル（PVB）で製造されるラミネートで形成されている。このグレイジング材はガラスシート間に PVB 層を配置し、係合面から空気を除去し、次いでアセンブリーをオートクレーブ内の高温および高圧にさらし、PVB およびガラスを光学的に透明な構造物に融着させることによって調製される。次いでグレイジング材を自動車両のフロント（風防）ガラス、リアガラス、およびサイドガラスのものを含む窓において用いることができる。

【0003】

ラミネートは、車両の窓の性能を増強するように設計された少なくとも 1 つの機能的層も含みうる。1 つの重要な機能的層により車両キャビンへの赤外線の入射が減少する。風防に用いると、多層の積層構造物は人眼に感受性がある波長領域、通常は約 400 ~ 約 700 ナノメートル（nm）の光の少なくとも約 70 % を透過し、可視スペクトル部分外の日射を拒絶することになる。サイドまたはリアウインドウなど他のグレイジング材構造物に用いると、一般的に可視透過のレベルに対する制限はない。

【0004】

ラミネートにおける機能的層は、誘電性材料、好ましくは異なる屈折率を有するポリマー類の交互層で製造された複屈折の非金属フィルムでありうる。これらの複屈折フィルムは、対象スペクトル領域（赤外領域など）における所望量の光を反射または吸収すると同時に、実質的に透明である可視スペクトル領域における十分な可視光を透過するように設計しうる。

【0005】

多層フィルムの反射率特性は部分的に層状構造に対する屈折率によって測定される。特に、反射性は、 x 、 y 、および z 方向（ n_x 、 n_y 、 n_z ）における各材料の屈折率間の関係に左右される。フィルムは、2 つの指数（一般的には x 軸と y 軸、または n_x と n_y に沿った）がほぼ等しく、第 3 の指数（一般的には z 軸、または n_z に沿った）と異なる少なくとも 1 つの一軸性複屈折材料を用いて構成されることが好ましい。 x 軸と y 軸は、それらが多層フィルム内の平面内にあるという点で面内軸と規定され、それぞれの指数 n_x と n_y は面内指数と呼ばれる。 n_{1z} が $n_{2x} = n_{2y} = n_{2z}$ に対応するように選択され、多層フィルムが二軸性に方向づけられた場合は、 p -極性光に対するブルースター角はなく、各界面は全入射角の p -極性光に対する一定の反射性を示す。

【0006】

多層フィルムの反射特性に影響を及ぼす第 2 の要因はフィルムスタック内の層の厚さである。個々の層は、光学反復単位または単位セルと呼ばれ、それぞれが反射される光の波長

10

20

30

40

50

の 1 / 2 である総光学厚さを有するスタックを通じて反復する 2 つ以上のグループで配置される。本願明細書で考察されるすべての厚さは、別段の言及がない限り、配向または他の処理後に測定される。光学厚さという用語は、極性（複屈折材料の）および波長（散発性材料の）の関数でありうる屈折率を掛けた物理的厚さを指す。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 5 , 8 8 2 , 7 7 4 号明細書（ジョンザ（ J o n z a ）ら）および米国特許第 6 , 0 4 9 , 4 1 9 号明細書（ウィートリー（ W h e a t l e y ）ら）に記載された赤外（ I R ）反射フィルムは、好ましくは任意の角度でヒトの眼によって知覚される光の強度を大きく低下させることなく、または光の色を変えることなく、それらの中を通過する太陽エネルギーの量を制御する。層内の材料、層の厚さ、および層の屈折率は、約 7 0 0 n m ~ 約 2 0 0 0 n m の波長範囲内の赤外線を反射すると同時に、可視光を透過するように選択される。フィルムは赤外スペクトル領域における少なくとも 1 0 0 n m 幅の帯にわたり少なくとも 5 0 % の平均反射性を有する。

10

【 0 0 0 8 】

1 つの設計では、 I R 反射フィルムは、本願明細書では A B 構造と呼ぶ、通常はほぼ同じ光学厚さを有する第 1（ A ）および第 2（ B ）のポリマー類の交互層からなる単位セルの多層スタックを含みうる。

【 0 0 0 9 】

別の設計では、米国特許第 5 , 3 6 0 , 6 5 9 号明細書（アレンズ（ A r e n d s ）ら）に記載された I R 反射フィルムも第 1（ A ）および第 2（ B ）のポリマー類の交互層からなる単位セルの多層スタックを含みうる。この構成では、単位セルは約 . 7 7 8 A . 1 1 1 B . 1 1 1 A . 7 7 8 B . 1 1 1 A . 1 1 1 B . の相対的な光学厚さを有する 6 つの層を有する。この構成は、本願明細書では 7 1 1 構成と呼ばれ、約 4 0 0 ~ 約 7 0 0 n m の可視波長領域の望まれない 2 次、3 次、および 4 次の反射を抑制すると同時に、約 7 0 0 ~ 約 2 0 0 0 n m の可視波長領域の光を反射する。4 次より高い反射は一般に不可視の紫外線スペクトル領域におけるものとなり、または不愉快ではないような低強度のものとなる。

20

【 0 0 1 0 】

自動車両の風防などの複合曲率を有する基板への積層において有用である多層光学フィルムを考察する、米国出願第 0 9 / 5 9 0 , 9 2 4 号明細書（リユー（ L i u ）ら）に対する優先権文書である P C T 公開番号 W O 0 1 / 9 6 1 0 4 号明細書も参照する。

30

【 0 0 1 1 】

広帯域にわたって反射するために、上記のフィルムの設計のいずれかにおける単位セルは、本願明細書では層の厚さ勾配と呼ばれる異なる光学厚さを有し、これらは所望の反射帯域幅を得るように選択される。層の厚さ勾配は、フィルムの所期の用途に大きく依存して変動しうる。例えば、層の厚さ勾配は、単位セルの光学厚さ（およびその構成成分層のそれぞれ）がフィルムの厚さにわたって一定の速度で増大する線状でありうる。この構成では、各単位セルは多層スタックにおける以前の単位セルの厚さよりも厚い特定の量である。層の厚さは減少し、次いで増加し、次いで再びフィルムの 1 つの主要表面から他の表面に減少し、または米国特許第 6 , 1 5 7 , 4 9 0 号明細書（ウィートリー（ W h e a t l e y ）ら）に記載されたような 1 つまたは両方のバンドエッジの鋭さを増大するように設計された交互層の厚さ分布を有しうる。

40

【 0 0 1 2 】

上記の多層 I R 反射フィルムの設計は、きわめて高い可視光透過を有し、自動車のグレイジング材ラミネートにおける I R 鏡または I R 偏光子として有用である。風防ラミネート構成において用いる場合、これらの I R 鏡および偏光子は、性能を増強する（自動車技術におけるベイレンググレアと呼ばれる）可視領域における低反射を有する。しかし、 I R 鏡および偏光子は、過酷な自動車および建築の用途において容認できない特定の積層構成において望まれない色（虹色）も発生しうる。

【 発明の開示 】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上記の多層ポリマーIR反射フィルムの設計によって発生する望まれない色は、フィルムの透過スペクトル、および反射スペクトルの可視部分におけるノイズ（すなわち望まれない変動または変調）から生じる。本願ではフィルムの透過スペクトルの可視領域（約400～約700nm）におけるノイズを削減、または実質的に除去すると同時に、赤外スペクトル範囲の少なくとも100nm幅の帯域にわたる少なくとも50%の平均反射を維持しうるポリマーのIR反射フィルムの多層構成物が開示される。このノイズの削減によりフィルムの望まれない呈色が削減され、自動車または建築物の窓（オフィスビル、邸宅、温室等など）など、フィルムが用いられる積層構成物の外観が改善される。積層構成物は、ガラスと、ポリカーボネートおよびPMMMAなどのプラスチック類を含む、2つのグレイジング材間にフィルムがはさまれている物品、およびフィルムが単にそのような1つの基板に適用されている物品も含むことができる。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本願では、非光学層によって結合された連続光学層であって、交互の多種多様な材料A、Bから構成される光学層の少なくとも第1の有効な光学パッケージを有する光学体が開示される。光学体の光学層は第1の有効な光学パッケージの1端から計算すると複数の単位セルを形成し、それぞれが第1の有効な光学パッケージで代用される第2の有効な光学層であって、第1の環状順列と異なる7A1B1A7B1A1Bの第2の環状順列で配置された光学層を有する第2の有効な光学パッケージを有することを除き、最初に述べた光学体と同一の第2の光学体よりも優れた光学性能指数を有する光学体を提供する7A1B1A7B1A1Bの第1の環状順列の相対的な光学厚さで配置された6つの光学層を有する。

20

【0015】

本願では、実質的に連続した6つの光学層からなる単位セルを有する少なくとも第1の有効な光学パッケージを含む物品が開示される。第1の有効な光学パッケージの第1の端に配置された第1の光学層は、可視領域にスペクトルノイズの量など光学性能指数を増強するために連続した6つの光学層の中から選択される。第1の有効な光学パッケージの第2の端に配置された第2の光学層も光学性能指数を増強するために連続した6つの光学層の中から選択される。6つの光学層は、それらの環状順列を含む7-1-1-7-1-1型のものでありうる。

30

【発明の効果】

【0016】

本願では、多層光学フィルムを含む光学体における対象スペクトル領域のノイズを制御する方法が開示される。多層光学フィルムは単位セル内の多層光学フィルムの少なくとも第1の有効な光学パッケージを有し、かかる単位セルは2つを超えるかかる光学層で構成されている。この方法は、光学性能指数を増強するために、単位セル内の2つを超える光学層の中から第1の有効な光学パッケージの第1の端に配置される第1の光学層を選択するステップを含む。

【0017】

1つ以上の実施形態の詳細が添付の図面および以下の説明に記載されている。他の特徴、目的、および利点は説明と図面、および特許請求の範囲から明らかであろう。

40

【0018】

種々の図面の同様の参照記号は同様の要素を示す。フィルムの単位セルを示す図は、説明を容易にするために数個の単位セルのみを示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本願明細書で開示されるのは、単位セルで製造された光学スタックで構成される多層誘電性光学フィルムであり、単位セルはそれぞれ少なくとも第1の材料（A）の層および第2の材料（B）の層を含み、それぞれの材料はポリマー類であることが好ましい。ポリマー

50

Aは第1の面内屈折率を有し、ポリマーBは第1の屈折率と異なる第2の面内屈折率を有する。このフィルムは広範囲の入射方向に対するsおよびp極性光に対しきわめて反射的である。このフィルムは対象波長領域における少なくとも100nm幅の帯域にわたり少なくとも50%、好ましくは70%の平均反射性を有する。対象波長領域は所期の用途に応じて大きく変動しうる。

【0020】

光学スタックは1つ以上の光学パケットを含み、「光学パケット」は同様の設計の単位セルの連続配置を指し、単位セルの配置は下記の層厚さ勾配を有しても有さなくてもよい。ある場合には、光学的に厚い保護境界層を光学パケットの一方または両方の境界で用いることができる。

10

【0021】

一実施形態では、対象波長領域は赤外領域であり、フィルムは赤外領域の入射線を反射するように設計される。単位セルの配置および単位セル内の層の光学厚さは、約700~約2000nmの波長範囲内の赤外線を反射すると同時に、可視光を透過するように選択される。フィルムは、約700nm~約2000nmの範囲内の赤外スペクトル部分における少なくとも100nm幅にわたり少なくとも50%、好ましくは少なくとも70%の平均反射を有する。IR反射フィルムは、フィルムの透過スペクトルの可視領域(約400~約700nm)における当業界では高周波または側波帯と呼ばれるノイズを削減または実質的に除去するように配置されたポリマー層および光学的に厚い保護境界層を含む。このノイズ削減は、フィルム内の望まれない呈色を削減し、赤外スペクトル領域の高い平均反射を維持しながら達成される。

20

【0022】

上記のAB構成と呼ばれる一多層構成では、各単位セルは2つの個々のポリマー層を有し、それらの層は実質的に等しい光学厚さであることが好ましい。好ましくは、単位セルは350~600nm(反射されることが望ましい光の波長の1/2)、より好ましくは425~600nmの範囲の光学厚さを有し、近赤外の光を反射し、個々の層は1/4の波長のパケットを形成する。したがって、単位セルを作り上げる個々の層は、約175~300nm(反射されることが望ましい光の波長の1/4)、好ましくは212~300nmの範囲の厚さの光学厚さを有し、近赤外スペクトル部分の光を反射する。

【0023】

別の多層構成では、光パケット内の各単位セルは、米国特許第5,103,337号明細書(シュレンク(Schrenk)ら)および国際出願公開公報第99/36810号明細書に記載された、少なくとも第1、第2、および第3の多種多様な実質的に透明な材料A、B、およびCを含む。これらの材料は、屈折率が $n_A > n_B > n_C$ の関係を有し、 n_B が n_A および n_C の生成物の平方根であるように選択される。各単位セルはABCBとして配置された4つの光学層を有し、これらの層の相対的な光学厚さはそれぞれ1/3、1/6、1/3、1/6であり、あるいは本願明細書では2A1B2C1Bとして表される。この構成により2次、3次、および4次の反射が抑制される。

30

【0024】

さらに別の多層構成では、光学パケット内の単位セルはそれぞれ相対的な層厚さが約7A1B1A7B1A1Bである6つの層を有する。この構成は、本願明細書では711構成と呼ばれ、約400~約700nmの可視波長領域の望まれない2次、3次、および4次の反射を抑制すると同時に、約700~約2000nm、好ましくは約850~約2000nmの赤外波長領域の光を反射する。4次よりも高い反射は一般に不可視の紫外線スペクトル領域のものとなり、または不愉快ではないような低強度のものとなる。

40

【0025】

さらに別の構成では、混成の設計により、ある設計(711構成など)の単位セルの第1の部分が別の設計(AB構成など)の単位セルの第2の部分と結合される。第1および第2の部分の層厚さを調節し、角度によって知覚される色の変化を最小限に抑えるために赤外スペクトル内に反射帯を配置することができる。

50

【0026】

広帯域にわたって反射するために、上記の設計のフィルムのいずれかにおける層は、本願明細書では層の厚さ勾配と呼ばれる、所望の反射帯域幅を得るように選択される勾配光学厚さを有するように配置されることが好ましい。層の厚さ勾配は大きく変動し、特定の用途のために特定の光学性能を有するフィルムを提供する。例えば、層厚さ勾配は、それらの層の厚さ（および対応する単位セル）がフィルムの厚さにわたって一定の速度で増大する線状でありうる。あるいは、各単位セルは以前の単位セルの厚さよりも一定の割合で厚い。単位セルの厚さは、減少し、次いで増加し、次いで再びフィルムの1つの主要表面から他の表面に減少し、または米国特許第6,157,490号明細書（ウィートリー（Wheatley）ら）に記載されたような1つまたは両方のバンドエッジの鋭さを増大するように設計された交互層の厚さ分布を有しうる。 10

【0027】

第1および第2の光学層に加えて、本願明細書に記載された多層反射フィルムは、1つ以上の非光学層を含むことが好ましい。非光学層は本願明細書では光学的に厚い層を指すために用いられる。光学的に厚い層は、その光学厚さが対象スペクトル領域の光の少なくとも約10の波長である。例えば、1つ以上のスキン層をフィルム構成の外面上に適用することができ、または保護境界層など1つ以上の内部非光学層を単位セルを形成する層のパケット間に挿入することができる。非光学層は多層フィルム構造を与え、処理中または処理後の傷害または損害からそれを保護する。一般的には、単位セルを作り上げる個々の層によって透過し、偏光し、または反射する光の少なくとも一部分も非光学層の中を進むように1つ以上の非光学層を配置する（すなわち、これらの層は第1および第2の光学層の中を進み、またはそれらによって反射する光の経路に配置される）。非光学層は任意の適切な材料のものであってよく、光学スタックにおいて用いられる材料のものと同じでありうる。光学パケットまたは有効な光学パケット上に制限または境界を設定するために、光学的に厚い、または半無限の空気または真空の層も非光学層であるとみなすことができる。 20

【0028】

本願では、もしあれば、スタックの厚さを通じて単位セルの名目上は同じ型の単位セル構造（すなわち同数の光学層およびそれらの相対的な光学厚さ）、名目上は同数の単位セル、および名目上は同じ厚さ勾配を有する2つの多層光学フィルムが、顕著に異なる光学性能、例えば、赤外領域で反射するように設計されたフィルムの可視領域におけるスペクトルノイズの顕著に異なる量を有しうることが開示される。より望ましいレベルの光学性能（例えば、低い可視ノイズ）の達成が可能なフィルム間の差は、（a）異なる光学層が有効な光学パケットの一方または両方に存在するような単位セル内の光学層の異なる環状順列；（b）有効な光学パケットの一方または両方の少数の光学層の付加；および/または（c）有効な光学パケットを制限する非光学層の異なる屈折率でありうる。これらの差は多くの場合、比較して有効な光学パケットの対称特性の差に翻訳され、これは特定の条件下に顕著であることがわかっている。 30

【0029】

ノイズ削減AB層構成による例示的なIR反射フィルムが図1に示されている。フィルム10はポリマーAの第1の非光学境界層12、および光学パケット16に接するポリマーAの第2の非光学境界層14を含む。単純さのために、フィルムは3つの単位セルのみを有するように示されているが、実際にはさらに多くの単位セルを有することになる。光学パケット16は、単位セル18、20、および22の整数（3）を規定する非光学層によって制限された連続配置の交互光学層であり、それぞれが実質的に等しい1/4波長光学厚さのポリマーAの1つの層およびポリマーBの1つの層を有する。境界層12は単位セル18における第1の層19と同じポリマーで製造されているため、フィルムに入る光線の観点からは、境界層12と光学層19との間の境界面13は効果的に消滅する。境界層と第1の層19のこの有効な合流が、1つの光学層によって単位セルの整数（3）と異なる構成を形成し、その条件は本願明細書では単位セルの「近整」数と呼ぶ。境界層12と 40 50

層 19 の合流により、実質的に $2n - 1$ 光学層からなる「有効な光学パッケージ」16' が生じ、ここで n は 1 つの追加の層が付加された場合は、有効なパッケージにおける単位セルの数である。図 1 の有効な光学パッケージ 16' は B 層 23、および単位セル 20、22 内の層を含み、合計で $2(3) - 1 = 5$ 層である。あるいは、もちろん、層 19 をフィルム全体から完全に省略することもできる。その場合、最初の光学パッケージ 16 および有効な光学パッケージは同一であり、それぞれ実質的に $2n - 1$ の光学層からなる。同じことは、図 2 (層 62 を省略することができる)、図 5 (層 212 を省略することができる)、図 6 (層 255 を省略することができる)、および図 10 (B_1 および B_2 の境界層の特性に応じて外側 1 B 層および / または外側 1 A 層を省略することができる) に示されたものを含めて以下で考察する実施形態についても言うことができる。

10

【0030】

境界層 12 の光学層 19 との合流は、ポリマー材料 (A または B) および平面 24 のどちらかの面の光学層の光学厚さ配置に対して有効な光学パッケージにおける対称も維持する。平面 24 は、図示されているように、光学パッケージ内の B 層の 1 つを二等分する。光学層の材料および厚さ配置は、平面 24 に対して鏡対称を示す。図 1 およびその後の図面に示した層が多層フィルムの断面図を示し、層厚さは必ずしも調整されていないことに注意されたい。例えば、フィルム 10 の非光学境界層 12、14 は、調整されると、光学パッケージ 16 の個々の層の光学厚さよりもはるかに大きな光学厚さを有する。

【0031】

有効な光学パッケージにおける層が同じ厚さでないが、平面 24 への垂直方向に層厚さ勾配を有する場合は、光学パッケージは依然として平面 24 のどちらかの面で偽対称を維持すると言える。本願明細書で用いる偽対称は、光学層のポリマー材料の配置において鏡対称があり、しかし層厚さ勾配については、光学層の光学厚さ配置において鏡対称もありうることを意味する。

20

【0032】

図 2 は、ノイズ削減 A B 層構成による別の IR 反射フィルムを示す。フィルム 50 は、ポリマー B の第 1 の境界層 52 および光学的に活性な多層パッケージ 56 に接するポリマー B の第 2 の境界層 54 を含む。光学パッケージ 56 は光学スタックであり、整数 (4) の単位セル 58、59、60、61 を有し、それぞれ実質的に等しい $1/4$ の波長の光学厚さのポリマー 1 の層およびポリマー B の層を有する。境界層 54 は単位セル 61 の最後の層 62 と同じポリマーで製造されているため、フィルムに入る光線 51 の観点からは、境界層 54 と最後の層 62 との間の境界面 64 は効果的に消滅する。境界層と最後の層 62 の有効な合流は、近整数の単位セルを有する構成を形成する。境界層 54 と層 62 の合流により、実質的に $2(4) - 1 = 7$ 層からなる有効な光学パッケージ 56' が生じる。図 2 の有効な光学パッケージ 56' は実質的に A 層 66 および単位セル 58、59、および 60 の層からなる。

30

【0033】

境界層 54 の光学層 62 との合流は、B 層の 1 つを二等分するパッケージ内の平面 70 のどちらかの面のポリマー材料および厚さ配置に対して光学パッケージ内の対称も維持する。

【0034】

図 3 は、ポリマー C の第 1 の境界層 102、および光学パッケージ 106 に接するポリマー C の第 2 の境界層 104 を含む別の IR 反射フィルムを示す。光学パッケージ 106 は、整数 (3) の単位セル 108、109、110 を有し、それぞれが実質的に等しい $1/4$ の波長の光学厚さのポリマー A の 1 つの層とポリマー B の 1 つの層を有する。境界層 102、104 は光学パッケージ 106 内のポリマーとは異なるポリマーで製造されるため (ここで各ポリマーは独自の屈折率を有する)、境界層のパッケージ 106 の層への有効な合流はなく、光学パッケージ 106 およびその対応する有効な光学パッケージは同一である。光学パッケージ 106 は実質的に整数の単位セル (3) からなるが、パッケージ 106 内の平面周囲の層配置の対称はない。しかし、光学パッケージ 106 は、光学パッケージ 106 内の層配置の逆対称および平面 112 周囲の層厚さを示すことがなく、この理由のため光学パッケージ

40

50

は他の層配置に比べ可視スペクトル範囲内のノイズを削減することになる。所定の平面周囲の逆対称は、かかる平面に対して垂直の軸に沿って（または斜めの入射光が評価中の場合は、傾斜軸に沿って）かかる平面からの光学距離の関数として所定の平面の対向面で逆方向に屈折率が変化することを意味する。これは、かかる平面からの光学距離の関数として所定の平面の対向面で同じ方向に屈折率が変化する場合の（鏡）対称と異なる。外層 A または B が省略された場合は、有効な光学パッケージは対称（鏡対称）を示す。

【0035】

図 4 は、ポリマー A の第 1 の境界層 122、および光学的に活性な多層パッケージ 126 に接するポリマー A の第 2 の境界層 124 を含む別の IR 反射フィルム 120 を示す。パッケージ 126 は整数（3）の単位セル 128、129、130 を含み、それぞれは実質的に等しい $1/4$ の波長厚さの 1 つの光学 A 層および 1 つの光学 B 層を有し、パッケージはさらに 1 つの余分の層 X を含む。したがって、光学パッケージ 126 は整数の単位セルを示すことがない。しかし、余分の層 X が $1/4$ の波長厚さを有するように選択され、ポリマー A（またはポリマー A と同じ屈折率を有する異なる材料）で製造される場合は、層 X は単位セル 128 の第 1 の層 131 およびスキニング層 122 と合流し、近整数の単位セルが維持される。この構成では、B 層 132 および単位セル内の層 129 および 130 を含む光学パッケージは 5 層を有することになる。次いで光学パッケージは平面 135 周囲の対称を有する。層 X がポリマー A または同様の材料で製造されていない場合は、境界層 122 との合流は起こらない。この構成では、光学パッケージは整数の単位セルを有することがなく、層の数は $2(3) + 1 = 7$ である。有効な光学パッケージもパッケージ内の平面周囲で対称ではない。しかし、層 X がポリマー B で製造され、 $1/4$ の波長厚さを有する場合は、有効な光学パッケージは近整数の単位セル、およびパッケージ内の平面 136 周囲の鏡対称の両方を有することになる。

【0036】

ノイズ削減 711 層構成による IR 反射フィルムが図 5 に示されている。フィルム 200 は、ポリマー A の第 1 の境界層 202、および光学的に活性な多層パッケージ 206 に接するポリマー A の第 2 の境界層 204 を含む。パッケージ 206 は整数（2）の単位セル 208 および 210 を有し、それぞれ約 7A1B1A7B1A1B の層厚さ比で配置されたポリマー AB の交互層を有する。境界層 202 は単位セル 208 の第 1 の層 212 と同じポリマーで製造されているため、フィルムに入る光線 211 の観点からは、境界層 202 と層 212 との間の境界面 213 は効果的に消滅する。境界層と第 1 の層 212 との間のこの有効な合流により、フィルム構成 200 の近整数の単位セル（2）が維持される。また、境界層 202 と層 212 の合流により、 $6n - 1$ 層の有効な光学パッケージが生じ、ここで n は 1 つの追加の光学層が付加された場合のパッケージ内の単位セルの数である。図 5 の有効な光学パッケージは単位セル 208 内の層の残り、および単位セル 210 内のすべての層を含み、合計で $6(2) - 1 = 11$ 層となる。

【0037】

境界層 202 の層 212 との合流により、光学パッケージ内の平面 214 のどちらかの面での材料および光学厚さに対して有効な光学パッケージにおける対称も維持される。平面 214 の第 1 の面における層配置は、平面 214 の第 2 の面における層配置と同じになる。有効な光学パッケージ内の層が同じ層厚さではなく、平面 214 に対して垂直方向に層厚さ勾配を有する場合は、有効な光学パッケージは平面 214 のどちらかの面に対して偽対称を有すると言われている。偽対称は、光学層のポリマー材料の配置に鏡対称があり、しかし層厚さ勾配については、光学層の光学厚さ配置においても鏡対称がありうることを意味する。逆偽対称は類似の意味を有するが、ここで逆対称は通常の対称の代わりに用いられる。

【0038】

711 層構成による別の IR 反射フィルムが図 6 に示されている。フィルム 250 は、ポリマー A の第 1 の境界層 252、および光学的に活性な多層パッケージ 256 に接するポリマー A の第 2 の境界層 254 を含む。パッケージ 256 は整数（2）の単位セル 258 および 260 を有し、それぞれ約 7B1A1B7A1B1A の層厚さ比で配置されたポリマー

A Bの交互層を有する。境界層 2 5 4 は単位セル 2 6 0 の最後の層 2 5 5 と同じポリマーで製造されているため、フィルムに入る光線 2 6 1 の観点からは、境界層 2 5 4 と層 2 5 5 との間の境界面 2 5 7 は効果的に消滅する。境界層 2 5 4 と層 2 5 5 のこの有効な合流により、フィルム構成 2 5 0 の近整数の単位セル (2) が維持される。有効な光学パケットには層厚さの対称がないため、この構成は図 5 の構成よりも可視スペクトル領域のノイズを多く有すると予想される。

【 0 0 3 9 】

図 7 を参照すると、光学パケット 2 7 6 に接するポリマー A の境界層 2 7 2、2 7 4 を含むフィルム 2 7 0 が示されている。パケット 2 7 6 は 2 つの単位セル 2 7 8 および 2 8 0 を含み、それぞれ約 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A の層厚さ比で配置されたポリマー A B の交互層、および「X B」で表示された厚さ X を有するポリマー B の追加の光学層 2 8 1 を有する。境界層 2 7 2 は層 2 8 1 と異なるポリマーで製造されているため、光学パケット 2 7 6 の境界層と外層との間の合流はない。光学パケットは単位セル 2 7 8、2 8 0 内の層、および層 2 8 1 を含み、合計で $[6 (2) + 1] = 13$ 層となる。X の値に関係なく、層 X B の厚さは、ポリマー層の配置に対して、および層厚さに対して有効な光学パケット 2 7 6 における対称を生成しえない。有効な光学パケット内の層配置の対称または逆対称は存在しないため、この構成は図 5 の構成よりも可視スペクトル領域のノイズを多く有すると予想される。

10

【 0 0 4 0 】

図 8 を参照すると、光学パケット 3 0 6 に接するポリマー A の境界層 3 0 2、3 0 4 を含むフィルム 3 0 0 が示されている。パケット 3 0 6 は 2 つの単位セル 3 0 8 および 3 1 0 を含み、それぞれ約 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A の層厚さ比で配置されたポリマー A B の交互層、および「X B」で表示された厚さ X を有するポリマー B の追加の光学層 3 1 1 を有する。境界層 3 0 4 は層 3 1 1 と異なるポリマーで製造されているため、光学パケット 3 0 6 の境界層と外層との間の合流はない。有効な光学パケットは単位セル 3 0 8、3 1 0 内の層、および層 3 1 1 を含み、合計で $[6 (2) + 1] = 13$ 層となる。X = 7 の場合は、層 3 1 1 の厚さは平面 3 1 5 に対して有効なパケット 3 0 6 において対称を生成する。近整数の単位セルがあり、有効な光学パケットにおける層厚さおよび層配置の対称が存在するため、この構成は図 7 の構成よりもその領域のノイズが少ないことが予想される。

20

【 0 0 4 1 】

図 9 を参照すると、光学パケット 3 5 6 に接するポリマー A の境界層 3 5 2、3 5 4 を含むフィルム 3 5 0 が示されている。パケット 3 5 6 は 2 つの単位セル 3 5 8 および 3 6 0 を含み、それぞれ約 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A の層厚さ比で配置されたポリマー A B の交互層を有する。境界層 3 5 2、3 5 4 はパケット 3 5 6 の層と異なるポリマーで製造されているため、光学パケットの境界層と外層との間の合流はない。有効な光学パケット 3 5 6 は実質的に単位セル 3 5 8、3 6 0 の層、合計で 12 層からなる。境界層のポリマー C が、整数の単位セルを有する光学パケット 3 5 6 の層を形成するポリマー A および B と異なると、パケット内の平面周囲の層配置に対して対称はありえない。もちろん、ポリマー C の屈折率は高く、低く、または屈折率 A と B との間でありうる。可視スペクトル部分のノイズを削減するには、境界層の屈折率 C が多層スタック 3 5 6 における層 A、B の屈折率の間であることが好ましく、そのほぼ中間にあることがより好ましい。

30

40

【 0 0 4 2 】

図 10 を参照すると、それぞれ光学パケット 4 0 6 に接するポリマー B₁ および B₂ で製造された境界層 4 0 2、4 0 4 を含むフィルム 4 0 0 が示されている。パケット 4 0 6 は 2 つの単位セル 4 0 8 および 4 1 0 を含み、それぞれそれぞれ約 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A の層厚さ比で配置されたポリマー A B の交互層、およびそれぞれ層 1 B および 1 A の 2 つの追加の層 4 1 1、4 1 2 を有する。境界層 4 0 2 および 4 0 4 が単位セル 4 1 0 の最後の層 4 1 5 と同じポリマーで製造されており、B₁ = B₂ = A である場合は、フィルムに入る光線 4 2 1 の観点からは、境界層 4 0 4 と層 4 1 5 との間の境界面 4 1 7 は効果的に消滅する。境界層 4 0 4 と層 4 1 5 のこの有効な合流により、ポリマー層配置に対して

50

有効な光学パケットにおける対称はない。しかし、 $B_1 = A$ および $B_2 = B$ である場合、または $B_1 = B_2 = C$ である場合は、合流は起こらず、追加の層 4 1 1、4 1 2 により有効な光学スタック内の平面 4 2 5 周囲に逆対称が生成される。逆対称が存在するため、この層構成は他のランダムな層配置よりも可視スペクトル範囲のノイズが少なくなる。

【0043】

要約すると、可視スペクトル領域のノイズを削減するには、多くの場合、以下における層配置を選択することが望ましい：

(1) 光学スタック内の各有効な光学パケットがパケット内の平面に対して対称または逆対称を有する；

(2) 光学スタック内の各有効な光学パケットが整数または近整数の単位セルを有する； 10

(3) 層厚さ勾配が光学パケットに存在する場合は、有効な光学パケットの層配置はパケット内の平面に対して偽対称または逆対称を有する。

【0044】

本発明のフィルムの反射特性を決定する別の要因は、スタック内の層の材料の選択である。多くの異なる材料を用いることができ、所定の用途のための材料の正確な選択は、特定の軸に沿って種々の光学層間の屈折率において得られる所望のマッチおよび mismatches のほか、その結果得られる生成物における所望の物性によって決まる。本発明のフィルムは、本願明細書では第1のポリマーおよび第2のポリマーと呼ばれる2つの材料のみで製造される光学的に活性な多層スタックを含む。

【0045】

20

本願明細書では第1のポリマーと呼ばれるスタック内の2つのポリマーの少なくとも1つは、絶対値が大きいストレス光学係数を有することが好ましい。このような好ましい第1のポリマーは、伸ばされると大きな複屈折を発生する能力がある。用途に応じて、複屈折はフィルムの平面の2つの直角方向間、1つ以上の面内方向とフィルム平面に対して垂直方向との間、またはこれらの組合せの間で発生しうる。第1のポリマーは伸ばした後に複屈折を維持し、所望の光学特性が完成フィルムに与えられる。

【0046】

反射、またはミラーフィルムを製造するために、屈折率基準を等しくフィルム平面の任意の方向に適用すると、直角の面内方向の所定の層に対する指数が同等またはそれに近くなるのが一般的である。しかし、第1のポリマーのフィルム平面指数が第2のフィルム平面指数とできる限り大きく異なり、各光学層境界面ができる限り高く反射的であることが有利である。この理由のため、第1のポリマーが配向前に第2のポリマーの屈折率よりも高い屈折率を有する場合は、面内屈折率が伸びの方向で増大し、 z 指数が減少して第2のポリマーの z 指数にマッチすることが有利である。同様に、第1のポリマーが配向前に第2のポリマーの屈折率よりも低い屈折率を有する場合は、面内屈折率が伸びの方向で減少し、 z 指数が増大して第2のポリマーの z 指数にマッチすることが有利である。第2のポリマーは伸ばされた場合に複屈折をほとんど、またはまったく発生しないことが好ましく、またはそのフィルム平面屈折率が完成フィルムの第1のポリマーのものとできる限り多く異なるように、反対の意味（ポジティブ - ネガティブ、またはネガティブ - ポジティブ）の複屈折を発生することが好ましい。これらの基準は、ミラーフィルムもある程度の極性化特性を有することを意味する場合は、極性化フィルムに対する上記の基準と適切に併用しうる。

30

40

【0047】

大部分の応用例では、第1のポリマーも第2のポリマーも当該フィルムの対象帯域幅内にいかなる光吸収帯も有さないことが有利である。したがって、帯域幅内の全入射光は反射または透過される。しかし、一部の応用例では、第1のポリマーおよび第2のポリマーの一方または両方が、完全に、または部分的に特定の波長を吸収することが有用でありうる。

【0048】

本発明の太陽拒絶フィルムの第1および第2の光学層および任意選択の非光学層は一般的

50

に、例えばポリエステル類などのポリマー類で構成されている。「ポリマー」という用語は、ホモポリマー類およびコポリマー類のほか、例えば、共押出によって、または、例えばエステル転移反応を含む反応によって、混和性ブレンドで形成しうるポリマー類またはコポリマー類を含むと理解される。一般に、コモノマー類の使用により、伸展後にストレス光学係数または複屈折の保持が損なわれる。実際に、これらの制限はコポリマー含量に上限を課し、その正確な値は使用されるコモノマー（類）の選択によって変動する。しかし、コモノマーの組み入れにより他の特性の改善が得られる場合は、光学特性の一部の損傷は許容されうる。「ポリマー」、「コポリマー」、および「コポリエステル」の用語はランダムコポリマーとブロックコポリマーの両方を含む。

【0049】

本発明の反射鏡および偏光子において使用されるポリエステル類は一般にカルボン酸塩およびグリコールサブユニットを含み、カルボン酸塩モノマー分子のグリコールモノマー分子との反応によって生成される。各カルボン酸塩モノマー分子は、2種類以上のカルボン酸またはエステル官能基を有し、各グリコールモノマー分子は2種類以上のヒドロキシ官能基を有する。カルボン酸塩モノマー分子はすべて同じであってよく、または2種類以上の異なるタイプの分子がありうる。同じことはグリコールモノマー分子に適用される。「ポリエステル」の用語内には、グリコールモノマー分子のカルボン酸エステルとの反応由来のポリカルボン酸塩も含まれる。

【0050】

ポリエステル層のカルボン酸塩サブユニットを形成することにおいて使用される適切なカルボン酸塩モノマー分子としては、例えば、2,6-ナフタレンジカルボン酸およびその異性体；テレフタル酸；イソフタル酸；フタル酸；アゼライン酸；アジピン酸；セバシン酸；ノルボルネンジカルボン酸；ピ-シクロオクタンジカルボン酸；1,6-シクロヘキサンジカルボン酸およびその異性体；t-ブチルイソフタル酸、トリメリト酸、スルホン化イソフタル酸ナトリウム；2,2'-ビフェニルジカルボン酸およびその異性体；およびメチルエステルまたはエチルエステルなど、これらの酸の低級アルキルエステル類が挙げられる。「低級アルキル」という用語は、この文脈では、C1-C10直鎖状または分枝アルキル基を指す。

【0051】

ポリエステル層のグリコールサブユニットの形成において使用される適切なグリコールモノマー分子としては、エチレングリコール；プロピレングリコール；1,4-ブタンジオールおよびその異性体；1,6-ヘキサジオール；ネオペンチルグリコール；ポリエチレングリコール；ジエチレングリコール；トリシクロデカンジオール；1,4-シクロヘキサジメタノールおよびその異性体；ノルボルナンジオール；ビシクロ-オクタジオール；トリメチロールプロパン；ペンタエリトリール；1,4-ベンゼンジメタノールおよびその異性体；ビスフェノールA；1,8-ジヒドロキシビフェニールおよびその異性体；および1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが挙げられる。

【0052】

本発明の太陽拒絶フィルムにおいて有用なポリエステルは、ポリエチレンナフタレート(PEN)であり、これは例えば、ナフタレンジカルボン酸のエチレングリコールとの反応によって製造することができる。ポリエチレン2,6-ナフタレート(PEN)は第1のポリマーとして頻繁に選択される。PENは大きなポジティブストレス光学係数を有し、伸展後に効果的に複屈折を保持し、可視範囲内でほとんど、またはまったく吸光度を有さない。PENは等方性の状態で大きな屈折率も有する。その550nm波長の極性入射光に対する屈折率は、極性の平面が伸展方向に対して平行であるときに約1.64から約1.9の高さまで上昇する。分子配向は、材料を大きな伸展比に伸ばし、他の伸展条件を固定させることによって増大しうる。第1のポリマー類として適した他の半結晶ナフタレンジカルボン酸ポリエステル類としては、例えば、ポリブチレン2,6-ナフタレート(PBN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、およびそのコポリマー類が挙げられる。非ポリエステルポリマー類も偏光子フィルムの生成において有用である。例えば、ポリ

10

20

30

40

50

エーテルイミド類をPENおよびc o P E Nなどのポリエステル類と用いて、多層反射鏡を生成することができる。ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレン（例えば、エンゲージ8200（Engage 8200）という商品名で、ミシガン州ミッドランドのダウケミカル社（Dow Chemical Corp.（Midland, MI））から入手可能なもの）など他のポリエステル／非ポリエステルの組合せを用いることができる。適切な第1のポリマー類が、例えば、米国出願第09/229724号（ヘブリンク（Hebrink）ら）、国際出願公開公報第99/36248号（ネアビン（Neavin）ら）、国際出願公開公報第99/232332号明細書、国際出願公開公報第99/36262号明細書（ヘブリンク（Hebrink））、国際出願公開公報第09/444756号明細書、国際出願公開公報第01/38907明細書（コンド（Condo）ら）および米国特許第6,268,961号明細書に記載されている。

10

【0053】

好ましい第1のポリマーは、90mol%ジメチルナフタレンジカルボキレートおよび10mol%ジメチルテレフタレート由来のカルボキシレートサブユニット、および100mol%エチレングリコールサブユニット由来のグリコールサブユニット、および固有粘度（IV）0.48dL/gで誘導されるc o P E Nである。屈折率は約1.63である。このポリマーは、本願明細書では低融解PEN（90/10）と呼ばれる。別の好ましい第1のポリマーは、テネシー州キングスポートのイーストマンケミカルカンパニー（Eastman Chemical Company（Kingsport, TN））から入手可能な、固有粘度0.74dL/gを有するPETである。別の好ましい第1のポリマーは、E.I.デュポンドヌムール社（E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.）から入手可能な、固有粘度0.84dL/gを有するPETである。

20

【0054】

他の必要なポリマーは、本願明細書では第2のポリマーと呼ばれ、完成フィルムにおいて、屈折率が少なくとも1つの方向で、同じ方向での第1のポリマーの屈折率と大きく異なるように選択すべきである。ポリマー材料は一般的に散発性であり、すなわち、屈折率が波長によって変動するため、これらの条件を、可視または近赤外スペクトル領域の一部または全部など特定の対象スペクトル帯域幅の点から考慮すべきであるが、実際には、屈折率の変動は比較的小さく、対象帯域にわたる平均値を用いることができる。前述の考察から、第2のポリマーの選択は当該多層光学フィルムの所期の用途だけではなく、第1のポリマーに対してなされた選択、および処理条件によっても左右されることが理解されよう。

30

【0055】

第2の光学層は、第1のポリマーのものと一致したガラス転移温度を有する様々な第2のポリマー類で製造することができる。適切なポリマー類の例としては、ビニルナフタレン類、スチレン、無水マレイン酸、アクリレート類、およびメタクリレート類などモノマー類から製造されるビニルポリマー類およびコポリマー類が挙げられる。かかるポリマー類の例としては、ポリアクリレート類、ポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）などのポリメタクリレート類、およびアイソタクチックまたはシンジオタクチックポリスチレンが挙げられる。他のポリマー類としては、ポリスルホン類、ポリアミド類、ポリウレタン類、ポリアミド酸類、およびポリイミド類などの縮合ポリマー類が挙げられる。また、第2の光学層をポリエステル類およびポリカーボネート類などのポリマー類およびコポリマー類から形成することができる。

40

【0056】

好ましい第2のポリマー類は、CP71およびCP80の商品名で、デラウェア州ウィルミントンのイネオスアクリリック社（Ineos Acrylics, Inc.（Wilmingt on, DE））から入手可能なものなどのポリメチルメタクリレート（PMMA）、またはPMMAよりも低いガラス転移温度を有するポリエチルメタクリレート（PEMA）のホモポリマー類である。追加の好ましい第2のポリマー類としては、75重量

50

%メチルメタクリレート(MMA)モノマー類および25重量%エチルアクリレート(EA)(ペルスベックス(Persplex)CP63の商品名で、イネオスアクリリック社(Ineos Acrylics, Inc.)から入手可能)で製造されるc o P M M AなどのP M M A(c o P M M A)のコポリマー類、MMAコモノマーユニットおよびn-ブチルメタクリレート(nBMA)コモノマーユニットで形成されるc o P M M A、またはソレフ(Solef)1008の商品名で、テキサス州ヒューストンのソルベイポリマーズ社(Solvay Polymers, Inc.(Houston, TX))から入手可能なものなどP M M Aとポリ(ビニリデンフルオリド)(P V D F)のブレンドが挙げられる。さらに他の好ましい第2のポリマー類としては、エンゲージ(Engage)8200の商品名で、ダウ・デュポンエラストーズ社(Dow-Dupont Elastomers)から入手可能なポリ(エチレン-コ-オクタン)(PE-PO)、Z9470の商品名で、テキサス州ダラスのフィーナオイルアンドケミカル社(Fina Oil and Chemical Co.(Dallas, TX))から入手可能なポリ(プロピレン-コ-エチレン)(P P P E)、およびレックスフレックス(Rexflex)W111の商品名で、ユタ州ソルトレイクシティのハンツマンケミカル社(Huntsman Chemical Corp.(Salt Lake City, UT))から入手可能なアイソタクチックポリプロピレン(i P P)などのポリオレフィンコポリマー類が挙げられる。第2の光学層は、バイネル(Bynel)4105の商品名で、デラウェア州ウィルミントンのE.I.デュポンドヌムール社(E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.(Wilmington, DE))から入手可能なものなど線状低密度ポリエチレン-g-無水マレイン酸(LLDPE-g-MA)などの官能性を持たせたポリオレフィンで製造することもできる。

10

20

30

40

50

【0057】

I R反射鏡における光学層の第1/第2のポリマー類の特に好ましい組合せとしては、PEN/P M M A、PET/P M M AまたはPET/c o P M M A、PEN/E c d e l、PET/E c d e l、PEN/s P S、PET/s P S、PEN/c o P E T、PEN/P E T G、およびPEN/T H Vである。E c d e lは、イーストンケミカルカンパニー(Eastman Chemical Company)(テネシー州キングスポート(Kingsport, TN))から入手可能なコポリエステルエーテルエラストマーの商品名である。T H Vは、ミネソタ州セントポールのミネソタマイニングアンドマニュファクチュアリングカンパニー(Minnesota Mining and Manufacturing Company(St. Paul, MN))(3M)から市販されているフルオロポリマーの商品名である。P M M Aはポリメチルメタクリレートを指し、c o P E Tはテレフタル酸(上述した通り)に基づくコポリマーまたはブレンドを指し、P E T Gは第2のグリコール(通常はシクロヘキサジメタノール)を使用するP E Tのコポリマーを指す。s P Sはシンジオタクチックポリスチレンを指す。

【0058】

ミラーフィルム用には、入射光の角度に対して一定の反射率を有するそれぞれの光学境界面が得られるため(すなわち、ブルースター角は認められない)、フィルム平面に対して垂直方向の第1のポリマーおよび第2のポリマーの屈折率のマッチが好ましい。例えば、特定の波長では、二軸配向型のPENでは面内屈折率が1.76でありうるが、フィルム面垂直屈折率は1.49に低下しうる。P M M Aを多層構成における第2のポリマーとして用いる場合、同じ波長でのその屈折率は、3つの方向すべてにおいて、1.495となりうる。別の例はPET/E c d e lシステムであり、類似の指数はPETでは1.66および1.51となりうるが、E c d e lの等方性指数は1.52となりうる。z-方向(フィルム平面に対して通常)の隣接光学層ペアの屈折率 n_z のマッチは、多層フィルムがミラーフィルムであるか極性化フィルムであるかに関係なく有利でありうる。さらに、 $|n_z| < 0.05$; $|n_z| < 0.5 * \text{MAX}(|n_x|, |n_y|)$; $|n_z| < 0.25 * \text{MAX}(|n_x|, |n_y|)$, および $|n_z| < 0.1 * \text{MAX}(|n_x|, |n_y|)$ など、完全なz-指数マッチ($n_z = 0$)よりも厳

密ではない屈折率の関係がしばしば有用である。米国特許第 5,882,774 号明細書（ジョンザ（Jonza）ら）を参照。

【0059】

非光学境界層用に選択される材料は、例えば、引裂抵抗、穿刺抵抗、強靱性、耐候性、および溶媒抵抗などのフィルム特性を付与し、または改善する。通常、少なくとも光の一部が第 1 および第 2 の光学層によって透過され、極性化され、または反射され、これらの層の中を進むように 1 つ以上の非光学層を配置する（すなわち、これらの層は第 1 および第 2 の光学層の中を進み、またはそれらによって反射される光の経路に配置される）。結晶化度および収縮特性などの非光学層の特性は、ひどく湾曲した基板に積層した場合に割れたり皺になったりすることがない本発明のフィルムを提供する光学層の特性とともに考慮する必要がある。

10

【0060】

非光学層は任意の適切な材料であってよく、光学スタックにおいて用いられる材料の 1 つと同じあることができる。例えば、非光学層用の材料の選択において考慮すべき因子としては、破断伸び率、ヤング率、引裂強さ、内層への接着、対象電磁帯域幅における透過率および吸光度、光学的透明度またはヘイズ、度数、テクスチャー、および粗さの関数としての屈折率、融解熱安定性、分子量分布、融解レオロジーおよび同時押出性、堅い光学層の材料間の混和性および相互拡散率、粘弾性反応、引張り条件下の弛緩および結晶化反応、使用温度下の熱安定性、耐候性、コーティングへの接着能、および様々な気体および溶媒への透過性が挙げられる。もちろん、前述した通り、選択される材料は光学スタックのものに対して有害な光学特性を有さないことが重要である。非光学層は、第 1 および第 2 の光学層において用いられるポリマー類のいずれかを含めて、ポリエステル類などの様々なポリマー類で形成することができる。一部の実施形態では、非光学層用に選択される材料は、第 1 または第 2 の光学層用に選択される材料と同様または同じである。スキン層用の c o P E N、c o P E T、または他のコポリマー材料の使用により、多層光学層の層間剥離（すなわち、引張り誘発結晶化度および配向方向でのポリマー分子の大部分のアラインメント）が減少する。非光学層の c o P E N は、第 1 の光学層を配向するために用いられる条件下に伸ばされると、一般的にほとんど配向せず、ほとんど引張り誘発結晶化度が認められない。

20

【0061】

第 1 の光学層、第 2 の光学層、および任意選択の非光学層のポリマー類は、流れ障害なしに同時押し出しが可能であるために同様の流体力学的特性（例えば、融解粘度）を有するように選択されることが好ましい。一般的に、第 2 の光学層、スキン層、および任意選択の他の非光学層は、第 1 の光学層のガラス転移温度を上回る約 40 未満または以下のいずれかであるガラス転移温度、 T_g を有する。第 2 の光学層、スキン層、および任意選択の非光学層のガラス転移温度は、第 1 の光学層のガラス転移温度未満であることが好ましい。長さ配向（LO）ローラーを用いて多層光学フィルムを配向する場合、低 T_g 材料はローラーを突き刺すため、所望の低 T_g スキン材料を用いることは不可能でありうる。LO ローラーが用いられない場合は、この制限は問題とはならない。一部の応用例では、好ましいスキン層材料としては、それらの耐久性および UV 線からの光学スタックの保護能のため、P M M A およびポリカーボネートが挙げられる。

30

40

【0062】

上述した通り、任意のスキン層および任意の他の非光学層は、対象スペクトル領域の光の少なくとも約 10 波長の光学厚さを有する。かかる非光学層の厚さは、個々の第 1 および第 2 の光学層の少なくとも 1 の厚さの一般に少なくとも 4 倍、通常は少なくとも 10 倍であり、100 倍以上のこともありうる。非光学層の厚さは、特定の全厚さを有する多層反射フィルムを製造するために選択することができる。

【0063】

スキン層は、その製造中に多層スタックの一方または両方の主表面上に同時押し出し、多層スタックをフィードブロックおよびダイ壁に沿った高剪断から保護することができ、多く

50

の場合、例えば、UV安定剤などの添加剤をスキン層を作り上げるポリマー溶融体に混合し、製造中に多層光学スタックの一方の面または両方の面に变化した特性のスキン層を同時押し出すことによって所望の化学的性質および物性を有する外層を得ることができる。あるいは、多層フィルムの製造中にスキン層の外側に追加の層を同時押し出すことができ；それらを個別のコーティング操作で多層フィルム上にコーティングすることができ；またはそれらを個別のフィルム、フォイル、または強固あるいは半強固な強化性基板として多層フィルムに積層することができる。

【0064】

様々な機能的層またはコーティングを本発明のフィルムに添加し、それらの物性または化学的性質、特にフィルムまたは装置の表面に沿って変化させ、または改善することができる。かかる層またはコーティングとしては、例えば、製造工程中にフィルムの取り扱いを容易にさせる低摩擦コーティングまたはスリップ粒子；多層光学フィルムに拡散特性を添加し、または多層光学フィルムを別のフィルムまたは表面の近くに配置する場合の水浸しまたはニュートンリングを防ぐ粒子；感圧接着剤およびホットメルト接着剤などの接着剤、接着促進剤、フィルムが接着ロール形で用いられる場合に使用されるプライマーおよび低接着背面材料が挙げられる。機能的層またはコーティングとしては、耐粉砕、抗侵入、または耐穿刺・引裂フィルムおよびコーティング、例えば、一般に譲渡された、グレイジング材要素およびその使用のためのラミネートと称する米国特許出願第09/591,584号明細書（ディーツ（Dietz））、国際出願公開公報第01/96115号明細書（ディーツ（Dietz））の優先権書類に記載された機能的層も挙げられる。追加の機能的層またはコーティングとしては、国際出願公開公報第98/26927号明細書（ランディン（Landin）ら）および米国特許第5,773,102号明細書（レーフェルト（Rehfeld））に記載されたものなどの振動減衰フィルム層、保護を提供し、もしくは水または有機溶媒などの液体、または酸素、水蒸気あるいは炭酸ガスなどの気体に向かったフィルムまたは装置の透過特性を変化させるバリア層；および/またはフィルムあるいは装置の機械的完全性または強度を改善するために設計された基板が挙げられる。これらの機能的成分を1つ以上のスキン層に組み入れることができ、またはそれらを個別のフィルムまたはコーティングとして適用することができる。

【0065】

一部の応用例では、着色フィルムを多層光学フィルムに積層し、色素コーティングをフィルムの表面に塗布し、またはスキン層内などフィルムを製造するために用いられる材料の1つ以上に染料または色素を含めるなど、フィルムを着色することによって多層光学フィルムの外観および/または性能を変化させることが望ましいとみられる。染料または色素は一般的に、赤外、紫外、および/または可視スペクトルを含めて、1つ以上の選択スペクトル範囲で吸収する。染料または色素を用いて、特にフィルムが一部の周波数を透過すると同時にその他を反射する場合、フィルムの特性を与えることができる。本発明の多層光学フィルムと併用することができる特に有用な色素層は、米国出願第09/633,911号明細書（マックグラン（McGurrán）ら）を有する同時係属国際出願公開公報第01/58989明細書（マックグラン（McGurrán）ら）に記載されている。このフィルムは、多層フィルム上のスキン層として積層し、押し出しコーティングし、または同時押し出すことができる。色素充填レベルは、約0.01～約1.0重量%で変化し、可視光透過を約10～約90%に変化しうる。実際に、色素充填レベルは、色素フィルム層を多層光学層と併用する場合、可視透過率が多層光学フィルムの通常値、Tvisの約80～85%、積層構成に対して垂直の角度で測定された約70～75%の正当な限界に削減される。これにより多層フィルム構成の全体的な遮光係数が改善する。

【0066】

UV線にさらされた場合に不安定になりうる内層を保護するために用いられるため、被覆層におけるUV吸収性材料の使用も望ましい。多層光学フィルムは、例えば、インク、染料、または色素で処理し、それらの外観を変化させ、または特定の用途にフィルムをカスタマイズすることもできる。したがって、例えば、製品の識別、広告、警告、装飾、また

10

20

30

40

50

は他の情報を表示するために用いられるものなどインクまたは他の印刷印でフィルムを処理することができる。様々な方法を用いて、例えば、スクリーン印刷、凸版印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、点描印刷、レーザー印刷、等などフィルム上に印刷することができ、1つおよび2つの成分のインク、酸化的に乾燥およびUV乾燥インク、溶解インク、分散インク、および100%インクシステムを含めて、様々なタイプのインクを用いることができる。

【0067】

一部の応用例では、透過を増大し、反射グレアを削減するための使用される1つ以上の抗反射層またはコーティングを有することが望ましいとみられる。適切な層またはコーティングとしては、例えば、従来の真空被覆誘電性金属酸化物または金属/金属酸化物光学フィルム、シリカ、またはジルコニアゾルゲルコーティング、および低指数フルオロポリマー類由来のものなど被覆または同時押出し抗反射層が挙げられる。本発明の太陽拒絶フィルムをPVBなどの機械的エネルギー吸収材料のシート間に積層する場合、スキン層の屈折率は、PVBと多層光学スタック材料との間の屈折率の大きな差により引き起こされる境界面での反射を最小限に抑えるように選択することができる。例えば、スキン層は、その屈折率がPVBのものと同じ、PVBのものと高い指数の第1の光学材料のものとの中間、またはPVBのものと光学スタックの複合屈折率との中間であるように選択することができる。一部の実施形態では、保護境界層(PBL)が表面と光学スタックとの間、または多層システム内の光学スタック間に用いられる。これらの実施形態では、PBL材料は、表面とPBLとの間、およびPBLと光学スタックとの間の追加の境界面での反射を最小限に抑えるように選択することができる。例えば、PBLは、その屈折率が表面、表面と光学スタックの複合指数との中間と同じであり、または複合光学スタックのものと等しいように選択することができる。PVBと光学スタックとの間の屈折率の差を最小限に抑えるために好ましいスキン層およびPBL層としては、COPENおよびCOPETが挙げられる。

10

20

【0068】

多層光学フィルムに添加しうる追加の機能的層またはコーティングとしては、例えば、金属層および他の伝導性層が挙げられる。金属層は、例えば、金、銀、アルミニウム、および/またはニッケルのほか、これらまたは他の金属の分散で製造しうる。車両の風防構成では、金属層をアンテナ、防曇および防霧、霜取り、または電磁遮蔽用に用いることができる。他の層としては、帯電防止コーティングまたはフィルム；炎火抑制剤；UV安定剤；耐摩耗またはハードコート材料；光学コーティング；防曇材料；磁気または磁気光学コーティングまたはフィルム；液晶パネル、エレクトロクロミックまたはエレクトロルミネッセンスパネル、写真乳剤；プリズムフィルム、およびホログラフィフィルムまたは画像が挙げられる。追加の機能的層またはコーティングは、例えば、国際出願公開公報第97/01440号明細書(ギルバート(Gilbert)ら)、国際出願公開公報第99/36262号明細書(ヘブリンク(Hebrink))、および国際出願公開公報第99/36248号(ネアビン(Neavin)ら)に記載されている。これらの機能的成分を1つ以上のスキン層に組み入れることができ、またはそれらを個別のフィルムまたはコーティングとして適用することができる。または、多層フィルムそのものをエンボス加工、ホログラフィ画像、コロナ、e-ビーム、またはプラズマ処理によって改変することができる。

30

40

【0069】

本発明のIR反射多層光学フィルムは、米国特許出願公報第20010022982号明細書(ネアビン(Neavin)ら)および米国出願第09/590,924号明細書(リュウ(Liu)ら)の開示に従って製造することができる。

【0070】

上記の多層IRミラーフィルムは多種多様の平面および非平面の基板に積層することができる。一般的な基板材料としては、絶縁され、焼き戻しされ、積層され、アニールされ、または熱強化されうるガラスなどのグレイジング材、およびポリカーボネート類およびポ

50

リメチルメタクリレート (PMMA) などのプラスチックが挙げられる。非平面基板という用語は、連続または複合屈曲を有する基板を意味する。複合屈曲は、基板が単一の点から2つの異なる非直線性方向に湾曲していることを意味する。

【0071】

図11Aを参照すると、車両の安全グレイジング材ラミネートを製造するために1つ以上の平面または非平面グレイジング材シートに結合される二重プリラミネート構造510が示されている。プリラミネート510は、本発明の低ノイズ多層IR反射フィルムで製造された機能的層512を含む。機能的層512は、機械的エネルギー吸収層、好ましくは可塑化PVBの少なくとも1つの層518に少なくとも一方で結合され、二重ラミネート510を形成する。機能的層512は、図11Bに示したようにPVBの第2の層に結合され、光学体540に含まれる三重プリラミネート構成を形成しうる。PVB層518、520の一方または他方あるいは両方は、例えば、PVB層520上の遮光帯層522など追加の性能強化層を含みうる。

10

【0072】

図12を参照すると、さらにプリラミネート構造510 (図11A) または540 (図11B) が形成され、これはガラス530、532などのグレイジング材の少なくとも1つ、好ましくは2つの平面または非平面のシートとマッチし、安全グレイジング材ラミネート534を形成しうる。

【0073】

PVBおよびIRフィルム層またはプリラミネート510または540をグレイジング材シート530、532に結合させるには、PVBおよびIRフィルムの層およびプリラミネートおよびグレイジング材シートを、それらを互いに最上部に配置することによって集合させ、単一の積層構造物534を形成する。次いでラミネート534の各層と一緒に結合し、構造物から空気を除去する。このステップの間中、積層構造物をIR反射フィルム512内の支配的なポリマーの T_g 未満の温度にオープンで加熱することが好ましい。これによりPVB層518、520はフィルム512またはガラス530、532との一部の接着を構築すると同時に、フィルム512は収縮し、ラミネートの形状に適合する。

20

【0074】

ラミネート534は、数種類の方法によって結合され、脱気されうる。1つの方法では、ラミネートの縁の周りに可撓性バンドを配置し、真空システムに結合すると同時にラミネートを加熱してガラスとPVBとの間に一時的な結合を発生させる真空脱気法を用いる。別の方法でも真空脱気法を用い、ラミネートは真空システムに接続されるバッグに入れられる。さらに別の方法では、本願明細書ではニップローラーと呼ばれる圧力ローラー装置を用い、ラミネートに圧力をかけ、脱気するとともに、層間の結合を促進させる。

30

【0075】

ラミネート534は1つのニップローラーで結合し、脱気することができ、またはラミネートの温度が徐々に上昇するに従い一連のニップローラーの中を通過することが好ましい。ラミネート534の温度が上昇すると、フィルム512およびPVB層518、520はガラスシート530、532の形状への適合を開始する。フィルム512も収縮し、かつ/または局所的に伸展し、構造物の形状に適合する。

40

【0076】

次いで、ラミネート534を、PVBの粘度特性に応じてオートクレーブで約280°F~約300°Fの最大温度に加熱し、PVB層518、520、および機能的層512をガラスシート530、532の輪郭に適合させ、光学構造物を形成する。一般的に約165psiを超える最大圧力もこの時点でかけるべきである。これによりPVBは流れて広がり、空隙を満たし、均一なサンドイッチ構造を作り、ラミネートの各成分をしっかりと結合すると同時に、最小限の時間内にPVB内の空気を除去する。

【0077】

構成内にIRフィルムを有するラミネート534をゆっくりと制御して、特にフィルム内の支配的なポリマーのおよそ T_g に冷却することが好ましい。これによりIRフィルムの

50

熱膨張の回復のため皺が削減され、積層構成物内の応力が緩和される。このサイクル中に温度の低下が速すぎる場合は、フィルムまたはPVBに対する外力が特にラミネートの縁で脱積層をひき起こしうる。圧力は温度がフィルム内の支配的な材料の T_g 未満に十分に低下するまで維持し、ラミネート内の確立された構造が固定していることを確認する。冷却は毎分約 13°F 未満のオープンの気温冷却速度で、フィルム内の支配的なポリマーの T_g の近くで行われることが好ましい。

【0078】

本発明をこれから以下の非限定的な実施例に関して説明する。かかる実施例は自動車の窓の応用例、建築物の応用例、およびIR透過の応用例において用いることができる。

【0079】

実施例

(実施例1)

711構成によるIR反射多層フィルムを、7A1B1A7B1A1Bの光学厚さ比を有する層による単位セルが含まれるようにコンピュータモデルによってシミュレートした。光学層の1つと同じ屈折率を有するスキン層および保護境界層を適用した。

【0080】

実施例1a、フィルムは以下の層構成を有した：

(スキン/PBL__A)7A1B1A7B1A1B...7A1B1A7B1A1B(スキン/PBL__A)

実施例1b、フィルムは以下の層構成を有した：

(スキン/PBL__A)7B1A1B7A1B1A...7B1A1B7A1B1A(スキン/PBL__A)

【0081】

両実施例1aおよび1bにおいて、光学パケットの最も外側のA層はスキン/PBLと合流し、有効な光学パケットの層の総数は $6n-1$ となり、ここで n は合流前のパケット内の単位セルの数である。これらの実施例では、 n を32に設定した。また、両実施例1aおよび1bでは、1.27の単一の直線性層厚さ勾配(光学パケット内の最も厚い光学反復単位と最も薄い光学反復単位の光学厚さの比)を用いた。

【0082】

実施例1aでは、有効な光学パケットは、層厚さおよび層構成に対して偽対称を有する。 30

実施例1bでは、有効な光学パケットは、偽対称を有さない。

【0083】

それぞれ3つのパケットを有する実施例1aおよび1bの構成物についてコンピュータでシミュレーションしたスペクトルを得た。光学スタックを以下のように構成した：スキン/PBL(パケット1)PBL(パケット2)PBL(パケット3)スキン/PBL。光学的に活性なパケット、PBL、および表面において用いられた高指数ポリマーは低融点PENであり、屈折率が1.73(両方の面内方向に沿って)であり、パケット内の低指数ポリマーは屈折率が1.49(全方向に沿って)であるPMPMAであった。パケット2および3は、広い反射帯を得るために、倍率がそれぞれ1.11および1.22であることを除き同一であった。かかる倍率は実際に3チャンネル非対称増倍管の使用によって得ることができる。パケット1と2の間、およびパケット2と3の間のPBL層は2896nmの物理的厚さを有し、構造物の各面のスキン/PBL外層は5792nmの物理的厚さを有した。 40

【0084】

実施例1aおよび実施例1bに関して、垂直入射でのシミュレートされた透過スペクトルが、図13に示される。

【0085】

両方のIR反射フィルムの標準測光パラメータ L^* 、 a^* 、 b^* の値、および明順応透過 Y (自動車業界では T_{vis} とも呼ばれ、平均の明順応人眼反応の関数として可視スペクトル内の異なる波長での生のスペクトル透過に異なる重みを与える)の値を以下の表1に 50

示す。これらのフィルムを含む自動車の安全グレイジング材もコンピュータでシミュレーションした。フィルムをガラスパネルに積層化して以下の構成を形成した：

【 0 0 8 6 】

ガラス 5 8 / 1 5 ミル P V B / I R 反射フィルム / 1 5 ミル P V B / ガラス 5 8、ここで「ガラス 5 8」はピルキントン社 (P i l k i n g t o n P l c .) から入手可能な標準のソーラーガラス型 G R - 5 8 を指す。これらの構成物の測光パラメータ L^* 、 a^* 、 b^* の値および明順応透過 Y の値も計算したので、表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 1】

構成	L^*	a^*	b^*	Y
フィルム 実施例 1 a	93.75	-0.03	1.08	84.69
フィルム 実施例 1 b	93.04	-0.01	1.38	83.06
ラミネート 実施例 1 a	90.90	-6.02	1.96	78.26
ラミネート 実施例 1 b	90.16	-5.97	2.28	76.64

10

20

【 0 0 8 8 】

単位セルの数および層パケットの数は多層スタックの対称を変えることはない。それらは、スキン / P B L との合流前に整数である限り、奇数または偶数でありうる。フィルムが非光学層によって分離された複数の層パケットを含む場合、各層パケットの対称は個別的とみなされる。

【 0 0 8 9 】

実施例 1 b のフィルムについて、垂直入射スペクトルは実質的に極性と無関係であった。垂直入射スペクトルを 6 0 ° スペクトルと比較したので、その結果を図 1 4 に示す。ノイズは、垂直入射スペクトルがノイズを有すると 6 0 ° の角度で p - 極性光および s - 極性光の両方で高い。垂直入射時のスペクトルは実質的に極性と無関係であり、安定した面内屈折率を示した。

30

【 0 0 9 0 】

(実施例 2)

実施例 1 における構成の最も外側の A 層とスキン / P B L との間の (相対的な) 厚さ x を有する追加の層 B を添加することによって、I R 反射多層 I R フィルムを形成した。

【 0 0 9 1 】

実施例 2 a では、フィルムは以下の構成を有した：

(スキン / P B L _ A) (x B) 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B (スキン / P B L _ A) 40

実施例 2 b では、フィルムは以下の構成を有した：

(スキン / P B L _ A) 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A (x B) (スキン / P B L _ A)

【 0 0 9 2 】

どちらの場合でも、有効な光学パケット内の層の総数は $6n + 1$ であり、ここで n は余分な層なしのパケット内の単位セルの数である。実施例 2 a におけるフィルム構成は、x B 層の厚さに関係なく対称を有することはない。実施例 2 a におけるフィルム構成は、x = 7 の場合のみ対称が得られる。

【 0 0 9 3 】

50

図 15 のスペクトルは、それぞれ $x = 1$ 、7、および 20 の実施例 2 a に従い、それぞれかかるフィルムが各パケット内に 32 の単位セルを有する 3 つの光学パケットを有する 3 つのシミュレートされたフィルムについて得られた。フィルムスタックを以下のように構成した：

【0094】

スキン / PBL (パケット 1) PBL (パケット 2) PBL (パケット 3) スキン / PBL。

光学パケット、PBL、および表面において用いられた高指数光学材料は低融点 PEN であり、屈折率が 1.73 (両方の面内方向に沿って) であり、光学パケット内の低指数光学材料は屈折率が 1.49 (全方向に沿って) である PMMA であった。1.27 の直線性厚さ勾配を実施例 1 におけるように用い、同じくパケット 2 および 3 は 1.11 および 1.22 の倍率であった。非光学層の物理的厚さも実施例 1 と同じであった。図 15 は、余分な層が偽対称を破壊し、可視スペクトルのノイズの増大および低い透過が生じることを示す。余分な層の厚さが増大すると、ノイズは強くなり、可視透過は減少する。しかし、変化は波長依存性であり、直線性ではない。

10

【0095】

自動車ガラス 58 / 15 ミル PVB / IR 反射フィルム / 15 ミル PVB / ガラス 58 のシミュレートされた IR フィルムそのものおよびシミュレートされたガラスラミネートの両方の測光パラメータ L^* 、 a^* 、 b^* および明順応透過 Y の計算値を以下の表 2 に示す。

20

【0096】

【表 2】

構成	L*	a*	b*	Y
フィルム 実施例 1 a	93.75	-0.03	1.08	84.69
フィルム 実施例 2 a (x=1)	93.42	-0.09	1.19	83.92
フィルム 実施例 2 a (x=7)	92.96	-0.26	0.29	82.88
フィルム 実施例 2 a (x=20)	93.10	0.18	2.49	83.21
ラミネート 実施例 1. 1	90.90	-6.02	1.96	78.26
ラミネート 実施例 2 a (x=1)	90.55	-6.07	2.08	77.50
ラミネート 実施例 2 a (x=7)	90.09	-6.21	1.16	76.49
ラミネート 実施例 2 a (x=20)	90.22	-5.76	3.43	76.77

10

20

30

40

【0097】

図16は、それぞれ $x = 1$ 、 7 、および 20 の実施例 2 b によるフィルムシミュレーションのスペクトルを示す。他のパラメータは実施例 2 a と同じである。図16は、余分な層によって、追加の層の3つの厚さすべてに対しておおよそ同等の量で可視スペクトル領域のノイズが増大することを示す。上記の通り、フィルム 2 b ($x = 7$) は、フィルム 1 b、2 b ($x = 1$)、および 2 b ($x = 20$) と異なり偽対称を示すが、図16は、対称または偽対称以外の特徴も顕著でありうると考えられるため、フィルム 2 b ($x = 7$) のノイズの減少は示していない。自動車ガラス 5.8 / 1.5 ミル PVB / IR 反射フィルム / 1.5 ミル PVB / ガラス 5.8 のシミュレートされた IR フィルムそのものおよびシミュレートされたガラスラミネートの両方の測光パラメータ L^* 、 a^* 、 b^* および明順応透過 Y の計算値を以下の表3に示す。

【0098】

【表3】

構成	L *	a *	b *	Y
フィルム 実施例 1 a	93.75	-0.03	1.08	84.69
フィルム 実施例 2 b (x = 1)	92.42	0.02	1.22	82.82
フィルム 実施例 2 b (x = 7)	93.03	-0.05	1.37	83.04
フィルム 実施例 2 b (x = 20)	92.77	-0.14	1.30	82.43
ラミネート 実施例 1. 1	90.90	-6.02	1.96	78.26
ラミネート 実施例 2 b (x = 1)	90.05	-5.94	2.11	76.41
ラミネート 実施例 2 b (x = 7)	90.15	-6.01	2.26	76.62
ラミネート 実施例 2 b (x = 20)	89.87	-6.10	2.20	76.03

10

20

30

【 0 0 9 9 】

(実施例 3)

これらのシミュレートされた構成では、スキン / P B L は光学スタックにおける材料のどちらかの屈折率と異なる屈折率を有した。

【 0 1 0 0 】

以下の 3 つのケースが考えられた :

実施例 3 a : スキン / P B L 指数 > 高指数光学材料の指数

実施例 3 b : 低指数光学材料の指数 < スキン / P B L 指数 < 光学材料の高指数

実施例 3 c : スキン / P B L 指数 < 低指数光学材料の指数

40

【 0 1 0 1 】

シミュレートされたスペクトルを、3つのパケットのそれぞれにおいて約 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B 7 A 1 B 1 A 7 B 1 A 1 B の層配置による 7 1 1 光学スタック構成を用いた各実施例について得た。フィルムを以下のように構成した : 各パケットが 3 2 の単位セルを有するスキン / P B L (パケット 1) P B L (パケット 2) P B L (パケット 3) スキン / P B L 。高指数光学材料は屈折率が 1 . 7 3 (両方の面内方向に沿って) である低融点 P E N であり、低指数光学材料は指数が 1 . 4 9 (全方向に沿って) である P M M A であった。用いたスキン / P B L 指数は、実施例 3 a 、実施例 3 b 、および実施例 3 c ではそれぞれ 1 . 9 1 、 1 . 6 1 、および 1 . 3 2 であった。層厚さ勾配、パケット 2 および 3 の倍率、および非光学層の物理的厚さは実施例 1 と同じであった。

50

【0102】

シミュレートされた垂直入射スペクトルを、以前に述べたフィルム1aのシミュレートされた垂直入射スペクトルとともに、図17に示す。スキン/PBL指数が光学材料のいずれかの指数と異なる場合、整数の単位セルを有する対称の層配置を得ることはできない。図17は、スキン/PBL指数が可視透過スペクトルに大きく影響しうることを示す。PBL/表面指数が光学材料の2つの材料のいずれかよりも大きい場合、可視透過レベルははるかに低く、ノイズが増大した。PBL/表面指数が両方の光学スタック材料の指数よりも低い場合、可視透過レベルは高いが、ノイズははるかに大きくなった。PBL/表面指数が2つの光学材料の指数の間にある場合、可視透過は高く、完全になめらかであった。そのなめらかさは、PBL/表面指数が光学材料の高指数と同等である場合の最良のケースとほぼ同じである。

【0103】

(実施例4)

この実施例では、シミュレーションによって数種類の1/4波長構成を評価した。

【0104】

実施例4aでは、フィルム構成は以下の通りであった：

(スキン/PBL—A)ABAB...AB(スキン/PBL—A)

光学層Aと同じ指数を有するスキン/PBLのこの1/4波長2層単位セルシステムは対称性である。スキン/PBLの光学スタックの外層との合流後、有効な光学スタックは $2n-1$ 層を有し、ここで n は単位セルの数である。しかし、合流は近整数の単位セルの総数を維持するため、可視スペクトルはほとんどノイズを有しないと予想される。

【0105】

実施例4bでは、フィルム構成は以下の通りであった：

(スキン/PBL—C)ABAB...AB(スキン/PBL—C)

【0106】

スキン/PBLの指数は光学材料のどちらかの指数と異なるため、光学スタックはもはや対称性ではなかった。可視スペクトルは、実施例4aのフィルムのスペクトルよりもノイズが多くなると予想される。

【0107】

実施例4cでは、フィルム構成は以下の通りであった：

(スキン/PBL)(xB)ABAB...AB(スキン/PBL)

【0108】

スキン/PBLと光学スタックとの間に余分な層xBを添加すると(有効な光学スタックにおける層の総数 $=2n+1$)、スタックはxBが1/4波長厚さである場合のみ対称性となるが、それは他の光学層A、Bのそれぞれに1/4波長厚さが用いられたためである。しかし、単位セルの総数は、スキン/PBL指数が光学材料の1つの指数と等しい結果として合流が起こる場合のみ整数となる。

【0109】

低融点PEN(指数 $=1.73$)/PMMA(指数 $=1.49$)パケットの60の単位セル構成についてシミュレートされた垂直入射スペクトルを得た。余分な層はPMMAであり、それぞれ厚さ $x=0$ (実施例4a-すなわち、余分な層なし)、1(1/4波長、実施例4c)、12(3波長、実施例4c)、および36(9波長、実施例4c)を有した。スキン/PBLは低融解PENで製造された。実施例4a~cのそれぞれについて1.20の直線性厚さ勾配を用い、スキン/PBLの物理的厚さは5792nmであった、結果を図18に示す。

【0110】

図18は、実施例4c($x=1$)の結果において、実施例4aの結果ときわめて類似していることを示す。両方の構成は対称性の層スタックを有し、違いは前者が後者よりも1つ多い完全な単位セルを有することのみである。余分な層xBの厚さが1/4波長厚さよりも大きい場合、可視スペクトルのノイズは増大した。余分な層の厚さが3波長から9波長

になると、ノイズはわずかに減少するように思われた。

【0111】

図19は、低融点PEN（指数＝1.73）/PMMA（指数＝1.49）の60の単位セルを有し、各フィルムが実施例4bに従って形成された、それぞれ単一の光学パッケージを有する4つのシミュレートされたフィルムについて得られた垂直入射スペクトルを示す。用いたスキン/PBL指数はそれぞれ1.32、1.61、1.73、および1.91であった。上記検討した711構成と同様、透過レベルはPBL/スキン指数が増大すると減少する傾向がある。ノイズに関しては、PBL/スキン指数が2つの光学材料間に拘束されると、ノイズは小さくなる。それを越え、どちらかの方向へ向かうと（高くまたは低く）、ノイズは大きくなる。

10

【0112】

（実施例5）

ノイズhが複数のパッケージによるものではないことを確認するために、実施例1aおよび1bの構成であるが、タイプ711の31の単位セルの1つのパッケージのみを有するフィルムについてシミュレートされたスペクトルを得た。図20により、実施例1b（対称性）によるかかる単一パッケージのフィルムが、実施例1a（対称性）による単一パッケージフィルムよりもはるかに大きなノイズを有することが確認される。

【0113】

（実施例6）

光学スタックにおいてポリマーPET/copMMAを実施例1の低融点PEN/PMMAシステムの代わりに用いたことを除き、実施例1のものと同一のフィルムを形成し、評価した。これらのフィルムを実施例6a（実施例1aの構成に対応）および実施例6b（実施例1bの構成に対応）とする。PETおよびcopMMAの面内指数はそれぞれ1.65および1.49である。計算された垂直入射透過スペクトルを図21に示す。フィルム6a（対称性）に比べてフィルム6b（非対称性）において確認されたノイズの量の多さにより、可視ノイズ削減に対する同じ基準が選択された異なるポリマーに適用されることが確認される。

20

【0114】

（実施例7）

パッケージ1をパッケージ2と3との間に配置したことを除き、上記の実施例1aに記載した対称性711層構造を用いてIR反射多層フィルム構成を設計した。多層フィードバックによる押出し融解加工を用いてフィルムを実際に構成した。PET/copMMAポリマーを光学スタックにおいて使用し、図22のスペクトルをラムダ19スペクトルメータを用いて、その結果得られるフィルムで測定した。この構成物は清浄/なめらか、かつ高い可視透過を有した。

30

【0115】

（別の実施例のマトリックス）

6層7-1-1-7-1-1構成を有する複数の単位セルで製造される光学パッケージについて、6つの可能な出発層順列が、すなわち、光学パッケージの1端で開始する単位セルを計算すると認められる（7A-1B-1A-7B-1A-1B、1B-1A-7B-1A-1B-7A、および1A-7B-1A-1B-7A-1Bが3つのかかる環状順列である）。光学パッケージがそれらの他の端で断片の単位セルを含む場合は、図23の光学パッケージ図に示されているように、光学パッケージの多くの順列が可能である。7-1-1構成の交互のAおよびBの光学層が示されており、1B-7A-1B-1A-7B-1Aとして最上部から最下部まで配置されたNの完全単位セルのコアがコアに存在し、0～6つの光学層（同じ配列に引き続き）を最上部および最下部に追加することができる。単純化のために、PBL/スキン層は図示されていない。追加された最上部の層は、ローマ数字によって識別され、最下部の層はアラビア数字によって識別されている。したがって、図23は図によって49の光学パッケージ配置を示し、それぞれが図の異なる垂直の切片に対応する配置、および2つの部分のローマ数字、アラビア数字の表示によって識別可能な配置

40

50

である。例えば、表示 I V 2 は 4 つの余分な層がコアパケットの最上部に供給され、2 つの余分な層が最下部に供給されている配置である。

【0116】

順列の数はさらに、光学パケットの両側に非光学層が添加され、かかる非光学的層が様々な屈折率で受け取られる場合に増大する。したがって、層配置は、
(スキン / P B L) / 光学パケット / (スキン / P B L) となり、
ここで光学パケットは図 23 に示した 49 の順列のうちの 1 つである。計算的な目的のために、われわれは以下を選択した：

$N = 30$ (すなわち、コア内の完全な 711 単位セルの数)

$n_A = 1.65$

$n_B = 1.50$

$n_{\text{スキン} / \text{P B L}} = \text{変数} : 1.0$ (すなわち、空気、スキンまたは P B L 層なし) ; 1.425 ; 1.5 ; 1.5375 ; 1.575 ; 1.6125 ; 1.725

単位セル光学厚さ = $0.5 * 850 \text{ nm}$ (スタックの全体を通じて均一 - 勾配なし)

【0117】

スキン / P B L 層厚さ = 2348.04 nm (物理的厚さ、光学厚さではない)

すべての屈折率は少なくとも 1 つの共通の面内方向 (x、y、または両方) に沿ったものであり、可視および近赤外 (約 $400 \sim 2000 \text{ nm}$) の全体を通じて一定であると考えられる。光学体を空気に浸るように形成した (指数 = 1)。392 のケース (マトリックスからの 49 の光学パケットおよび 8 種類のスキン / P B L 非光学層の条件) のそれぞれについて垂直入射スペクトルを計算し、評価した。 $n_{\text{スキン} / \text{P B L}} = 1.0$ 、1.425、1.5375、1.575、1.6125、および 1.725 のケースについて、光学層と非光学層の合流が起こらず、したがって有効な光学パケットが最初の光学パケットと同じであることに注意されたい。しかし、 $n_{\text{スキン} / \text{P B L}} = 1.5$ および 1.65 であって、最も外側の光学層の一方、両方が、図 23 に示した 49 の中からの光学層順列に応じてスキン / P B L 層の 1 つと合流し、またはどちらも合流しない場合には、必ずしも同じであるとは限らない。

【0118】

図 24 a は、図 23 の 49 の光学パケットのそれぞれについて、対称特性、および $n_{\text{スキン} / \text{P B L}} = 1.0$ 、1.425、1.5375、1.575、1.6125、および 1.725 である場合、および一般に、光学パケットがパケット内の任意の光学層と異なる屈折率の非光学層によって境界が示されている場合に生じる、有効な光学パケットの単位セルの整数からの偏差を示したマトリックスを示す。例えば、ケース 03 は、3 つの光学層 (ボックスの下部の +3 によって表示) による単位セルの整数から逸脱する対称性の有効な光学パケット (ボックスの上部の「SYM」によって表示) を有する。同様に、ケース I I I 3 の有効な光学パケットは逆対称 (ボックスの上部の「RVS」によって表示) を有し、単位セルの整数を有する (ボックスの下部の「+0」によって表示)。ケース I I 3 の有効な光学パケットは非対称性であり (ボックスの上部における無表示で表示)、単位セルの整数の 1 つの光学層が不足している (ボックスの下部の「-1」で表示)。

【0119】

図 24 b は、図 24 b が対称特性、および $n_{\text{スキン} / \text{P B L}} = 1.5$ であり、一般に光学パケットがパケット内の低指数光学層と実質的に等しい屈折率を有する非光学層によって境界が示される場合に生じる、有効な光学パケットの単位セルの整数からの偏差を示すことを除き、図 24 a とほぼ同じである。図 24 c は同様に、図 24 c が対称特性、および $n_{\text{スキン} / \text{P B L}} = 1.65$ であり、一般に光学パケットがパケット内の高指数光学層と実質的に等しい屈折率を有する非光学層によって境界が示される場合に生じる、有効な光学パケットの単位セルの整数からの偏差を示すことを除き、図 24 a ~ b とほぼ同じである。

【0120】

図 25 a ~ h は、以下の非光学層屈折率を有する光学スタックの 49 の順列のそれぞれに

10

20

30

40

50

ついてコンピュータシミュレーションの結果を示す：

図 2 5 a - n スキン / P B L = 1 . 0 (非スキンまたは P B L 層)

図 2 5 b - n スキン / P B L = 1 . 4 2 5

図 2 5 c - n スキン / P B L = 1 . 5

図 2 5 d - n スキン / P B L = 1 . 5 3 7 5

図 2 5 e - n スキン / P B L = 1 . 5 7 5

図 2 5 f - n スキン / P B L = 1 . 6 1 2 5

図 2 5 g - n スキン / P B L = 1 . 6 5

図 2 5 h - n スキン / P B L = 1 . 7 2 5

図 2 5 a ~ h に示した数字は、400 ナノメートルで始まり、600 ナノメートルで終わるスペクトル範囲、すなわち可視スペクトル範囲の部分の計算された最大透過率から計算された最小透過率までの範囲である。示されている値はパーセンテージであり、例えば、引用されたスペクトル範囲を超える 85% ~ 90% の範囲の透過率は、表の「5」の値を示す。透過率の範囲は、可視領域のスペクトルノイズの量を表すために選択される性能指数であった。したがって、400 ~ 600 nm 範囲を超える透過率の比較的大きな変動を有する実施形態の値は大きくなり、比較的小量の変動（すなわち可視領域に透過スペクトルがなめらか）を有する実施形態では比較的小さな値となる。

【0121】

図 2 5 a ~ h の検査により、有効な光学パケットの始めと終わりの光学層、および基本的な単位セル構造の特定の環状順列は可視領域におけるスペクトルノイズに対して顕著な影響を示しうることが再確認される。パケットに境界を接する非光学層が高低の指数の光学層間にほぼ中間の指数を有する場合に最も低い量の可視ノイズが起こる。その条件下に、整数の単位セルから離れた層の数に関係なく、有効な光学パケット内に逆対称を示す層配置で最も低いノイズが起こる。別の特殊な条件は、非光学層が低指数または高指数の光学層のいずれかと同じ屈折率を有する場合に起こる。そのような場合、最も低い可視ノイズは、有効な光学スタックが対称を示し、整数の単位セルが不足している 1 つの光学層である層配置で起こる。

【0122】

出願人は、本願明細書に適用される数値的なシミュレーションでは、容認されたマトリックス掛け算法を用いて、所定の多層スタックの透過スペクトルを計算したことに特に言及する。容認された数値的な補整法も用いて、異常なサンプリングの影響を回避し、例えば、従来のスペクトロメータで測定されるスペクトルをより正確に示した。図 1 3 ~ 2 1 によって示されたデータについて一貫して 1 つの数値的な補整法を用い、図 2 5 a ~ h によって示されたデータについては第 2 の数値的な補整法を一貫して用いた。

【0123】

上記参照の米国特許、米国特許公報、および P C T 公報のすべては本願明細書で参考として援用される。本発明の多数の実施形態が記載されている。にもかかわらず、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく種々の変更がなされうることが理解されよう。例えば、本願明細書で開示された原理を用いて、例えば虹色が有利であるデコレーションまたは装飾用途において望ましい場合の可視領域の低いよりもむしろ高い量のノイズを有するフィルムを得ることができる。同様に、可視領域におけるスペクトル可変性を可視領域における平均透過レベル、および / または赤外波長にわたる平均反射または透過レベル、および / または他の光学特性と併用する性能指数も用いることができる。さらに、1 つ以上の有効な光学パケットだけではなく、グレイジング材層、P V B 層等などより在来の要素を含みうる模擬または製造光学体でより優れた光学性能指数を得るための比較を行うことができる。かかる追加の要素の包含はかかる比較の結果に影響を及ぼしうる。したがって、他の実施形態は以下の請求の範囲の範囲内である。

【図面の簡単な説明】

【0124】

【図 1】多層 I R 反射フィルムに使用するための例示的な 1 / 4 波長層構成を示す断面図

である。

【図 2】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 1 / 4 波長層構成を示す断面図である。

【図 3】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 1 / 4 波長層構成を示す断面図である。

【図 4】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 1 / 4 波長層構成を示す断面図である。

【図 5】多層 I R 反射フィルムに使用するための例示的な 7 1 1 層構成を示す断面図である。

【図 6】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 7 1 1 層構成を示す断面図である。 10

【図 7】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 7 1 1 層構成を示す断面図である。

【図 8】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 7 1 1 層構成を示す断面図である。

【図 9】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 7 1 1 層構成を示す断面図である。

【図 10】多層 I R 反射フィルムに使用するための別の 7 1 1 層構成を示す断面図である。

。

【図 11 A】1 枚以上のガラスシートに結合され、車両の安全グレイジング材積層板を製造しうる二重前積層構成を示す断面図である。

【図 11 B】1 枚以上のガラスシートに結合され、車両の安全グレイジング材積層板を製造しうる三重前積層構成を示す断面図である。

【図 12】車両用の安全グレイジング材積層板を示す断面図である。 20

【図 13】7 1 1 層構成による多層 I R フィルムの実施形態に対する通常入射時のコンピュータによる透過スペクトルを示す図である。

【図 14】図 13 の多層 I R フィルムの実施形態のうち 1 つのコンピュータによる通常入射透過スペクトルを s - および p - 偏光に対するコンピュータによる 60 ° 透過スペクトルと比較した図である。

【図 15】図 13 の多層 I R フィルムの実施形態のうち 1 つのコンピュータによる通常入射透過スペクトルを、光学パケットの 1 端における 1 つの光学層の添加、および有効な光学パケットの 1 端における 2 つの光学層によってのみ異なる実施形態に対するコンピュータによるスペクトルと比較した図である。

【図 16】7 1 1 層構成による多層 I R フィルム実施形態の透過スペクトルを示す図である。 30

【図 17】7 1 1 層構成による多層 I R フィルム実施形態の透過スペクトルを示す図である。

【図 18】1 / 4 波長層構成による多層 I R フィルム実施形態の透過スペクトルを示す図である。

【図 19】1 / 4 波長層構成による多層 I R フィルム実施形態の透過スペクトルを示す図である。

【図 20】7 1 1 層構成および単一の光学活性パケットによる多層 I R フィルム実施形態の透過スペクトルを示す図である。

【図 21】7 1 1 層構成による多層 I R フィルム実施形態の透過スペクトルを示す図である。 40

【図 22】7 1 1 層構成による多層 I R フィルム実施形態の透過スペクトルを示す図である。

【図 23】7 1 1 層構成を有する光学パケット用の 49 種類の層配置を示す図である。

【図 24 a】(i) スキン / P B L は存在せず、光学パケットが空気または真空中に浸される場合、または (i i) スキン / P B L は存在するが、光学パケットの光学層において用いられる両方の材料の屈折率と異なる屈折率を有する場合の 49 種類の層配置のそれぞれに対する有効な光学パケットの単位セルの対称特性 (もしあれば) および整数からの偏差 (もしあれば) を示すマトリックスである。

【図 24 b】非光学層が光学パケットの低い指数の光学層と同じ屈折率を有する、49 種 50

類の層配置とそれらの両側の非光学層との組合せから生じる有効な光学パケットの単位セルの対称特性（もしあれば）および整数からの偏差（もしあれば）を示すマトリックスである。

【図 2 4 c】非光学層が光学パケットの高い指数の光学層と同じ屈折率を有する、49 種類の層配置とそれらの両側の非光学層との組合せから生じる有効な光学パケットの単位セルの対称特性（もしあれば）および整数からの偏差（もしあれば）を示すマトリックスである。

【図 2 5 a】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、光学パケットの両側の非光学層が空気である場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域におけるノイズを示すマトリックスである。

10

【図 2 5 b】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、高低両方の指数の光学層以下の屈折率（1.425）を有する光学パケットの両側の非光学スキン / P B L 層が提供された場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域のノイズを示すマトリックスである。

【図 2 5 c】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、低い指数の光学層と実質的に等しい屈折率（1.5）を有する光学パケットの両側の非光学スキン / P B L 層が提供された場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域のノイズを示すマトリックスである。

【図 2 5 d】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、低い指数の光学層と実質的に等しい屈折率（1.5375）を有する光学パケットの両側の非光学スキン / P B L 層が提供された場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域のノイズを示すマトリックスである。

20

【図 2 5 e】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、低い指数の光学層と高い指数の光学層との間の屈折率（1.575）を有する光学パケットの両側の非光学スキン / P B L 層が提供された場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域のノイズを示すマトリックスである。

【図 2 5 f】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、低い指数の光学層と高い指数の光学層との間の屈折率（1.6125）を有する光学パケットの両側の非光学スキン / P B L 層が提供された場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域のノイズを示すマトリックスである。

【図 2 5 g】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、高い指数の光学層と実質的に等しい屈折率（1.65）を有する光学パケットの両側の非光学スキン / P B L 層が提供された場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域のノイズを示すマトリックスである。

30

【図 2 5 h】図 2 3 の層配置のそれぞれについて、高低両方の指数の光学層よりも大きい屈折率（1.725）を有する光学パケットの両側の非光学スキン / P B L 層が提供された場合に計算された 400 ~ 600 nm のスペクトル領域のノイズを示すマトリックスである。

【符号の説明】

【0 1 2 5】

1 0 フィルム

1 2 非光学境界層

1 3 境界面

1 4 非光学境界層

1 6 光学パケット

1 6 ' 有効な光学パケット

1 8 単位セル

1 9 層

2 0 単位セル

2 1 光線

2 2 単位セル

2 3 B 層

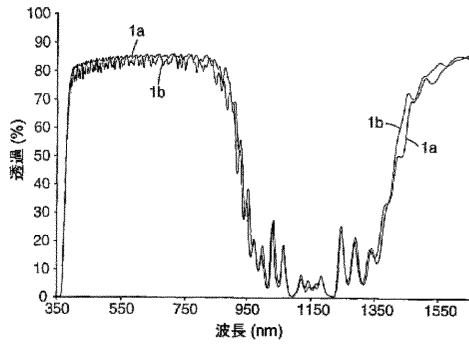
40

50

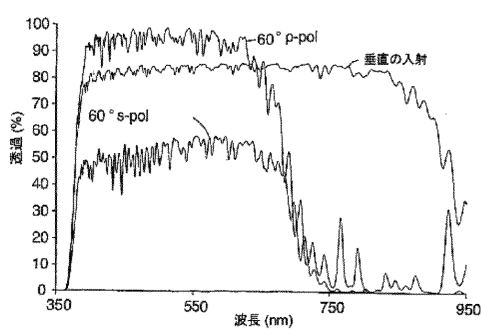
2 4	平面	
5 1	光線	
5 2	境界層	
5 4	境界層	
5 6	バケット	
5 6 '	有効な光学バケット	
5 8	単位セル	
5 9	単位セル	
6 0	単位セル	
6 1	単位セル	10
6 2	光学層	
6 4	境界面	
6 6	A 層	
7 0	平面	
1 0 0	フィルム	
1 0 2	境界層	
1 0 4	境界層	
1 0 6	光学バケット	
1 0 8	単位セル	
1 0 9	単位セル	20
1 1 0	単位セル	
1 1 2	平面	
1 2 0	I R 反射フィルム	
1 2 2	境界層	
1 2 4	境界層	
1 2 6	バケット	
1 2 8	単位セル	
1 2 9	単位セル	
1 3 0	単位セル	
1 3 1	層	30
1 3 2	B 層	
1 3 5	平面	
1 3 6	平面	
2 0 0	フィルム構成	
2 0 2	境界層	
2 0 4	境界層	
2 0 6	多層バケット	
2 0 8	単位セル	
2 1 0	単位セル	
2 1 1	光線	40
2 1 2	層	
2 1 3	境界面	
2 1 4	平面	
2 5 0	フィルム	
2 5 2	境界層	
2 5 4	境界層	
2 5 5	層	
2 5 6	バケット	
2 5 6 '	バケット	
2 5 7	境界面	50

2 5 8	単位セル	
2 6 0	単位セル	
2 7 0	フィルム	
2 7 2	境界層	
2 7 4	境界層	
2 7 6	光学パケット	
2 7 8	単位セル	
2 8 0	単位セル	
2 8 1	層	
3 0 0	フィルム	10
3 0 2	境界層	
3 0 4	境界層	
3 0 6	パケット	
3 0 8	単位セル	
3 1 0	単位セル	
3 1 1	層	
3 1 5	平面	
3 5 0	フィルム	
3 5 2	境界層	
3 5 4	境界層	20
3 5 6	光学パケット	
3 5 8	単位セル	
3 6 0	単位セル	
4 0 0	フィルム	
4 0 2	境界層	
4 0 4	境界層	
4 0 6	光学パケット	
4 0 8	単位セル	
4 1 0	単位セル	
4 1 1	追加の層	30
4 1 2	追加の層	
4 1 5	層	
4 1 7	境界面	
4 2 5	平面	
5 1 0	プリラミネート構造	
5 1 2	I R 反射フィルム	
5 1 8	P V B 層	
5 2 0	P V B 層	
5 2 2	遮光帯層	
5 3 0	ガラスシート	40
5 3 2	ガラスシート	
5 3 4	ラミネート	
5 4 0	プリラミネート構造	

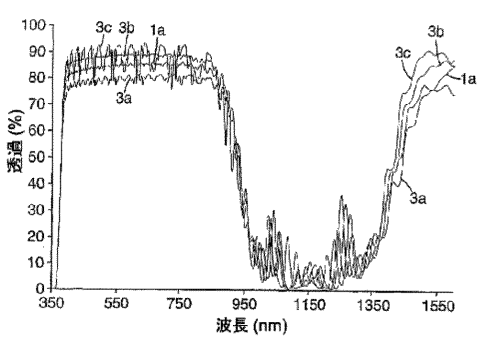
【図 13】



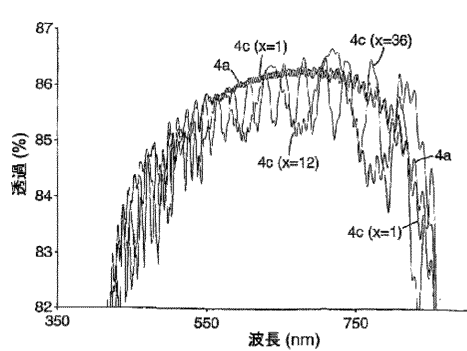
【図 14】



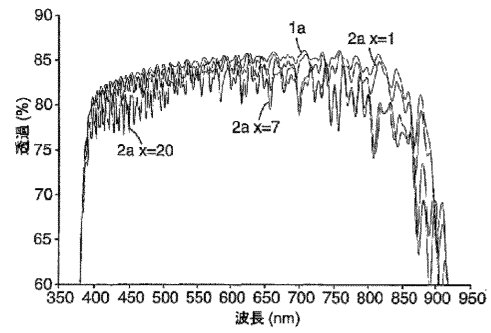
【図 17】



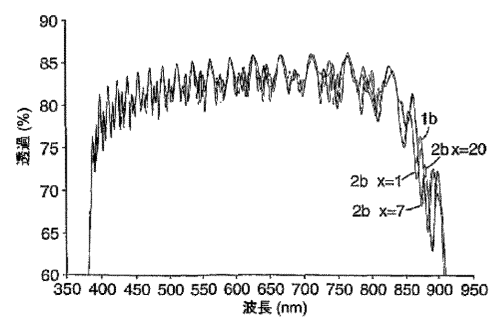
【図 18】



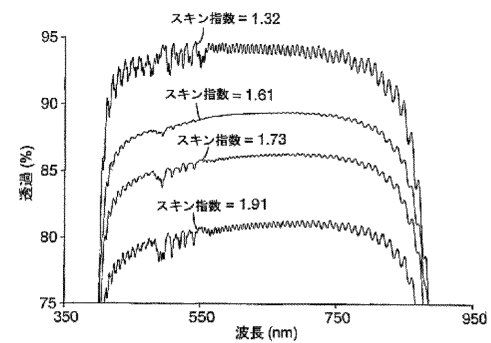
【図 15】



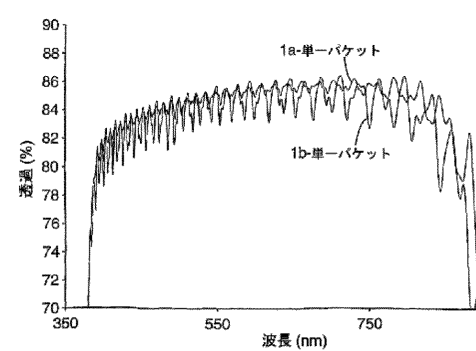
【図 16】



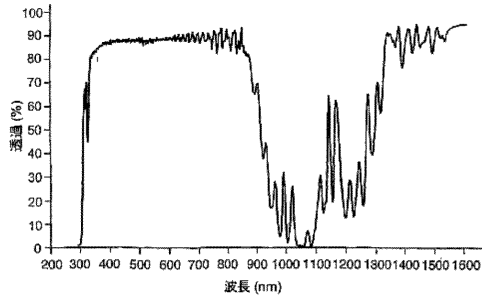
【図 19】



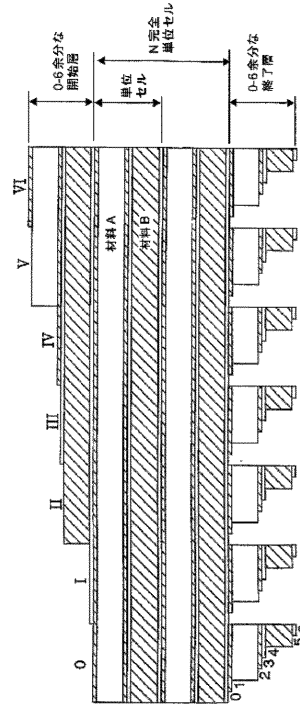
【図 20】



【図 2 2】



【図 2 3】



【図 2 4 a】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	RVS +0	+1	+2	SYM +3	-2	-1	RVS +0
1	+1	RVS +2	+3	-2	SYM -1	+0	+1
2	+2	+3	RVS -2	-1	+0	SYM +1	+2
3	SYM +3	-2	-1	RVS +0	+1	+2	SYM +3
4	-2	SYM -1	+0	+1	RVS +2	+3	-2
5	-1	+0	SYM +1	+2	+3	RVS -2	-1
6	RVS +0	+1	+2	SYM +3	-2	-1	RVS +0

 $n_{PBL/\text{スキン}} \neq n_A \text{ OR } n_B$

【図 2 4 b】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	-1	+1	+1	SYM +3	SYM +3	-1	-1
1	-1	+1	+1	SYM +3	SYM +3	-1	-1
2	SYM +1	+3	+3	-1	-1	SYM +1	SYM +1
3	SYM +1	+3	+3	-1	-1	SYM +1	SYM +1
4	+3	SYM -1	SYM -1	+1	+1	+3	+3
5	+3	SYM -1	SYM -1	+1	+1	+3	+3
6	-1	+1	+1	SYM +3	SYM +3	-1	-1

 $n_A > n_{PBL/\text{スキン}} = n_B$

【図 2 4 c】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	-1	-1	SYM +1	SYM +1	+3	+3	-1
1	+1	+1	+3	+3	SYM -1	SYM -1	+1
2	+1	+1	+3	+3	SYM -1	SYM -1	+1
3	SYM +3	SYM +3	-1	-1	+1	+1	SYM +3
4	SYM +3	SYM +3	-1	-1	+1	+1	SYM +3
5	-1	-1	SYM +1	SYM +1	+3	+3	-1
6	-1	-1	SYM +1	SYM +1	+3	+3	-1

 $n_A = n_{PBL/\text{スキン}} > n_B$

【図 2 5 a】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	6.51	5.86	5.72	6.30	6.80	6.43	6.05
1	6.98	6.26	6.13	6.80	7.21	6.97	6.49
2	6.67	6.07	5.91	6.43	6.97	6.82	6.16
3	6.26	5.66	5.51	6.05	6.49	6.16	5.84
4	5.66	5.37	5.26	5.45	6.77	5.62	5.24
5	5.51	5.26	5.15	5.31	5.71	5.48	5.10
6	6.05	5.45	5.31	5.85	6.28	5.96	5.67

 $n_{\text{スキン}}/PBL=1.0$

【図 2 5 b】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	7.16	6.25	7.35	9.03	9.25	8.09	6.96
1	8.25	6.95	7.42	9.25	9.46	8.89	7.90
2	8.60	7.18	6.67	8.09	8.89	9.71	9.02
3	8.62	6.82	6.14	6.96	7.90	9.02	8.76
4	6.82	5.45	4.90	6.16	6.91	7.54	7.11
5	6.14	4.90	5.49	7.04	7.46	6.79	6.08
6	6.96	6.16	7.04	8.67	8.92	7.82	6.79

 $n_{\text{スキン}}/PBL=1.425$

【図 2 5 c】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	4.48	3.67	5.59	7.04	6.78	5.39	4.29
1	5.66	4.34	5.22	6.78	7.18	6.32	5.48
2	7.40	5.69	4.17	5.39	6.32	7.21	7.25
3	7.39	5.68	3.54	4.29	5.48	7.25	7.54
4	5.68	4.31	2.17	3.55	4.11	5.53	5.90
5	3.54	2.17	4.42	5.94	5.83	3.99	3.45
6	4.29	3.55	5.94	7.28	7.11	5.55	4.20

 $n_{\text{スキン}}/PBL=1.5$

【図 25 d】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	3.02	2.68	5.75	7.13	6.28	4.07	2.78
1	4.25	2.70	4.75	6.28	6.26	4.87	3.96
2	6.37	4.72	2.61	4.07	4.87	6.00	6.07
3	7.08	5.54	2.59	2.78	3.96	6.07	6.45
4	5.54	4.39	1.86	2.52	2.62	4.46	5.29
5	2.59	1.86	4.28	5.48	4.82	2.56	2.46
6	2.78	2.52	5.48	7.02	6.50	4.09	2.73

°スキン/PBL=1.5375

【図 25 e】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	1.48	3.23	5.68	6.60	5.70	2.87	1.46
1	3.07	1.37	4.24	5.70	5.32	3.32	2.93
2	6.05	4.54	1.28	2.87	3.32	5.16	5.97
3	6.95	5.55	2.97	1.46	2.93	5.97	6.80
4	5.55	5.26	3.74	2.97	1.28	4.37	5.92
5	2.97	3.74	5.53	5.81	4.29	1.18	2.99
6	1.46	2.97	5.81	6.82	5.50	2.81	1.26

°スキン/PBL=1.575

【図 25 f】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	3.18	4.56	6.76	7.24	5.72	2.80	3.03
1	2.86	3.07	4.94	5.72	4.83	1.88	2.86
2	5.85	5.23	2.90	2.80	1.88	4.93	6.08
3	7.39	7.06	4.45	3.03	2.86	8.08	7.70
4	7.06	7.20	5.24	4.43	2.87	5.23	6.84
5	4.45	5.24	6.34	6.80	5.01	2.75	4.34
6	3.03	4.43	6.80	7.45	6.03	2.73	2.90

°スキン/PBL=1.6125

【図 25 g】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	5.07	6.36	8.41	8.31	6.49	4.10	4.75
1	4.16	4.88	6.53	6.49	4.80	2.50	4.06
2	6.08	6.04	4.67	4.10	2.50	4.81	6.54
3	8.02	7.77	6.19	4.75	4.06	6.54	8.30
4	7.77	8.29	7.11	6.22	4.89	6.03	8.10
5	6.19	7.11	8.13	7.77	5.82	4.57	6.18
6	4.75	6.22	7.77	8.16	6.33	3.94	4.70

°スキン/PBL=1.65

【図 25 h】

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	8.78	10.29	10.84	10.70	8.68	7.44	8.51
1	7.61	8.49	9.00	8.68	6.70	6.12	7.40
2	8.87	9.53	8.31	7.44	6.12	6.57	8.75
3	10.85	11.25	9.81	8.51	7.40	8.75	10.84
4	11.25	12.19	10.93	9.72	8.35	8.95	11.07
5	9.81	10.93	11.85	11.07	9.25	8.29	9.90
6	8.51	9.72	11.07	10.80	8.73	7.24	8.39

nスキン/PBL=1.725

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



PCT

[US/US]; 2531 Schaller Drive East, Maplewood, MN 55119 (US). **SIEVERS, Jerry A.** [US/US]; 2552 Lockwood Drive, Mendota Heights, MN 55120 (US). **RUFF, Andrew T.** [US/US]; 686 Wesley Court, Mendota Heights, MN 55118 (US).

55119 (US). **SIEVERS, Jerry A.** [OS/OS]; 2352 Rockwood Drive, Mendota Heights, MN 55120 (US). **RUFF, Andrew T.** [US/US]; 686 Wesley Court, Mendota Heights, MN 55118 (US).

Andrew L. [US/US], 656 Wesley Court, Mendota Heights,
MN 55118 (US).

Agents: JENSEN, Stephen C. et al.; Office of Intellectual

Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

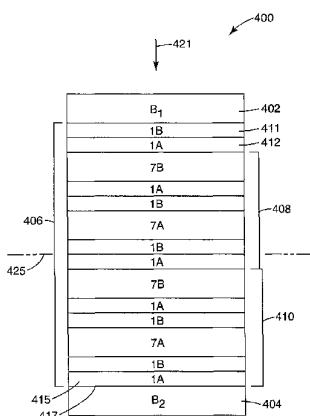
Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH,

DN, CO, CR, CO, CZ (utility model), DE (utility model), DK (utility model), DM, DE, EC, IE (utility model), ES, FI (utility model), GB, GI, GL, GH, GM, HR, HU, ID, II, 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, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FI, FL, FI, RO, RO, SD, SE, SG, SI, SK (utility model),
SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

[Continued on next page]



(57) Abstract: A film includes a multilayer stack composed of unit cells having alternating optical layers of first and second diverse polymers A/B. The unit cells consist of a first half of (A)B and a second half of (B)A, or six layers (A)B(A)B(A)B. The layers form a periodic optical packet and disband between non-optical layers, the beginning and ending optical layers of which are selected to control an optical figure of merit such as spectral noise in the visible region. The arrangement of layers beginning at one end of the effective optical packet defines a specific cyclic permutation of the unit cell layer order, which provides a better figure of merit than an effective optical packet of similar design but having a different cyclic permutation.

WO 02/061469 A2

WO 02/061469 A2



(84) **Designated States (regional):** ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, 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, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

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 02/061469

PCT/US02/01103

Multilayer Infrared Reflecting Film With High and Smooth Transmission in Visible Wavelength Region and Laminate Articles Made Therefrom

TECHNICAL FIELD

5 This invention relates to dielectric multilayer reflecting films (including coatings applied to substrates) and laminate articles made therefrom.

BACKGROUND

10 A conventional automotive safety glazing is formed from a laminate made of two rigid layers, typically glass, and an anti-lacerative mechanical energy absorbing interlayer of plasticized polyvinyl butyral (PVB). The glazing is prepared by placing the PVB layer between glass sheets, eliminating air from the engaging surfaces, and then subjecting the assembly to elevated temperature and pressure in an autoclave to fusion bond the PVB and glass into an optically clear structure. The glazing may then be used in the windows, including those in the front (windshield), the rear, and the side glass of a motor vehicle.

15 The laminate may also include at least one functional layer engineered to enhance the performance of the vehicle window. One important functional layer reduces entry of infrared radiation into the vehicle cabin. When used in a windshield, the composite laminate structure should transmit at least about 70% of the light in the wavelength region sensitive to the human eye, typically from about 400 to about 700 nanometers (nm), and reject solar radiation outside the visible portion of the spectrum. When used in other glazing structures, such as side or rear windows, there are typically no limits on the level of visible transmission.

20 The functional layer in the laminate may be a birefringent, non-metallic film made from alternating layers of dielectric materials, preferably polymers with differing indices of refraction. These birefringent films may be engineered to reflect or absorb a desired amount of light in a spectral region of interest (such as the infrared region) while transmitting sufficient visible light in the visible region of the spectrum to be substantially transparent.

25 The reflectance characteristics of the multilayer film are determined in part by the indices of refraction for the layered structure. In particular, reflectivity depends upon the relationship between the indices of refraction of each material in the x, y, and z directions

WO 02/061469

PCT/US02/01103

(n_x, n_y, n_z). The film is preferably constructed using at least one uniaxially birefringent material, in which two indices (typically along the x and y axes, or n_x and n_y) are approximately equal, and different from the third index (typically along the z axis, or n_z). The x and y axes are defined as the in-plane axes, in that they lie in the plane within the multilayer film, and the respective indices n_x and n_y are referred to as the in-plane indices. If n_{1z} is selected to match $n_{2x} = n_{2y} = n_{2z}$ and the multilayer film is biaxially oriented, there is no Brewster's angle for p-polarized light and each interface exhibits constant reflectivity for p-polarized light for all angles of incidence.

A second factor that influences the reflectance characteristics of the multilayer film is the thickness of the layers in the film stack. The individual layers are arranged in groups of two or more that repeat throughout the stack, referred to as optical repeat units or unit cells, each of which has a total optical thickness that is 1/2 of the wavelength of light to be reflected. All thicknesses discussed herein are measured after any orientation or other processing, unless otherwise noted. The term optical thickness refers to the physical thickness multiplied by the refractive index, which may be a function of polarization (for birefringent materials) and wavelength (for dispersive materials).

The infrared (IR) reflecting films described in U.S. Patent Nos. 5,882,774 (Jonza et al.) and 6,049,419 (Wheatley et al.) control the amount of solar energy that pass through them, preferably without significantly decreasing the intensity or changing the color of light sensed by the human eye at any angle. The materials in the layers, the thicknesses of the layers, and the indices of refraction of the layers are selected to reflect infrared radiation within the wavelength range of about 700 nm to about 2000 nm, while transmitting visible light. The film has an average reflectivity of at least 50% over a band at least 100 nm wide in the infrared region of the spectrum.

In one design, the IR reflecting film may include a multilayer stack of unit cells composed of alternating layers of first (A) and second (B) polymers, usually with similar optical thicknesses, referred to herein as an AB construction.

In an alternative design, the IR reflecting film described in U.S. Patent No. 5,360,659 (Arends et al.) may also have multilayer stack of unit cells composed of alternating layers of first (A) and second (B) polymers. In this construction the unit cells have six layers with relative optical thicknesses of about .778A.111B.111A.778B.111A.111B. This construction, referred to herein as the 711

WO 02/061469

PCT/US02/01103

construction, suppresses unwanted second, third, and fourth order reflections in the visible wavelength region of between about 400 to about 700 nm, while reflecting light in the infrared wavelength region of between about 700 to about 2000 nm. Reflections higher than fourth order will generally be in the ultraviolet, not visible, region of the spectrum or will be of such a low intensity as to be unobjectionable.

Reference is also made to U.S. Application Serial No. 09/590,924 (Liu et al.), priority document to PCT Publication WO 01/96104, which discusses multilayer optical films useful in laminating to substrates having a compound curvature, such as motor vehicle windshields.

To reflect over a wide band, the unit cells in either of the film designs described above preferably have varying optical thicknesses, referred to herein as a layer thickness gradient, which are selected to achieve the desired bandwidth of reflection. The layer thickness gradient may vary widely depending on the intended application for the film. For example, the layer thickness gradient may be linear, in which the optical thickness of the unit cells (and each of their component layers) increases at a constant rate across the thickness of the film. In this construction, each unit cell is a certain amount thicker than the thickness of the previous unit cell in the multilayer stack. The layer thickness may decrease, then increase, then decrease again from one major surface of the film to the other, or may have an alternate layer thickness distribution designed to increase the sharpness of one or both bandedges, as described in U.S. Patent No. 6,157,490 (Wheatley et al.).

The multilayer IR reflecting film designs described above have very high visible light transmission, and are useful as IR mirrors or IR polarizers in automotive glazing laminates. When used in a windshield laminate construction, these IR mirrors and polarizers have low reflection in the visible region (referred to as veiling glare in the automotive arts), which enhances performance. However, the IR mirrors and polarizers may also generate unwanted colors (iridescence) in certain laminate constructions, which may be unacceptable in demanding automotive and architectural applications.

SUMMARY

The unwanted colors created by the multilayer polymeric IR reflecting film designs described above result from noise (i.e., unwanted variation or modulation) in the visible

WO 02/061469

PCT/US02/01103

portion of the transmission spectrum, as well as the reflection spectrum, of the film. The present application teaches multilayer constructions for polymeric IR reflecting films that can reduce or substantially eliminate noise in the visible region (about 400 to about 700 nm) of the film's transmission spectrum, while maintaining an average reflectivity of at least 50% over a band at least 100 nm wide in the infrared region of the spectrum. This reduction in noise reduces unwanted coloration in the film, and improves the appearance of laminate constructions in which the film is used, such as automotive or architectural windows (such as for office buildings, residences, greenhouses, etc.). The laminate constructions can include articles in which the film is sandwiched between two glazing materials, including glass and plastics, such as polycarbonate and PMMA, and also articles in which the film is simply applied to one such substrate.

The present application teaches optical bodies that have at least a first effective optical packet of contiguous optical layers bounded by non-optical layers, the optical layers composed of alternating diverse materials A, B. The optical layers of an optical body when counted from one end of the first effective optical packet form a plurality of unit cells each having six optical layers arranged in relative optical thicknesses in a first cyclic permutation of 7A1B1A7B1A1B that provides a better optical figure of merit than does a second optical body identical to the first-mentioned optical body except for having a second effective optical packet substituted for the first effective optical packet, the second effective optical packet having optical layers arranged in a second cyclic permutation of 7A1B1A7B1A1B different from the first cyclic permutation.

The present application teaches articles comprising at least a first effective optical packet having unit cells that consist essentially of a sequence of six optical layers. A first optical layer disposed at a first end of the first effective optical packet is selected from among the sequence of six optical layers in order to enhance an optical figure of merit, such as an amount of spectral noise in the visible region. A second optical layer disposed at a second end of the first effective optical packet is also selected from among the sequence of six optical layers to enhance the optical figure of merit. The six optical layers can be of the 7-1-1-7-1-1 type, which includes cyclic permutations thereof.

The present application teaches methods of controlling noise in a spectral region of interest in an optical body that includes a multilayer optical film. The multilayer optical film has at least a first effective optical packet of optical layers arranged in unit cells, such

WO 02/061469

PCT/US02/01103

unit cells being composed of more than two such optical layers. The methods include the step of selecting a first optical layer disposed at a first end of the first effective optical packet from among the more than two optical layers in the unit cells so as to enhance an optical figure of merit.

5 The details of one or more embodiments are set forth in the accompanying drawings and the description below. Other features, objects, and advantages will be apparent from the description and drawings, and from the claims.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

10 FIG. 1 is a cross sectional view of an illustrative quarter wave layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

FIG. 2 is a cross sectional view of another quarter wave layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

FIG. 3 is a cross sectional view of another quarter wave layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

15 FIG. 4 is a cross sectional view of another quarter wave layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

FIG. 5 is a cross sectional view of an illustrative 711 layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

20 FIG. 6 is a cross sectional view of another 711 layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

FIG. 7 is a cross sectional view of another 711 layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

FIG. 8 is a cross sectional view of another 711 layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

25 FIG. 9 is a cross sectional view of another 711 layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

FIG. 10 is a cross sectional view of another 711 layer construction for use in a multilayer IR reflecting film.

30 FIG. 11A is a cross sectional view of a doublet pre-laminate structure that may be bonded to one or more glass sheets to make a vehicular safety glazing laminate; and

WO 02/061469

PCT/US02/01103

FIG. 11B is a cross-sectional view of a triplet pre-laminate structure that may be bonded to one or more glass sheets to make a vehicular safety glazing laminate.

FIG. 12 is a cross-sectional view of a safety glazing laminate for a vehicle.

5 FIG. 13 shows computed transmission spectra at normal incidence for multilayer IR film embodiments with a 711 layer construction.

FIG. 14 compares the computed normal incidence transmission spectra with computed 60° transmission spectra for s- and p-polarization, for one of the multilayer IR film embodiments of FIG. 13.

10 FIG. 15 compares the computed normal incidence transmission spectrum of one of the multilayer IR film embodiments of FIG. 13 with computed spectra for embodiments that differ only by the addition of one optical layer at one end of the optical packet, and by two optical layers at one end of the effective optical packet.

FIG. 16 is a transmission spectrum of a multilayer IR film embodiment with a 711 layer construction.

15 FIG. 17 is a transmission spectrum of a multilayer IR film embodiment with a 711 layer construction.

FIG. 18 is a transmission spectrum of a multilayer IR film embodiment with a quarter wave layer construction.

20 FIG. 19 is a transmission spectrum of a multilayer IR film embodiment with a quarter wave layer construction.

FIG. 20 is a transmission spectrum of a multilayer IR film embodiment with a 711 layer construction and a single optically active packet.

FIG. 21 is a transmission spectrum of a multilayer IR film embodiment with a 711 layer construction.

25 FIG. 22 is a transmission spectrum of a multilayer IR film embodiment with a 711 layer construction.

FIG. 23 is a representation of forty-nine different layer configurations for an optical packet having a 711 layer construction.

30 FIG. 24a is a matrix showing symmetry properties (if any) and deviations (if any) from an integer number of unit cells of effective optical packets for each of the forty-nine layer configurations for cases where: (i) no skin/PBL layers are present and the optical packet is immersed in air or vacuum; or (ii) skin/PBL layers are present but have a

WO 02/061469

PCT/US02/01103

refractive index different from the refractive index of both materials used in the optical layers of the optical packet.

FIG. 24b is a matrix showing symmetry properties (if any) and deviations (if any) from an integer number of unit cells of effective optical packets resulting from the combination of the forty-nine layer configurations and non-optical layers on both sides thereof, where the non-optical layers have the same refractive index as the low index optical layer of the optical packet.

FIG. 24c is a matrix showing symmetry properties (if any) and deviations (if any) from an integer number of unit cells of effective optical packets resulting from the combination of the forty-nine layer configurations and non-optical layers on both sides thereof, where the non-optical layers have the same refractive index as the high index optical layer of the optical packet.

FIG. 25a is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where the non-optical layers on both sides of the optical packet are air, for each of the layer configurations of FIG. 23.

FIG. 25b is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where non-optical skin/PBL layers on both sides of the optical packet are provided having a refractive index (1.425) below both the high and low index optical layers, for each of the layer configurations in FIG. 23.

FIG. 25c is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where non-optical skin/PBL layers on both sides of the optical packet are provided having a refractive index (1.5) substantially equal to that of the low index optical layers, for each of the layer configurations in FIG. 23.

FIG. 25d is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where non-optical skin/PBL layers on both sides of the optical packet are provided having a refractive index (1.5375) between that of the low and high index optical layers, for each of the layer configurations in FIG. 23.

FIG. 25e is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where non-optical skin/PBL layers on both sides of the optical packet are provided having a refractive index (1.575) between that of the low and high index optical layers, for each of the layer configurations in FIG. 23.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

FIG. 25f is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where non-optical skin/PBL layers on both sides of the optical packet are provided having a refractive index (1.6125) between that of the low and high index optical layers, for each of the layer configurations in FIG. 23.

5 FIG. 25g is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where non-optical skin/PBL layers on both sides of the optical packet are provided having a refractive index (1.65) substantially equal to that of the high index optical layers, for each of the layer configurations in FIG. 23.

10 FIG. 25h is a matrix showing noise in the spectral region from 400 to 600 nm calculated for the case where non-optical skin/PBL layers on both sides of the optical packet are provided having a refractive index (1.725) greater than both the high and low index optical layers, for each of the layer configurations in FIG. 23.

Like reference symbols in the various drawings indicate like elements. Figures that depict unit cells of a film show only a few unit cells for ease of description.

15 DETAILED DESCRIPTION

Disclosed herein are multilayer dielectric optical films composed of an optical stack made of unit cells, the unit cells each comprising at least a layer of a first material (A) and a layer of a second material (B), the materials preferably being polymers. The polymer A has a first in-plane index of refraction and the polymer B has a second in-plane index of refraction that is different from the first index of refraction. This film is highly reflective for both s and p polarized light for a wide range of incident directions. The film has an average reflectivity of at least 50%, preferably at least 70%, over at least a 100 nm wide band in a wavelength region of interest. The wavelength region of interest may vary widely depending on the intended application.

25 The optical stack includes one or more optical packets, where an "optical packet" refers to a contiguous arrangement of unit cells of like design, which arrangement of unit cells may or may not have a layer thickness gradient as described below. In some cases, optically thick protective boundary layers can be used at one or both boundaries of the optical packets.

30 In one embodiment, the wavelength region of interest is the infrared region, and the film is engineered to reflect incident radiation in the infrared region. The arrangement of unit cells and the optical thicknesses of the layers in the unit cells are selected to reflect

WO 02/061469

PCT/US02/01103

infrared radiation within the wavelength range of about 700 nm to about 2000 nm, while transmitting visible light. The film has an average reflectivity of at least 50%, preferably at least 70%, over a band at least 100 nm wide in the infrared portion of the spectrum, within the range of about 700 nm to about 2000 nm. The IR reflecting film includes polymer
5 layers and optically thick protective boundary layers arranged to reduce or substantially eliminate the noise, referred to in the art as high frequency or side band ripple, in the visible region (about 400 to about 700 nm) of the film's transmission spectrum. This noise reduction, which reduces unwanted coloration in the film, is achieved while maintaining high average reflectivity in the infrared region of the spectrum.

10 In one multilayer construction, referred to above as an AB construction, each unit cell has only two individual polymer layers, and the layers are preferably of substantially equal optical thickness. Preferably, the unit cells have optical thicknesses ranging from 350 to 600 nm (1/2 the wavelength of the light desired to be reflected), more preferably from 425 to 600 nm, to reflect light in the near infrared, and the individual layers form a
15 quarter wave packet. Thus, the individual layers making up the unit cells have optical thicknesses ranging from about 175 to 300 nm (1/4 the wavelength of the light desired to be reflected), preferably from about 212 to 300 nm, to reflect light in the near infrared portion of the spectrum.

In another multilayer construction, each unit cell in the optical packet(s) includes at
20 least a first, second, and third diverse, substantially transparent material A, B, and C, as described in U.S. Pat. 5,103,337 (Schrenk et al.) and PCT Publication No. WO99/36810. The materials are selected such that the refractive indices have the relationship $n_A > n_B > n_C$, and such that n_B is the square root of the product of n_A and n_C . Each unit cell has four optical layers arranged as ABCB, where the relative optical thicknesses of the layers are
25 1/3, 1/6, 1/3, 1/6 respectively, alternatively expressed herein as 2A1B2C1B. This construction suppresses second, third, and fourth order reflections.

In still another multilayer construction, the unit cells in the optical packet(s) each have six layers with relative layer thicknesses of about 7A1B1A7B1A1B. This
30 construction, referred to herein as the 711 construction, suppresses the unwanted second, third, and fourth order reflections in the visible wavelength region from about 400 to about 700 nm, while reflecting light in the infrared wavelength region from about 700 to about 2000 nm, preferably from about 850 to about 2000 nm. Reflections higher than fourth

WO 02/061469

PCT/US02/01103

order will generally be in the ultraviolet, not visible, region of the spectrum or will be of such a low intensity as to be unobjectionable.

In yet another construction, a hybrid design combines a first portion of unit cells of one design (such as the 711 construction) with a second portion of unit cells of another design (such as the AB construction). The layer thicknesses of both the first and second portions can be adjusted to place the reflecting band within the infrared spectrum so as to minimize any perceived color change with angle.

To reflect over a wide band, the layers in any of the film designs described above are preferably arranged to have a gradient optical thickness, referred to herein as a layer thickness gradient, selected to achieve the desired bandwidth of reflection. The layer thickness gradient may vary widely to provide a film with specific optical performance for a particular application. For example, the layer thickness gradient may be linear, wherein the thickness of the layers (and the corresponding unit cells) increases at a constant rate across the thickness of the film. Alternatively, each unit cell is a certain percentage thicker than the thickness of the previous unit cell. The unit cell thickness may decrease, then increase, then decrease again from one major surface of the film to the other, or may have an alternate layer thickness distribution designed to increase the sharpness of one or both bandedges, as described in U.S. Patent No. 6,157,490 (Wheatley et al.).

In addition to the first and second optical layers, the multilayer reflective films described herein preferably include one or more non-optical layers. Non-optical layer is used herein to refer to an optically thick layer. An optically thick layer refers to a layer whose optical thickness is at least about ten wavelengths of light in the spectral region of interest. For example, one or more skin layers may be applied on the exterior surfaces of the film construction, or one or more interior non-optical layers, such as protective boundary layers, may be inserted between packets of layers that form the unit cells. Non-optical layers give the multilayer film structure or protect it from harm or damage during or after processing. Typically, one or more of the non-optical layers are placed so that at least a portion of the light to be transmitted, polarized, or reflected by the individual layers making up the unit cells also travels through the non-optical layers (i.e., these layers are placed in the path of light which travels through or is reflected by the first and second optical layers). The non-optical layers may be of any appropriate material and can be the same as one of the materials used in the optical stack. For purposes of setting limits or

WO 02/061469

PCT/US02/01103

bounds on an optical packet or effective optical packet, an optically thick or even semi-infinite layer of air or vacuum can also be considered a non-optical layer.

The present application teaches that two multilayer optical films having nominally the same type of unit cell structure (i.e., the same number of optical layers and relative optical thicknesses thereof), nominally the same number of unit cells, and nominally the same thickness gradient, if any, of the unit cells through the thickness of the stack can have significantly different optical performance, for example significantly different amounts of spectral noise in the visible region for films designed to reflect in the infrared region. The difference between the films that permits one to achieve the more desirable level of optical performance (e.g., lower visible noise) can be: (a) a different cyclic permutation of the optical layers within the unit cells such that different optical layers are present at one or both boundaries of the effective optical packet; (b) the addition of a small number of optical layers at one or both boundaries of the effective optical packet; and/or (c) a different refractive index for non-optical layers which bound the effective optical packet. These differences often translate into differences in the symmetry properties of the effective optical packets under comparison, which have been found to be significant under certain conditions.

An exemplary IR reflecting film with a noise reducing AB layer construction is shown in FIG. 1. The film 10 includes a first non-optical boundary layer 12 of polymer A and a second non-optical boundary layer 14 of polymer A bounding an optical packet 16. For simplicity, the film is shown to have only three unit cells, but in practice would have many more unit cells. The optical packet 16 is a contiguous arrangement of alternating optical layers, bounded by non-optical layers, that define an integer number (3) of unit cells 18, 20, and 22, each having one layer of polymer A and one layer of polymer B of substantially equal quarter wave optical thickness. Since the boundary layer 12 is made of the same polymer as the first layer 19 in the unit cell 18, from the perspective of a light ray 21 entering the film the interface 13 between the boundary layer 12 and the optical layer 19 effectively disappears. This effective merging of the boundary layer and the first layer 19 forms a construction that differs from an integer number (3) of unit cells by one optical layer, which condition is referred to herein as a "near integer" number of unit cells. The merging of the boundary layer 12 and the layer 19 results in an "effective optical packet" 16' consisting essentially of $2n-1$ optical layers, where n is the number of unit cells in the

WO 02/061469

PCT/US02/01103

effective packet if one additional optical layer were added. The effective optical packet 16' in Fig.1 includes B layer 23, as well as the layers in unit cells 20, 22, for a total of $2(3) - 1 = 5$ layers. Of course, one could alternatively entirely omit layer 19 from the film altogether. In that case the original optical packet 16 and the effective optical packet are identical, each consisting essentially of $2n-1$ optical layers. The same can be said for the embodiments discussed below including those depicted in FIG. 2 (where layer 62 can be omitted), FIG. 5 (where layer 212 can be omitted), FIG. 6 (where layer 255 can be omitted), and FIG. 10 (where the outer 1B layer and/or the outer 1A layer can be omitted depending on the properties of the B_1 and B_2 boundary layers).

The merging of the boundary layer 12 with the optical layer 19 also maintains symmetry in the effective optical packet with respect to the polymer material (A or B) and optical thickness arrangement of the optical layers on either side of a plane 24. The plane 24 bisects one of the B layers in the optical packet, as shown. The material and thickness arrangements of the optical layers exhibit mirror symmetry with respect to the plane 24.

Note that the layers shown in FIG. 1, and in subsequent figures depicting sectional views of multilayer films, the layer thicknesses are not necessarily drawn to scale. For example, the non-optical boundary layers 12, 14 of film 10 will have a much greater optical thickness when drawn to scale than the optical thicknesses of the individual layers in optical packet 16.

If the layers in the effective optical packet are not the same thickness, but have a layer thickness gradient in a direction normal to the plane 24, the optical packet is still said to maintain a pseudo-symmetry on either side of the plane 24. Pseudo-symmetry as used herein means that there is a mirror symmetry in the arrangement of polymer materials of the optical layers, and *but for* the layer thickness gradient there would also be mirror symmetry in the optical thickness arrangement of the optical layers.

FIG. 2 shows another IR reflecting film with a noise reducing AB layer construction. The film 50 includes a first boundary layer 52 of polymer B and a second boundary layer 54 of polymer B bounding an optically active multilayer packet 56. The optical packet 56 is an optical stack and has an integer number (4) of unit cells 58, 59, 60, 61, each with a layer of polymer A and a layer of polymer B of substantially equal quarter wave optical thickness. Since the boundary layer 54 is made of the same polymer as the last layer 62 in the unit cell 61, from the perspective of a light ray 51 entering the film the

WO 02/061469

PCT/US02/01103

interface 64 between the boundary layer 54 and the layer 62 effectively disappears. This effective merging of the boundary layer and the last layer 62 forms a construction that has a near integer number of unit cells. The merging of the boundary layer 54 and the layer 62 results in an effective optical packet 56' consisting essentially of $2(4) - 1 = 7$ layers. The effective optical packet 56' in FIG. 2 consists essentially of A layer 66 and the layers in unit cells 58, 59, and 60.

The merging of the boundary layer 54 with the optical layer 62 also maintains symmetry in the optical packet with respect to polymer material and thickness arrangement on either side of a plane 70 within the packet, which bisects one of the B layers.

FIG. 3 shows another IR reflecting film 100 including a first boundary layer 102 of polymer C and a second boundary layer 104 of polymer C bounding an optical packet 106. The optical packet 106 has an integer number (3) of unit cells 108, 109, 110, each having one layer of polymer A and one layer of polymer B of substantially equal quarter wave optical thickness. Since the boundary layers 102, 104 are made of a different polymer than the polymers in the optical packet 106 (where each polymer has a unique refractive index), there is no effective merging of the boundary layers into the layers of the packet 106, and the optical packet 106 and its corresponding effective optical packet are identical. While the optical packet 106 consists essentially of an integer number of unit cells (3), there is no symmetry of layer arrangement about a plane within the packet 106. However, the optical packet 106 does exhibit reverse symmetry of layer arrangement and layer thickness about a plane 112 in the optical packet 106, and for this reason the optical packet will have reduced noise in the visible region of the spectrum compared to other layer arrangements. Reverse symmetry about a given plane means that the refractive index changes in opposite ways on opposed sides of the given plane as a function of optical distance from such plane along an axis perpendicular to such plane (or along an oblique axis if obliquely incident light is under evaluation). This is in distinction to regular (mirror) symmetry, where the refractive index changes in the same way on opposed sides of the given plane as a function of optical distance from such plane. If outer layer A or B is omitted, then the effective optical packet exhibits symmetry (mirror symmetry).

FIG. 4 shows another IR reflecting film 120 including a first boundary layer 122 of polymer A and a second boundary layer 124 of polymer A bounding an optically active

WO 02/061469

PCT/US02/01103

multilayer packet 126. The packet 126 includes an integer number (3) of unit cells 128, 129, 130, each having one optical A layer and one optical B layer of substantially equal quarter wave thickness, and the packet further includes one extra layer X. Therefore, the optical packet 126 does not exhibit an integer number of unit cells. However, if extra layer X is selected to have a quarter wave thickness and is made of polymer A (or a different material with the same refractive index as polymer A), the layer X merges with the first layer 131 of the unit cell 128 and the skin layer 122, and the near integer number of unit cells is maintained. In this construction, the optical packet, which includes the B layer 132 and the layers in unit cells 129 and 130, will have 5 layers. The optical packet then has symmetry about a plane 135. If the layer X is not made of polymer A or a like material, then no merger occurs with the boundary layer 122. In this construction, the optical packet does not have an integer number of unit cells, and the number of layers is equal to $2(3) + 1 = 7$. The effective optical packet is also not symmetric about a plane within the packet. However, if the layer X is made of polymer B and has a quarter wave thickness, the effective optical packet will have both a near-integer number of unit cells and mirror symmetry about a plane 136 in the packet.

An IR reflecting film with a noise reducing 711 layer construction is shown in FIG. 5. The film 200 includes a first boundary layer 202 of polymer A and a second boundary layer 204 of polymer A bounding an optically active multilayer packet 206. The packet 206 has an integer number (2) of unit cells 208 and 210, each with alternating layers of polymers AB arranged with layer thickness ratios of approximately 7A1B1A7B1A1B. Since the boundary layer 202 is made of the same polymer as the first layer 212 in the unit cell 208, from the perspective of a light ray 211 entering the film the interface 213 between the boundary layer 202 and the layer 212 effectively disappears. This effective merging of the boundary layer and the first layer 212 maintains a near integer number of unit cells (2) in the film construction 200. In addition, the merging of the boundary layer 202 and the layer 212 results in an effective optical packet with $6n-1$ layers, where n is the number of unit cells in the packet if one additional optical layer were added. The effective optical packet in FIG. 5 includes the remainder of layers in the unit cell 208, as well as all layers in the unit cell 210, for a total of $6(2) - 1 = 11$ layers.

The merging of the boundary layer 202 with the layer 212 also maintains symmetry in the effective optical packet with respect to material and optical thickness, on

WO 02/061469

PCT/US02/01103

either side of a plane 214 in the optical packet. The layer arrangement on a first side of the plane 214 will be the same as the layer arrangement on a second side of the plane 214. If the layers in the effective optical packet are not the same thickness, but have a layer thickness gradient in a direction normal to the plane 214, the effective optical packet is said to have pseudo-symmetry with respect to either side of the plane 214. Pseudo-symmetry means that there is a mirror symmetry in the arrangement of polymer materials of the optical layers, and *but for* the layer thickness gradient there would also be mirror symmetry in the optical thickness arrangement of the optical layers. Reverse pseudo-symmetry has an analogous meaning but where reverse symmetry is substituted for regular symmetry.

Another IR reflecting film with a 711 layer construction is shown in FIG. 6. The film 250 includes a first boundary layer 252 of polymer A and a second boundary layer 254 of polymer A bounding an optically active multilayer packet 256. The packet 256 has an integer number (2) of unit cells 258 and 260, each with alternating layers of polymers AB arranged with layer thickness ratios of approximately 7B1A1B7A1B1A. Since the boundary layer 254 is made of the same polymer as the last layer 255 in the unit cell 260, from the perspective of a light ray 261 entering the film the interface 257 between the boundary layer 254 and the layer 255 effectively disappears. This effective merging of the boundary layer 254 and the layer 255 maintains a near integer number of unit cells (2) in the film construction 250. Since there is no symmetry of layer thickness in the effective optical packet, this construction would be expected to have more noise in the visible region of the spectrum than the construction of FIG. 5.

Referring to FIG. 7, a film 270 is shown that includes boundary layers 272, 274 of polymer A bounding an optical packet 276. The packet 276 includes two unit cells 278 and 280, each with alternating layers of polymers AB arranged with layer thickness ratios of approximately 7B1A1B7A1B1A, as well as an additional optical layer 281 of polymer B with a thickness X, labeled "XB". Since the boundary layer 272 is made of a different polymer than the layer 281, there is no merger between the boundary layers and the outer layers of the optical packet 276. The optical packet includes the layers in the unit cell 278, 280, as well as layer 281, for a total of $[6(2) + 1] = 13$ layers. Regardless of the value of X, the thickness of the layer XB cannot create in the effective optical packet 276 symmetry with respect to polymer layer arrangement and with respect to layer thickness.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

Since symmetry or reverse symmetry of layer arrangement in the effective optical packet is not present, this construction would be expected to have more noise in the visible region of the spectrum than the construction of FIG. 5.

Referring to FIG. 8, a film 300 is shown that includes boundary layers 302, 304 of polymer A bounding an optical packet 306. The packet 306 includes two unit cells 308 and 310, each with alternating layers of polymers AB arranged with layer thickness ratios of approximately 7B1A1B7A1B1A, as well as an additional optical layer 311 of polymer B with a thickness X, labeled "XB". Since the boundary layer 304 is made of a different polymer than the layer 311, there is no merger between the boundary layers and the layers of the optical packet 306. The effective optical packet includes the layers in the unit cell 308, 310, as well as layer 311, for a total of $6(2) + 1 = 13$ layers. If $X = 7$, the thickness of the layer 311 creates in the effective optical packet 306 symmetry with respect to a plane 315. Since there is a near integer number of unit cells, and symmetry of layer thickness and layer arrangement in the effective optical packet is present, this construction would be expected to have less noise in that region than the construction of FIG. 7.

Referring to FIG. 9, a film 350 is shown that includes boundary layers 352, 354 of polymer C bounding an optical packet 356. The packet 356 includes two unit cells 358 and 360, each with alternating layers of polymers AB arranged with layer thickness ratios of approximately 7B1A1B7A1B1A. Since the boundary layers 352, 354 are made of a different polymer than the layers in the packet 356, there is no merger between the boundary layers and the outer layers of the optical packet. The effective optical packet 356 consists essentially of the layers in the unit cells 358, 360, for a total of 12 layers. When the polymer C in the boundary layers is different from the polymers A and B that form the layers in the optical packet 356, with an integer number of unit cells, there can be no symmetry with respect to layer arrangement about a plane within the packet. Of course, the refractive index of the polymer C may be higher, lower, or in between the refractive indices A and B. To reduce noise in the visible portion of the spectrum, the refractive index C of the boundary layers is preferably between, and more preferably about midway between, the refractive indices of the layers A, B in the multilayer stack 356.

Referring to FIG. 10, a film 400 is shown that includes boundary layers 402, 404, made of polymer B₁ and B₂, respectively, bounding an optical packet 406. The packet 406

WO 02/061469

PCT/US02/01103

includes two unit cells 408 and 410, each with alternating layers of polymers AB arranged with layer thickness ratios of approximately 7B1A1B7A1B1A, as well as two additional layers 411, 412 of layers 1B and 1A, respectively. If the boundary layers 402 and 404 are made of the same polymer as the last layer 415 in the unit cell 410, $B_1 = B_2 = A$, and from the perspective of a light ray 421 entering the film the interface 417 between the boundary layer 404 and the layer 415 effectively disappears. With this effective merging of the boundary layer 404 and the layer 415, there is no symmetry in the effective optical packet with respect to polymer layer arrangement. However, if $B_1 = A$ and $B_2 = B$, or if $B_1 = B_2 = C$, no merger occurs, and the additional layers 411, 412 create reverse symmetry about a plane 425 in the effective optical stack. Since reverse symmetry is present, this layer construction would have less noise in the visible region of the spectrum than other random layer arrangements.

To summarize, to reduce noise in the visible region of the spectrum, it is often desirable to select layer arrangements in which:

- (1) each effective optical packet within the optical stack has symmetry or reverse symmetry with respect to a plane in the packet;
- (2) each effective optical packet within the optical stack has an integer or near integer number of unit cells;
- (3) if a layer thickness gradient is present in an optical packet, the layer arrangement of the effective optical packet has pseudo-symmetry or reverse pseudo-symmetry with respect to a plane in the packet.

Another factor that determines the reflectance characteristics of the film of the invention is the selection of materials for the layers in the stack. Many different materials may be used, and the exact choice of materials for a given application depends on the desired match and mismatch obtainable in the refractive indices between the various optical layers along a particular axis, as well on as the desired physical properties in the resulting product. The films of the invention include an optically active multilayer stack made from only two materials, referred to herein as the first polymer and the second polymer.

At least one of the two polymers in the stack, referred to herein as the first polymer, preferably has a stress optical coefficient with a large absolute value. Such a preferred first polymer is capable of developing a large birefringence when stretched.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

Depending on the application, the birefringence may be developed between two orthogonal directions in the plane of the film, between one or more in-plane directions and the direction perpendicular to the film plane, or a combination of these. The first polymer should maintain birefringence after stretching, so that the desired optical properties are imparted to the finished film.

To make a reflective, or mirror, film, refractive index criteria apply equally to any direction in the film plane, so it is typical for the indices for any given layer in orthogonal in-plane directions to be equal or nearly so. It is advantageous, however, for the film-plane indices of the first polymer to differ as greatly as possible from the film-plane indices of the second polymer so that each optical layer interface is as highly reflective as possible. For this reason, if the first polymer has an index of refraction higher than that of the second polymer before orientation, it is advantageous that the in-plane indices of refraction increase in the direction of stretch, and the z index decreases to match that of the second polymer. Likewise, if the first polymer has an index of refraction lower than that of the second polymer before orientation, it is advantageous that the in-plane indices of refraction decrease in the direction of stretch, and the z index increases to match that of the second polymer. The second polymer preferably develops little or no birefringence when stretched, or develops birefringence of the opposite sense (positive - negative or negative - positive), such that its film-plane refractive indices differ as much as possible from those of the first polymer in the finished film. These criteria may be combined appropriately with those listed above for polarizing films if a mirror film is meant to have some degree of polarizing properties as well.

For most applications, it is advantageous for neither the first polymer nor the second polymer to have any absorbance bands within the bandwidth of interest for the film in question. Thus, all incident light within the bandwidth is either reflected or transmitted. However, for some applications, it may be useful for one or both of the first and second polymers to absorb specific wavelengths, either totally or in part.

The first and second optical layers and the optional non-optical layers of the solar rejection film of the present invention are typically composed of polymers such as, for example, polyesters. The term "polymer" will be understood to include homopolymers and copolymers, as well as polymers or copolymers that may be formed in a miscible blend, for example, by coextrusion or by reaction, including, for example,

WO 02/061469

PCT/US02/01103

transesterification. In general, the use of comonomers should not substantially impair the stress optical coefficient or retention of birefringence after stretching. In practice, these restrictions impose an upper limit on the comonomer content, the exact value of which will vary with the choice of comonomer(s) employed. Some compromise in optical properties may be accepted, however, if comonomer incorporation results in improvement of other properties. The terms "polymer", "copolymer", and "copolyester" include both random and block copolymers

Polyesters for use in the multilayer reflective mirrors and polarizers of the present invention generally include carboxylate and glycol subunits and are generated by reactions of carboxylate monomer molecules with glycol monomer molecules. Each carboxylate monomer molecule has two or more carboxylic acid or ester functional groups and each glycol monomer molecule has two or more hydroxy functional groups. The carboxylate monomer molecules may all be the same or there may be two or more different types of molecules. The same applies to the glycol monomer molecules. Also included within the term "polyester" are polycarbonates derived from the reaction of glycol monomer molecules with esters of carbonic acid.

Suitable carboxylate monomer molecules for use in forming the carboxylate subunits of the polyester layers include, for example, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid and isomers thereof; terephthalic acid; isophthalic acid; phthalic acid; azelaic acid; adipic acid; sebacic acid; norbornene dicarboxylic acid; bi-cyclooctane dicarboxylic acid; 1,6-cyclohexane dicarboxylic acid and isomers thereof; t-butyl isophthalic acid, trimellitic acid, sodium sulfonated isophthalic acid; 2,2'-biphenyl dicarboxylic acid and isomers thereof; and lower alkyl esters of these acids, such as methyl or ethyl esters. The term "lower alkyl" refers, in this context, to C1-C10 straight-chained or branched alkyl groups.

Suitable glycol monomer molecules for use in forming glycol subunits of the polyester layers include ethylene glycol; propylene glycol; 1,4-butanediol and isomers thereof; 1,6-hexanediol; neopentyl glycol; polyethylene glycol; diethylene glycol; tricyclodecanediol; 1,4-cyclohexanedimethanol and isomers thereof; norbornanediol; bicyclo-octanediol; trimethylol propane; pentaerythritol; 1,4-benzenedimethanol and isomers thereof; bisphenol A; 1,8-dihydroxy biphenyl and isomers thereof; and 1,3-bis (2-hydroxyethoxy)benzene.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

A polyester useful in the solar rejection films of the present invention is polyethylene naphthalate (PEN), which can be made, for example, by reaction of naphthalene dicarboxylic acid with ethylene glycol. Polyethylene 2,6-naphthalate (PEN) is frequently chosen as a first polymer. PEN has a large positive stress optical coefficient, retains birefringence effectively after stretching, and has little or no absorbance within the visible range. PEN also has a large index of refraction in the isotropic state. Its refractive index for polarized incident light of 550 nm wavelength increases when the plane of polarization is parallel to the stretch direction from about 1.64 to as high as about 1.9. Increasing molecular orientation increases the birefringence of PEN. The molecular orientation may be increased by stretching the material to greater stretch ratios and holding other stretching conditions fixed. Other semicrystalline naphthalene dicarboxylic polyesters suitable as first polymers include, for example, polybutylene 2,6-naphthalate (PBN), polyethylene terephthalate (PET), and copolymers thereof. Non-polyester polymers are also useful in creating polarizer films. For example, polyether imides can be used with polyesters, such as PEN and coPEN, to generate a multilayer reflective mirror. Other polyester/non-polyester combinations, such as polyethylene terephthalate and polyethylene (e.g., those available under the trade designation Engage 8200 from Dow Chemical Corp., Midland, MI), can be used. Suitable first polymers are described, for example, in U.S. Application Serial Nos. 09/229724 (counterpart to WO 99/36248 (Neavin et al.)), 09/232332 (counterpart to WO 99/36262 (Hebrink et al.)), 09/444756 (counterpart to WO 01/38907 (Condo et al.)), and U.S. Patent No. 6,268,961 (Nevitt et al.).

A preferred first polymer is a coPEN derived with carboxylate subunits derived from 90 mol% dimethyl naphthalene dicarboxylate and 10 mol% dimethyl terephthalate and glycol subunits derived from 100 mol% ethylene glycol subunits and an intrinsic viscosity (IV) of 0.48 dL/g. The index of refraction is approximately 1.63. The polymer is herein referred to as low melt PEN (90/10). Another preferred first polymer is a PET having an inherent viscosity of 0.74 dL/g, available from Eastman Chemical Company (Kingsport, TN). Another preferred first polymer is a PET having an inherent viscosity of 0.84 dL/g, available from E.I. duPont de Nemours & Co., Inc.

The other required polymer, referred to herein as the second polymer, should be chosen so that in the finished film, the refractive index, in at least one direction, differs

WO 02/061469

PCT/US02/01103

significantly from the index of refraction of the first polymer in the same direction.

Because polymeric materials are typically dispersive, that is, the refractive indices vary with wavelength, these conditions should be considered in terms of a particular spectral bandwidth of interest, such as some or all of the visible or near infrared spectral regions, although in practice the refractive index variation is relatively minor and an average over the band of interest can be used. It will be understood from the foregoing discussion that the choice of a second polymer is dependent not only on the intended application of the multilayer optical film in question, but also on the choice made for the first polymer, as well as processing conditions.

The second optical layers can be made from a variety of second polymers having glass transition temperature compatible with that of the first polymer. Examples of suitable polymers include vinyl polymers and copolymers made from monomers such as vinyl naphthalenes, styrene, maleic anhydride, acrylates, and methacrylates. Examples of such polymers include polyacrylates, polymethacrylates, such as poly (methyl methacrylate) (PMMA), and isotactic or syndiotactic polystyrene. Other polymers include condensation polymers such as polysulfones, polyamides, polyurethanes, polyamic acids, and polyimides. In addition, the second optical layers can be formed from polymers and copolymers such as polyesters and polycarbonates.

Preferred second polymers are homopolymers of polymethylmethacrylate (PMMA), such as those available from Ineos Acrylics, Inc., Wilmington, DE, under the trade designations CP71 and CP80, or polyethyl methacrylate (PEMA), which has a lower glass transition temperature than PMMA. Additional preferred second polymers include copolymers of PMMA (coPMMA), such as a coPMMA made from 75 wt% methylmethacrylate (MMA) monomers and 25 wt% ethyl acrylate (EA) monomers, (available from Ineos Acrylics, Inc., under the trade designation Perspex CP63), a coPMMA formed with MMA comonomer units and *n*-butyl methacrylate (nBMA) comonomer units, or a blend of PMMA and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) such as that available from Solvay Polymers, Inc., Houston, TX under the trade designation Solef 1008. Yet other preferred second polymers include polyolefin copolymers such as poly (ethylene-co-octene) (PE-PO) available from Dow-Dupont Elastomers under the trade designation Engage 8200, poly (propylene-co-ethylene) (PPPE) available from Fina Oil and Chemical Co., Dallas, TX, under the trade designation Z9470, and a copolymer of

WO 02/061469

PCT/US02/01103

atactic polypropylene (aPP) and isotactic polypropylene (iPP) available from Huntsman Chemical Corp., Salt Lake City, UT, under the trade designation Rexflex W111. Second optical layers can also be made from a functionalized polyolefin, such as linear low density polyethylene-g-maleic anhydride (LLDPE-g-MA) such as that available from E.I. duPont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, DE, under the trade designation Bynel 4105.

Particularly preferred combinations of first/second polymers for optical layers in IR reflective mirrors include PEN/PMMA, PET/PMMA or PET/coPMMA, PEN/Ecdel, PET/Ecdel, PEN/sPS, PET/sPS, PEN/coPET, PEN/PETG, and PEN/THV. Ecdel is a trade designation for a copolyester ether elastomer available from Eastman Chemical Company (Kingsport, TN). THV is a trade designation for a fluoropolymer commercially available from Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M), St. Paul, MN. PMMA refers to polymethyl methacrylate, coPET refers to a copolymer or blend based upon terephthalic acid (as described above), and PETG refers to a copolymer of PET employing a second glycol (usually cyclohexanedimethanol). sPS refers to syndiotactic polystyrene.

For mirror films, a match of the refractive indices of the first polymer and second polymer in the direction normal to the film plane is preferred, because it provides each optical interface with constant reflectance with respect to the angle of incident light (that is, there is no Brewster's angle). For example, at a specific wavelength, the in-plane refractive indices might be 1.76 for biaxially oriented PEN, while the film plane-normal refractive index might fall to 1.49. When PMMA is used as the second polymer in the multilayer construction, its refractive index at the same wavelength, in all three directions, might be 1.495. Another example is the PET/Ecdel system, in which the analogous indices might be 1.66 and 1.51 for PET, while the isotropic index of Ecdel might be 1.52. The match of refractive indices n_z of adjacent pairs of optical layers in the z-direction (normal to the film plane) can be advantageous whether the multilayer film is a mirror film or a polarizing film. Further, refractive index relationships that are less stringent than a perfect z-index match ($\Delta n_z = 0$) are often useful, such as: $|\Delta n_z| < 0.05$; $|\Delta n_z| < 0.5 * \text{MAX}(|\Delta n_x|, |\Delta n_y|)$; $|\Delta n_z| < 0.25 * \text{MAX}(|\Delta n_x|, |\Delta n_y|)$, and $|\Delta n_z| < 0.1 * \text{MAX}(|\Delta n_x|, |\Delta n_y|)$. Reference is made to U.S. Patent 5,882,774 (Jonza et al.).

Materials selected for the non-optical boundary layers should impart or improve film properties such as, for example, tear resistance, puncture resistance, toughness, weatherability, and solvent resistance. Typically, one or more of the non-optical layers are

WO 02/061469

PCT/US02/01103

placed so that at least a portion of the light to be transmitted, polarized, or reflected by the first and second optical layers also travels through these layers (i.e., these layers are placed in the path of light which travels through or is reflected by the first and second optical layers). Properties of the non-optical layers such as crystallinity and shrinkage characteristics need to be considered along with the properties of the optical layers to give the film of the present invention that does not crack or wrinkle when laminated to severely curved substrates.

The non-optical layers may be of any appropriate material and can be the same as one of the materials used in the optical stack. For example, factors to be considered in selecting a material for a non-optical layer include percent elongation to break, Young's modulus, tear strength, adhesion to interior layers, percent transmittance and absorbance in an electromagnetic bandwidth of interest, optical clarity or haze, refractive indices as a function of frequency, texture and roughness, melt thermal stability, molecular weight distribution, melt rheology and coextrudability, miscibility and rate of inter-diffusion between materials in the tough and optical layers, viscoelastic response, relaxation and crystallization behavior under draw conditions, thermal stability at use temperatures, weatherability, ability to adhere to coatings and permeability to various gases and solvents. Of course, as previously stated, it is important that the material chosen not have optical properties deleterious to those of the optical stack. The non-optical layers may be formed from a variety of polymers, such as polyesters, including any of the polymers used in the first and second optical layers. In some embodiments, the material selected for the non-optical layers is similar to or the same as the material selected for the first or second optical layers. The use of coPEN, coPET, or other copolymer material for skin layers reduces the splittiness (i.e., the breaking apart of a film due to strain-induced crystallinity and alignment of a majority of the polymer molecules in the direction of orientation) of the multilayer optical film. The coPEN of the non-optical layers typically orients very little when stretched under the conditions used to orient the first optical layers, and so there is little strain-induced crystallinity.

Preferably, the polymers of the first optical layers, the second optical layers, and the optional non-optical layers are chosen to have similar rheological properties (e.g., melt viscosities) so that they can be co-extruded without flow disturbances. Typically, the second optical layers, skin layers, and optional other non-optical layers have a glass

WO 02/061469

PCT/US02/01103

transition temperature, T_g , that is either below or no greater than about 40°C above the glass transition temperature of the first optical layers. Preferably, the glass transition temperature of the second optical layers, skin layers, and optional non-optical layers is below the glass transition temperature of the first optical layers. When length orientation (LO) rollers are used to orient the multilayer optical film, it may not be possible to use desired low T_g skin materials, because the low T_g material will stick to the rollers. If LO rollers are not used, then this limitation is not an issue. For some applications, preferred skin layer materials include PMMA and polycarbonate because of their durability and their ability to protect the optical stack from UV radiation.

As mentioned above, any skin layers and any other non-optical layers have optical thicknesses of at least about ten wavelengths of light in the spectral region of interest. The thickness of such non-optical layers is generally at least four times, typically at least 10 times, and can be 100 times or more, the thickness of at least one of the individual first and second optical layers. The thickness of the non-optical layers can be selected to make a multilayer reflective film having a particular overall thickness.

A skin layer may be coextruded on one or both major surfaces of the multilayer stack during its manufacture to protect the multilayer stack from the high shear along the feedblock and die walls, and often an outer layer with the desired chemical or physical properties can be obtained by mixing an additive, such as, for example, a UV stabilizer, into the polymer melt that makes up the skin layer, and coextruding the skin layer with altered properties onto one or both sides of the multilayer optical stack during manufacture. Alternatively, additional layers may be coextruded on the outside of the skin layers during manufacture of the multilayer film; they may be coated onto the multilayer film in a separate coating operation; or they may be laminated to the multilayer film as a separate film, foil, or rigid or semi-rigid reinforcing substrate.

Various functional layers or coatings can be added to the films of the present invention to alter or improve their physical or chemical properties, particularly along the surface of the film or device. Such layers or coatings may include, for example, low friction coatings or slip particles to make the film easier to handle during the manufacturing process; particles to add diffusion properties to the multilayer optical film or to prevent wet-out or Newton's rings when the multilayer optical film is placed next to another film or surface; adhesives such as pressure sensitive adhesives and hot melt

WO 02/061469

PCT/US02/01103

adhesives, adhesion promoters, primers and low adhesion backside materials for use when the film is to be used in adhesive roll form. The functional layers or coatings may also include shatter resistant, anti-intrusion, or puncture-tear resistant films and coatings, for example, the functional layers described in commonly assigned U.S. Patent Application

Serial No. 09/591,584 (Dietz), entitled GLAZING ELEMENT AND LAMINATE FOR USE IN THE SAME, priority document for PCT Publication WO 01/96115 (Dietz). Additional functional layers or coatings may include vibration-damping film layers such as those described in WO 98/26927 (Landin et al.) and U.S. Patent No. 5,773,102 (Rehfeld), barrier layers to provide protection or to alter the transmissive properties of the film or device towards liquids, such as water or organic solvents, or gases, such as oxygen, water vapor or carbon dioxide; and/or substrates and support layers designed to improve the mechanical integrity or strength of the film or device. These functional components may be incorporated into one or more skin layers, or they may be applied as a separate film or coating.

For some applications, it may be desirable to alter the appearance and/or performance of the multilayer optical film by coloring the film, such as by laminating a dyed film to the multilayer optical film, applying a pigmented coating to the surface of the film, or including a dye or pigment in one or more of the materials used to make the film, such as in the skin layer. The dye or pigment typically absorbs in one or more selected regions of the spectrum, including portions of the infrared, ultraviolet, and/or visible spectrum. The dye or pigment can be used to compliment the properties of the film, particularly where the film transmits some frequencies while reflecting others. A particularly useful pigmented layer that can be combined with the multilayer optical film of the present invention is described in copending U.S. Application Serial No. 09/633,911 (McGurran et al.), which has a counterpart PCT Publication WO 01/58989 (McGurran et al.). This film may be laminated, extrusion coated or coextruded as a skin layer on the multilayer film. The pigment loading level may be varied between about 0.01 and about 1.0% by weight to vary visible light transmission from about 10 to about 90%. In practice, the pigment loading level is selected such that when the pigmented film layer is combined with the multilayer optical film, the percent visible transmission is reduced to about 80-85% of the multilayer optical film's normal value, T_{vis} , to the legal limit of about 70-75%

WO 02/061469

PCT/US02/01103

measured at an angle normal to a laminate construction. This improves the overall shading coefficient of the multilayer film construction.

The use of a UV absorptive material in a cover layer is also desirable because it may be used to protect the inner layers that may be unstable when exposed to UV radiation. The multilayer optical films can also be treated with, for example, inks, dyes, or pigments to alter their appearance or to customize the film for specific applications. Thus, for example, the films can be treated with inks or other printed indicia such as those used to display product identification, advertisements, warnings, decoration, or other information. Various techniques can be used to print on the film, such as, for example, screen printing, letterpress printing, offset printing, flexographic printing, stipple printing, laser printing, and so forth, and various types of ink can be used, including one and two component inks, oxidatively drying and UV-drying inks, dissolved inks, dispersed inks, and 100% ink systems.

For some applications, it may be desirable to have one or more anti-reflective layers or coatings that serve to increase transmission and to reduce reflective glare. Suitable layers or coatings can include, for example, conventional vacuum coated dielectric metal oxide or metal/metal oxide optical films, silica or zirconia sol gel coatings, and coated or coextruded anti-reflective layers such as those derived from low index fluoropolymers. When the solar rejection film of the present invention is laminated between sheets of a mechanical energy absorbing material such as PVB, the index of refraction of the skin layer can be selected to minimize reflection at the interface caused by the large difference in refractive indices between the PVB and multilayer optical stack materials. For example, the skin layer can be selected so that its index of refraction is the same as that of PVB, intermediate that of PVB and that of the high index first optical material, or intermediate that of PVB and the composite index of refraction of the optical stack. In some embodiments, protective boundary layers (PBLs) are used between the skin and optical stack, or between the optical stacks in the multiplied system. In these embodiments, the PBL material can be selected to minimize the reflection at the additional interfaces between the skin and PBL and between the PBL and optical stack. For example, the PBL can be selected so that its index of refraction is the same as the skin, intermediate between the skin and the composite index of the optical stack, or equal to that

WO 02/061469

PCT/US02/01103

of the composite optical stack. Preferred skin and PBL layers to minimize the difference in refractive index between the PVB and the optical stack include CoPEN and CoPET.

Additional functional layers or coatings that may be added to the multilayer optical film include, for example, metal layers and other conductive layers. The metal layers may be made of, for example, gold, silver, aluminum, and/or nickel, as well as dispersions of these and other metals. In a vehicular windshield construction, the metal layers may be used for antennae, de-fogging and de-misting, defrosting or electromagnetic shielding. Other layers include antistatic coatings or films; flame retardants; UV stabilizers; abrasion resistant or hardcoat materials; optical coatings; anti-fogging materials, magnetic or magneto-optic coatings or films; liquid crystal panels, electrochromic or electroluminescent panels, photographic emulsions; prismatic films, and holographic films or images. Additional functional layers or coatings are described, for example, in WO 97/01440 (Gilbert et al.), WO 99/36262 (Hebrink et al.), and WO 99/36248 (Neavin et al.). These functional components may be incorporated into one or more skin layers, or they may be applied as a separate film or coating. Or, the multilayer film itself may be modified by embossing, holographic images, corona, e-beam or plasma treatments.

The IR reflecting multilayer optical films of the invention can be made according to the teachings of U.S. Patent Application Publication No. 20010022982 (Neavin et al.) and U.S. Serial No. 09/590,924 (Liu et al.).

The multilayer IR mirror film described above may be laminated to a wide variety of planar and non-planar substrates. Typical substrate materials include glazing materials such as glass, which may be insulated, tempered, laminated, annealed, or heat strengthened, and plastics, such as polycarbonates and polymethylmethacrylate (PMMA). The term non-planar substrate means a substrate with a continuous or compound curvature. A compound curvature means that the substrate curves in two different, non-linear directions from a single point.

Referring to FIG. 11A, a doublet pre-laminate structure 510 is shown that may be bonded to one or more planar or non-planar glazing sheets to make a vehicular safety glazing laminate. The pre-laminate 510 includes a functional layer 512 made of the low noise multilayer IR reflecting film of the invention. The functional layer 512 may be bonded on at least one side to at least one layer 518 of a mechanical energy absorbing layer, preferably plasticized PVB, to form the doublet laminate 510. The functional layer

WO 02/061469

PCT/US02/01103

512 may be bonded as shown in FIG. 11B to a second layer 520 of PVB to form a triplet pre-laminate construction as included in the optical body 540. One or the other or both of the PVB layers 518, 520 may include additional performance enhancing layers, such as, for example, a shade band layer 522 on the PVB layer 520.

Referring to Fig. 12, once the pre-laminate structure 510 (FIG. 11A) or 540 (FIG. 11B) is formed, it may be matched with at least one, preferably two, planar or non-planar sheets of glazing material such as glass 530, 532 to form a safety glazing laminate 534.

To bond the PVB and IR film layers or the pre-laminate 510 or 540 to the glazing sheets 530, 532, the layers of PVB and IR film or the pre-laminate and the glazing sheets are assembled by placing them atop one another to form a unitary laminate structure 534. The layers of the laminate 534 are then bonded together and air is removed from the construction. During this step it is preferable to heat the laminate construction in an oven to a temperature below the T_g of the dominant polymer in the IR reflecting film 512. This allows the PVB layers 518, 520 to build some adhesion with the film 512 or the glass 530, 532 while the film 512 shrinks to conform to the shape of the laminate.

The laminate 534 may be bonded and de-aired by several different methods. One method uses a vacuum de-airing process in which a flexible band is placed around the edge of the laminate and connected to a vacuum system while the laminate is heated to generate a temporary bonding between the glass and PVB. Another method also uses a vacuum de-airing process where the laminate is put into a bag that is connected to a vacuum system. Yet another method uses a pressure roller device, referred to herein as a nip roller, which applies pressure to the laminate to de-air and to promote bonding between the layers.

The laminate 534 may be bonded and de-aired in one nip roller or preferably passes through a series of nip rollers as the temperature of the laminate is gradually increased. As the temperature of the laminate 534 increases, the film 512 and the PVB layers 518, 520 begin to conform to the shape of the glass sheets 530, 532. The film 512 also shrinks and/or stretches locally to conform to the shape of the construction.

The laminate 534 is then heated in an autoclave to a maximum temperature of about 280°F to about 300°F, depending on the viscosity characteristics of the PVB, to cause the PVB layers 518, 520 and the functional layer 512 to conform to the contours of the glass sheets 530, 532 and form an optical structure. The maximum pressure, typically

WO 02/061469

PCT/US02/01103

greater than about 165 psi, should also be applied at this time. This allows the PVB to flow and spread to fill up voids, make a uniform sandwich construction, and bond the components of the laminates together firmly, while dissolving air in the PVB in a minimal time frame.

5 Preferably, the laminate 534 with IR film in the construction is cooled in a slow, controlled fashion, especially around the T_g of the dominant polymer in the film. This reduces wrinkling due to the recovery of the thermal expansion of the IR film and relaxes any stresses in the laminate construction. If the temperature is reduced too quickly during this cycle, the lateral force on the film or PVB may cause de-lamination, particularly on
10 the edges of the laminate. The pressure should be maintained until the temperature is sufficiently lowered below the T_g of the dominant material in the film to make sure the structure established in the laminate is locked in. Preferably, the cooling occurs at an oven air temperature cooling rate of less than about 13°F per minute, in the vicinity of the T_g of the dominant polymer in the film.

15 The present invention will now be described with reference to the following non-limiting examples. Such examples can be used in automotive window applications, architectural applications, and like IR filtering applications.

Examples

Example 1

20 An IR reflective multilayer film with a 711 construction was simulated via computer model so that it included unit cells with layers having optical thickness ratios of 7A1B1A7B1A1B. Skin and protective boundary layers were applied that had the same index of refraction as one of the optical layers.

In Example 1a, the film had the following layer construction:

25 (skin/PBL_A) 7A1B1A7B1A1B.....7A1B1A7B1A1B(skin/PBL_A)

In Example 1b, the film had the following layer construction:

(skin/PBL_A) 7B1A1B7A1B1A.....7B1A1B7A1B1A (skin/PBL_A)

In both Examples 1a and 1b, the outer most A layer in the optical packet merges with skin/PBL, so the total number of layers in the effective optical packet is 6n-1, where
30 n is the number of unit cells in the packet before merging. For these examples n was set to 32. Also, both Examples 1a and 1b used a simple linear layer thickness gradient of 1.27

WO 02/061469

PCT/US02/01103

(the ratio of the optical thickness of the thickest to the thinnest optical repeat units in the optical packet).

In Example 1a, the effective optical packet has pseudo-symmetry with respect to layer thickness and layer arrangement. In Example 1b, the effective optical packet does not have pseudo-symmetry.

The computer-simulated spectra were obtained for the constructions of Examples 1a and 1b, each having three optical packets. The optical stack was constructed as follows: skin/PBL (packet 1) PBL (packet 2) PBL (packet 3) skin/PBL. The high index polymer used in the optically active packets, PBLs and skins was low melt point PEN with index of refraction 1.73 (along both in-plane directions), and the low index polymer in the packets was PMMA with index 1.49 (along all directions). Packets 2 and 3 were identical to packet 1 except for a scaling factor of 1.11 and 1.22 respectively, in order to achieve a broadened reflection band. Such scaling factors can be achieved in practice by use of a 3-channel asymmetric multiplier. The PBL layers between packets 1 and 2 and between packets 2 and 3 had physical thicknesses of 2896 nm, and the skin/PBL outer layer on each side of the construction had a physical thickness of 5792 nm.

The simulated transmission spectra at normal incidence for Examples 1a and 1b are shown in FIG. 13. The asymmetrical construction (Example 1b) has significant noise and lower transmission in the visible wavelength region.

The values for standard photometric parameters L^* , a^* , b^* and for photopic transmission Y (also referred to as T_{vis} in the automotive arts, which gives different weight to the raw spectral transmission at different wavelengths within the visible spectrum as a function of the average photopic human eye response) for both the IR reflecting films are shown in Table 1 below. An automobile safety glazing including these films was also computer-simulated. The films were modeled as laminated to glass panels to form the following construction:

glass 58/ 15 mil PVB/ IR reflecting film/ 15 mil PVB/glass 58,

where "glass 58" refers to standard solar glass type GR-58 available from Pilkington Plc. The values for photometric parameters L^* , a^* , b^* and photopic transmission Y for these constructions were also calculated and are listed in Table 1.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

Table 1

Construction	L*	a*	b*	Y
Film Example 1a	93.75	-0.03	1.08	84.69
Film Example 1b	93.04	-0.01	1.38	83.06
Laminate Example 1a	90.90	-6.02	1.96	78.26
Laminate Example 1b	90.16	-5.97	2.28	76.64

The number of unit cells and number of layer packets does not change the symmetry of the multilayer stack. They can be odd or even numbers as long as they are integers before merging with the skins/PBLs. When the film comprises multiple layer packets separated by non-optical layers, the symmetry of each layer packet is considered individually.

For the film of Example 1b, the normal incidence spectrum was substantially independent of polarization. The normal incidence spectrum was compared to the 60° spectrum, and the results are shown in Fig. 14. The noise is high for both p-polarized light and s-polarized light at the 60° angle when the normal incident spectra had noise. The spectrum at normal incidence was substantially independent of polarization, indicative of balanced in-plane refractive indices.

Example 2

IR reflective multilayer IR films were modeled by adding an additional layer B with (relative) thickness x between the outer most A layer and skin/PBL of the construction in Example 1.

In Example 2a, the film had the following construction:

(skin/PBL_A) (xB) 7A1B1A7B1A1B.....7A1B1A7B1A1B (skin/PBL_A)

Example 2b, the film had the following construction:

(skin/PBL_A) 7B1A1B7A1B1A.....7B1A1B7A1B1A (xB) (skin/PBL_A)

In either case, the total number of layers in the effective optical packet is $6n+1$, where n is the number of unit cells in the packet without the extra layer. The film construction in Example 2a does not have symmetry regardless of the thickness of the xB layer. The film construction in Example 2b achieves symmetry only when $x=7$.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

The spectra in FIG. 15 were obtained for three simulated films according to Example 2a with $x=1$, 7, and 20 respectively, each such film having three optical packets with 32 unit cells in each packet. The film stack was constructed as follows:

skin/PBL (packet 1) PBL (packet 2) PBL (packet 3) skin/PBL.

- 5 The high index optical material used in the optical stack, PBLs and skins was low melt point PEN with index of refraction 1.73 (along both in-plane directions), and the low index optical material used in the optical stack was PMMA with index 1.49 (along all directions). A linear thickness gradient of 1.27 was used as in Example 1, as were the 1.11 and 1.22 scaling factors for packets 2 and 3. The physical thicknesses of the non-optical
- 10 layers were also the same as in Example 1. FIG. 15 shows that the extra layer destroys the pseudo-symmetry resulting in increased noise in the visible spectrum and lower transmission. As the thickness of the extra layer increases, the noise becomes stronger and the visible transmission decreases. However, the changes are wavelength dependent and are not linear.

- 15 The calculated values for photometric parameters L^* , a^* , and b^* , and photopic transmission Y for both the simulated IR film itself and the simulated glass laminate of automotive glass 58/15 mil PVB/IR reflecting film /15 mil PVB/glass 58 are listed in Table 2 below.

Table 2

Construction	L^*	a^*	b^*	Y
Film Example 1a	93.75	-0.03	1.08	84.69
Film Example 2a ($x=1$)	93.42	-0.09	1.19	83.92
Film Example 2a ($x=7$)	92.96	-0.26	0.29	82.88
Film Example 2a ($x=20$)	93.10	0.18	2.49	83.21
Laminate Example 1.1	90.90	-6.02	1.96	78.26
Laminate Example 2a ($x=1$)	90.55	-6.07	2.08	77.50

WO 02/061469

PCT/US02/01103

Construction	L*	a*	b*	Y
Laminate Example 2a (x=7)	90.09	-6.21	1.16	76.49
Laminate Example 2a (x=20)	90.22	-5.76	3.43	76.77

FIG 16 shows the spectra for film simulations according to Example 2b with x=1, 7, and 20 respectively. Other parameters are the same as in Example 2a. FIG 16 shows that the extra layer results in increased noise in the visible region of the spectrum in roughly comparable amounts for all three thicknesses of the additional layer. As noted above, the film 2b(x=7) exhibits pseudo-symmetry unlike film 1b, 2b(x=1), and 2b(x=20), yet FIG. 16 shows no decrease in noise for the film 2b(x=7) because, it is believed, characteristics other than symmetry or pseudo-symmetry can also be significant. The calculated values for photometric parameters L*, a*, b*, and photopic transmission Y for both the simulated IR film itself and the simulated glass laminate of automotive glass 58/15 mil PVB/IR reflective film/15 mil PVB/glass 58 are listed in Table 3 below.

Table 3

Construction	L*	a*	b*	Y
Film Example 1a	93.75	-0.03	1.08	84.69
Film Example 2b (x=1)	92.42	0.02	1.22	82.82
Film Example 2b (x=7)	93.03	-0.05	1.37	83.04
Film Example 2b (x=20)	92.77	-0.14	1.30	82.43
Laminate Example 1.1	90.90	-6.02	1.96	78.26
Laminate Example 2b (x=1)	90.05	-5.94	2.11	76.41
Laminate Example 2b (x=7)	90.15	-6.01	2.26	76.62

WO 02/061469

PCT/US02/01103

Construction	L*	a*	b*	Y
Laminate Example 2b (x=20)	89.87	-6.10	2.20	76.03

Example 3

In these simulated constructions, the skin/PBL had an index of refraction different from the index of refraction of either of the materials in the optical stack.

5 Three cases were considered:

Example 3a: skin/PBL index > the index of the high index optical material

Example 3b: the index of the low index optical material < skin/PBL index < high index of optical material

Example 3c: skin/PBL index < the index of the low index optical material

10 The simulated spectra were obtained for each example using a 711 optical stack construction with a layer arrangement of approximately 7A1B1A7B1A1B.....7A1B1A7B1A1B in each of the three packets. The film was constructed as: skin/PBL (packet 1) PBL (packet 2) PBL (packet 3) skin/PBL with each packet having 32 unit cells. The high index optical material was low melt point PEN with index of refraction 1.73 (along both in-plane directions), the low index optical material was PMMA with index 1.49 (along all directions). The skin/PBL index used were 1.91, 1.61 and 1.32 for Example 3a, Example 3b and Example 3c respectively. The layer thickness gradient, scaling factor for packets 2 and 3, and non-optical layer physical thicknesses were the same as in Example 1.

20 The simulated normal incidence spectra are shown in FIG. 17, together with the simulated normal incidence spectrum for Film 1a described previously. When the skin/PBL index is different from the index of any of the optical materials, one cannot have a symmetrical layer arrangement with integer number of unit cells. FIG. 17 illustrates that the skin/PBL index can affect the visible transmission spectrum greatly. When PBL/skin index was greater than the index of any of the two materials in the optical stack, the visible transmission level was much lower and had increased noise. When the PBL/skin index was lower than the index of both optical stack materials, the visible transmission level was higher but the noise was much greater. When the PBL/skin index fell in between the index of the two optical materials, the visible transmission was high and quite smooth. The

WO 02/061469

PCT/US02/01103

smoothness is similar to the best cases when PBL/skin index is equal to the high index of the optical materials.

Example 4

5 In this example, several quarter wave constructions were evaluated by simulation.

In Example 4a, the film construction was as follows:

(skin/PBL_A) ABAB.....AB (skin/PBL_A)

10 This quarter wave two layer unit cell system with skin/PBL having the same index as optical layer A is symmetrical. Following the merger of the skin/PBL with the outer layer of the optical stack, the effective optical stack has $2n-1$ layers, where n is number of unit cells. However, the merger maintains the total number of unit cells a near integer, so the visible spectrum would be expected to have little noise.

In Example 4b, the film construction was as follows:

(skin/PBL_C) ABAB.....AB (skin/PBL_C)

15 The index of skin/PBL was different from the index of either of the optical materials, so the optical stack was no longer symmetrical. The visible spectrum would be expected to have more noise than the spectrum of the film of Example 4a.

In Example 4c, the film construction was as follows:

(skin/PBL) (xB) ABAB.....AB (skin/PBL)

20 When adding an extra layer xB between skin/PBL and the optical stack (total number of layers in the effective optical stack = $2n+1$), the stack will be symmetrical only when xB is a $1/4$ wave thickness, since quarter-wave thicknesses were used for each of the other optical layers A, B. But the total number of unit cells will be integer only when merger occurs as a result of the skin/PBL index being equal to the index of one of the optical materials.

25 The simulated normal incidence spectra were obtained for a 60 unit cell construction of low melt point PEN (index ≈ 1.73)/PMMA (index ≈ 1.49) packets. The extra layer was PMMA, and had a thickness $x=0$ (Example 4a –i.e., no extra layer), 1 ($1/4$ wave, Example 4c), 12 (3 wave, Example 4c) and 36 (9 wave, Example 4c) respectively.
30 The skin/PBLs were made of low melt PEN. A 1.20 linear thickness gradient was used for each of the Examples 4a-c, and the skin/PBL physical thickness was 5792 nm. The results are shown in FIG. 18.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

FIG. 18 shows that in the results of Example 4c ($x=1$) are very similar to those of Example 4a. Both constructions have symmetrical layer stacks with the only difference that the former has one more complete unit cell than the latter. When the thickness of the extra layer x_B is greater than $1/4$ wave thickness, the noise in visible spectra increased. As the thickness of the extra layer increased from 3 to 9 waves, the noise appeared to decrease slightly.

FIG. 19 shows normal incidence spectra obtained for four simulated films each having a single optical packet that has 60 unit cells of low melt point PEN (index $=1.73$)/PMMA (index $=1.49$), each film modeled according to Example 4b. The skin/PBL index used was 1.32, 1.61, 1.73, and 1.91 respectively. Similar to the 711 construction investigated above, the transmission level tends to decrease as the PBL/skin index increases. In terms of noise, when PBL/skin index is bounded in between the two optical materials, the noise is small. Beyond that, going either way (higher or lower), the noise becomes greater.

Example 5

To establish that the noise is not due to multiple packets, simulated spectra were obtained for the constructions in Examples 1a and 1b but with films having only one packet of 31 unit cells of type 711. Fig. 20 confirms that such a single-packet film according to Example 1b (asymmetrical) has much greater noise than a single-packet film according to Example 1a (symmetrical).

Example 6

Films identical to those of Example 1 were modeled and evaluated, except that the polymers PET/coPMMA were used in the optical stack in place of the low melt point PEN/PMMA system of Example 1. The films are referred to as Example 6a (corresponding to the construction of Example 1a) and Example 6b (corresponding to the construction of Example 1b). The in-plane indices of PET and coPMMA are 1.65 and 1.49 respectively. The calculated normal incidence transmission spectra are shown in FIG. 21. The greater amount of observed noise in the Film 6b (asymmetrical) compared to the Film 6a (symmetrical) confirms that the same criteria for visible noise reduction apply for the different polymers chosen.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

Example 7

An IR reflecting multilayer film construction was designed using the symmetrical 711 layer structure described in Example 1a above, except that packet 1 was disposed between packets 2 and 3. The film was actually fabricated using extrusion melt processing with a multilayer feedblock. PET/coPMMA polymers were used in the optical stack, and the spectrum in Fig. 22 was actually measured on the resulting film using a Lambda 19 spectrometer. This construction had clean/smooth and high visible transmission.

Matrix of Further Examples

For optical packets made from a plurality of unit cells having the six layer 7-1-1-7-1-1 construction, there are six possible starting layer permutations, i.e., when counting unit cells beginning at one end of the optical packet (7A-1B-1A-7B-1A-1B, 1B-1A-7B-1A-1B-7A, and 1A-7B-1A-1B-7A-1B are three such cyclic permutations). If the optical packet includes fractional unit cells at the other end thereof, then many permutations of the optical packet are possible, as shown in the optical packet representation of FIG. 23. There, alternating A and B optical layers in the 7-1-1 construction are shown, where a core of N complete unit cells arranged from top to bottom as 1B-7A-1B-1A-7B-1A are always present and zero to six optical layers (following the same sequence) can be added on top and bottom. For simplicity, PBL/skin layers are not shown. Added top layers are identified by Roman numerals and added bottom layers are identified by Arabic numerals. FIG. 23 therefore depicts in a graphical manner 49 optical packet arrangements, each such arrangement corresponding to a different vertical slice of the figure and each such arrangement identifiable by a two-part Roman numeral, Arabic numeral designation. For instance, the designation IV2 is an arrangement where four extra layers are provided on top of the core packet and two extra layers are provided on the bottom.

The number of permutations is further multiplied when one adds non-optical layers on both sides of the optical packet and permits such non-optical layers to take on various refractive indices. The layer arrangement is thus:

(skin/PBL)/optical packet/(skin/PBL),

where the optical packet is one of the 49 permutations depicted in FIG. 23. For computational purposes, we selected:

WO 02/061469

PCT/US02/01103

$N = 30$ (i.e., the number of complete 711 unit cells in the core)

$n_A = 1.65$

$n_B = 1.50$

$n_{\text{skin/PBL}} = \text{variable: } 1.0$ (i.e., air, with no skin or PBL layer); 1.425; 1.5; 1.5375;

5 1.575; 1.6125; 1.65; 1.725

unit cell optical thickness = $0.5 \cdot 850$ nm (uniform throughout the stack – no gradient)

skin/PBL layer thickness = 2348.04 nm (physical thickness, not optical thickness)

10 All refractive indices are along at least one common in-plane direction (x, y, or both), and are assumed to be constant throughout the visible and the near infrared (about 400 to about 2000 nm). The optical body was modeled as being immersed in air (index = 1). The normal incidence spectrum was calculated and evaluated for each of the 392 cases (49 optical packets from the matrix and 8 different skin/PBL non-optical layer conditions). Note that for the cases where $n_{\text{skin/PBL}} = 1.0, 1.425, 1.5375, 1.575, 1.6125,$ and 1.725 , no merging of optical and non-optical layers occurs and thus the effective optical packet is the same as the original optical packet. But that is not necessarily so for $n_{\text{skin/PBL}} = 1.5$ and 1.65, where one, both, or neither of the outermost optical layers merges with one of the skin/PBL layers depending on the optical layer permutation from among the 49 shown in FIG. 23.

20 FIG. 24a provides a matrix showing, for each of the 49 optical packets of FIG. 23, the symmetry properties and deviation from an integer number of unit cells of the effective optical packet that results when $n_{\text{skin/PBL}} = 1.0, 1.425, 1.5375, 1.575, 1.6125,$ and 1.725 , and in general when the optical packet is bordered by non-optical layers of different refractive index than any optical layer in the packet. For example, case 03 has a symmetric effective optical packet (indicated by “SYM” in the upper portion of the box) that deviates from an integer number of unit cells by 3 optical layers (indicated by +3 in the lower portion of the box). Similarly, the effective optical packet of case III3 has reverse symmetry (indicated by “RVS” in the upper portion of the box) and has an integer number of unit cells (indicated by “+0” in the lower portion of the box). The effective optical packet of case II3 is asymmetric (indicated by no label in the upper portion of the box) and is one optical layer short of an integer number of unit cells (indicated by “-1” in the lower portion of the box).

25

30

WO 02/061469

PCT/US02/01103

FIG. 24b is similar to FIG. 24a except that FIG. 24b shows the symmetry properties and deviation from an integer number of unit cells of the effective optical packet that results when $n_{\text{skin/PBL}} = 1.5$, and in general when the optical packet is bordered by non-optical layers having a refractive index substantially equal to the low index optical layers in the packet. FIG. 24c is likewise similar to FIGS. 24a-b except that FIG. 24c shows the symmetry properties and deviation from an integer number of unit cells of the effective optical packet that results when $n_{\text{skin/PBL}} = 1.65$, and in general when the optical packet is bordered by non-optical layers having a refractive index substantially equal to the high index optical layers in the packet.

FIGS. 25a-h show the results of the computer simulation for each of the 49 permutations of the optical stack with the following non-optical layer refractive index:

FIG. 25a - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.0$ (no skin or PBL layer)

FIG. 25b - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.425$

FIG. 25c - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.5$

FIG. 25d - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.5375$

FIG. 25e - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.575$

FIG. 25f - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.6125$

FIG. 25g - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.65$

FIG. 25h - $n_{\text{skin/PBL}} = 1.725$

The numbers listed in FIGS. 25a-h are the range from maximum calculated percent transmission to minimum calculated percent transmission in a spectral range beginning at 400 nanometers and ending at 600 nanometers, i.e., a portion of the visible spectral region. The values listed are in percentages, for example, a percent transmission that ranges from 85% to 90% over the cited spectral region yields a value of "5" in the table. The range of percent transmission was the figure of merit chosen to represent the amount of spectral noise in the visible region. Thus, an embodiment that has a relatively large variation in percent transmission over the 400-600 nm range will have a large value, and an embodiment that has a relatively small amount of variation (i.e. a smooth transmission spectrum in the visible region) will have a relatively small value.

Inspection of FIGS. 25a-h reaffirms that the beginning and ending optical layers of the effective optical packet, and the particular cyclic permutation of the basic unit cell structure, can have a significant impact on spectral noise in the visible region. The lowest

WO 02/061469

PCT/US02/01103

amount of visible noise occurs when the non-optical layers bordering the packet have an index about half-way between the high and low index optical layers. Under that condition, the lowest noise occurs for layer arrangements that exhibit reverse symmetry in the effective optical packet, regardless of the number of layers away from an integer number of unit cells. Another special condition occurs where the non-optical layers have the same refractive index as either the low or high index optical layer. In those cases, the lowest visible noise occurs for layer arrangements in which the effective optical stack exhibits symmetry and is one optical layer short of an integer number of unit cells.

Applicants note that the numerical simulations referred to herein used accepted matrix multiplication techniques to calculate the transmission spectrum of a given multilayer stack. Accepted numerical smoothing techniques were also used to avoid anomalous sampling effects and more accurately represent spectra as they would be measured, for example, on a conventional spectrometer. One numerical smoothing technique was used consistently for the data represented by FIGS. 13-21, and a second numerical smoothing technique was used consistently for the data represented by FIGS. 25a-h.

All U.S. patents, U.S. patent publications, U.S. patent applications, and PCT publications referred to above are incorporated herein by reference. A number of embodiments of the invention have been described. Nevertheless, it will be understood that various modifications may be made without departing from the spirit and scope of the invention. For example, the principles taught herein can be used to obtain films having a high rather than low amount of noise in the visible region if desired, for example in a decorative or ornamental application where iridescence is beneficial. Similarly, figures of merit that combine the spectral variability in the visible region with the average transmission level in the visible region, and/or with average reflectivity or transmission level over an infrared wavelength range, and/or with other optical characteristics, can also be used. Further, comparisons for purposes of achieving a better optical figure of merit can be done on simulated or fabricated optical bodies that can include not only one or more effective optical packets but also more conventional elements such as glazing layers, PVB layers, etc. The inclusion of such additional elements may affect the outcome of such comparisons. Accordingly, other embodiments are within the scope of the following claims.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

WHAT IS CLAIMED IS:

1. An optical body comprising at least a first effective optical packet of contiguous optical layers bounded by non-optical layers, the optical layers composed of alternating
5 diverse materials A,B, and wherein the optical layers when counted from one end of the first effective optical packet form a plurality of unit cells each having six optical layers arranged in relative optical thicknesses in a first cyclic permutation of 7A1B1A7B1A1B that provides the optical body with a better optical figure of merit than does a second optical body identical to the first-mentioned optical body except for having a second
10 effective optical packet substituted for the first effective optical packet, the second effective optical packet having optical layers arranged in a second cyclic permutation of 7A1B1A7B1A1B different from the first cyclic permutation.
2. The optical body of claim 1, wherein the optical figure of merit comprises a
15 measure of variability in a transmission spectrum of the optical body over a wavelength range of interest.
3. The optical body of claim 1, wherein the first cyclic permutation provides a lower optical figure of merit than the different cyclic permutation.
4. The optical body of claim 1, wherein the second effective optical packet has a total
20 number N of optical layers that differs from a total number M of optical layers of the first effective optical packet by no more than six.
5. The optical body of claim 1, wherein at normal incidence the first effective optical packet provides a reflection band at infrared wavelengths and substantially transmits light at visible wavelengths.
6. The optical body of claim 1, wherein the first effective optical packet consists
25 essentially of an integer number of unit cells.
7. The optical body of claim 1, wherein the first effective optical packet consists essentially of a noninteger number of unit cells.
8. The optical body of claim 1, wherein the materials A,B have refractive indices that satisfy a relationship $n_A > n_B$ along at least one in-plane axis, and wherein the non-optical

WO 02/061469

PCT/US02/01103

layers that bound the first effective optical packet have a refractive index n_C along the at least one in-plane axis.

9. The optical body of claim 8, wherein $n_A > n_C > n_B$, and wherein the first effective optical packet exhibits reverse symmetry or reverse pseudo-symmetry with respect to a plane in the packet.
10. The optical body of claim 8, wherein n_C equals one of n_A and n_B , and wherein the first effective optical packet exhibits symmetry or pseudo-symmetry with respect to a plane in the packet and wherein the first effective optical packet consists essentially of one optical layer less than an integer number of unit cells.
11. The optical body of claim 1, wherein the optical body further comprises a first layer of glazing material.
12. The optical body of claim 11, wherein the optical body further comprises a second layer of glazing material, and the first effective optical packet is disposed between the first and second layers of glazing material.
13. The optical body of claim 12, further comprising a layer including PVB disposed between the first effective optical packet and each of the first and second layers of glazing material.
14. A vehicle comprising the optical body of claim 11.
15. The optical body of claim 1, wherein the unit cells within the first effective optical packet have optical thicknesses that vary along a thickness axis of the packet according to a layer thickness gradient.
16. The optical body of claim 1, wherein the optical body reflects at least 50% of light in a band at least 100 nm wide positioned between wavelengths from about 700 nm to about 2000 nm.
17. The optical body of claim 1, wherein the optical body comprises a third effective optical packet having a contiguous arrangement of third unit cells of like design, each such third unit cell consisting essentially of two optical layers.
18. An article comprising at least a first effective optical packet having unit cells consisting essentially of a sequence of six optical layers, wherein a first optical layer

WO 02/061469

PCT/US02/01103

disposed at a first end of the first effective optical packet is selected from among the sequence of six optical layers so as to enhance an optical figure of merit.

19. The article of claim 18, wherein a second optical layer disposed at a second end of the first effective optical packet is also selected from among the sequence of six optical layers to enhance the optical figure of merit.
20. The article of claim 18, wherein the sequence of six optical layers is a cyclic permutation of 7A1B1A7B1A1B.
21. The article of claim 18, wherein the optical figure of merit comprises a measure of variability in a transmission spectrum of the article over a wavelength range of interest.
22. The article of claim 21, wherein the first optical layer is selected to reduce the optical figure of merit.
23. The article of claim 18, wherein at normal incidence the first effective optical packet provides a reflection band at infrared wavelengths and substantially transmits light at visible wavelengths.
24. The article of claim 18, wherein the first effective optical packet consists essentially of an integer number of unit cells.
25. The article of claim 18, wherein the first effective optical packet consists essentially of a noninteger number of unit cells.
26. The article of claim 20, wherein the materials A,B have refractive indices that satisfy a relationship $n_A > n_B$ along at least one in-plane axis, and where the article further comprises non-optical layers that bound the first effective optical packet and that have a refractive index n_C along the at least one in-plane axis.
27. The article of claim 26, wherein $n_A > n_C > n_B$, and wherein the first effective optical packet exhibits reverse symmetry or reverse pseudo-symmetry with respect to a plane in the packet.
28. The article of claim 26, wherein n_C equals one of n_A and n_B , and wherein the first effective optical packet exhibits symmetry or pseudo-symmetry with respect to a plane in the packet and wherein the first effective optical packet consists essentially of one optical layer less than an integer number of unit cells.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

29. The article of claim 18, wherein the article further comprises a first layer of glazing material.
30. The article of claim 29, wherein the article further comprises a second layer of glazing material, and the first effective optical packet is disposed between the first and second layers of glazing material.
31. The article of claim 30, further comprising a layer including PVB disposed between the first effective optical packet and each of the first and second layers of glazing material.
32. A vehicle comprising the optical body of claim 29.
33. The article of claim 18, wherein the unit cells within the first effective optical packet have optical thicknesses that vary along a thickness axis of the packet according to a layer thickness gradient.
34. The article of claim 1, wherein the article reflects at least 50% of light in a band at least 100 nm wide positioned between wavelengths from about 700 nm to about 2000 nm.
35. The article of claim 1, wherein the article comprises a second effective optical packet having a contiguous arrangement of second unit cells of like design, each such second unit cell consisting essentially of two optical layers.
36. A film comprising an optical stack, the optical stack comprising at least one effective optical packet having a contiguous arrangement of unit cells of like design, the at least one effective optical packet including a first effective optical packet in which each unit cell has more than two optical layers of at least a first and second diverse material, such optical layers being arranged to exhibit within the packet a characteristic, with respect to a plane in the packet, selected from the group consisting of symmetry, pseudo-symmetry, reverse symmetry, and reverse pseudo-symmetry.
37. The film of claim 36, wherein the thicknesses of the layers in the first effective optical packet varies according to a layer thickness gradient.
38. The film of claim 36, wherein the film reflects at least 50% of light in a band at least 100 nm wide positioned between wavelengths from about 700 nm to about 2000 nm.

WO 02/061469

PCT/US02/01103

39. The film of claim 36, wherein the first effective optical packet is bounded by at least one boundary layer, and the index of refraction of the boundary layer is equal to an index of refraction of one of the first and second diverse materials.

5 40. The film of claim 36, wherein the optical stack comprises a second effective optical packet having a contiguous arrangement of second unit cells of like design, each such second unit cell consisting essentially of one A layer and one B layer.

41. The film of claim 36, wherein each unit cell in the first effective optical packet has six optical layers arranged with relative optical thicknesses of about 7A1B1A7B1A1B.

10 42. A pre-laminate comprising a layer of an energy absorbing material and the film of claim 36.

43. A method of controlling noise in a visible region of the spectrum in a multilayer film that reflects in an infrared region, the multilayer film having at least a first effective optical packet of optical layers arranged in unit cells, such unit cells being composed of more than two such optical layers, the method comprising selecting a first optical layer
15 disposed at a first end of the first effective optical packet from among the more than two optical layers in the unit cells so as to enhance an optical figure of merit.

44. The method of claim 43, wherein the selecting step results in the first effective optical stack exhibiting a characteristic with respect to a plane in the first effective optical stack, the characteristic being selected from the group consisting of symmetry, pseudo-symmetry, reverse symmetry, and reverse pseudo-symmetry.
20

45. The method of claim 43, further comprising selecting a second optical layer disposed at a second end of the first effective optical packet from among the more than two optical layers in the unit cells so as to enhance the optical figure of merit.

25 46. The method of claim 45, wherein the unit cells consist essentially of six optical layers of alternating materials A,B having relative optical thicknesses of a cyclic permutation of 7A1B1A7B1A1B.

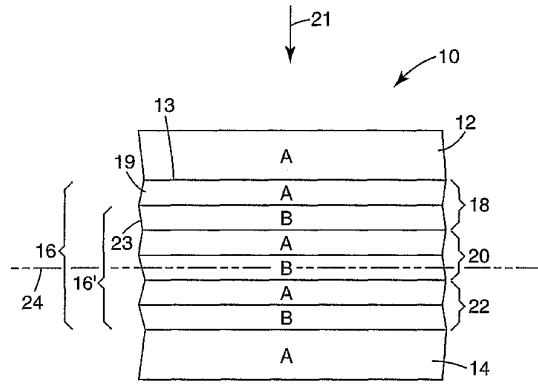
47. The method of claim 43, wherein the optical figure of merit comprises a measure of variability in a transmission spectrum of the multilayer film over a wavelength range of interest.

30

WO 02/061469

PCT/US02/01103

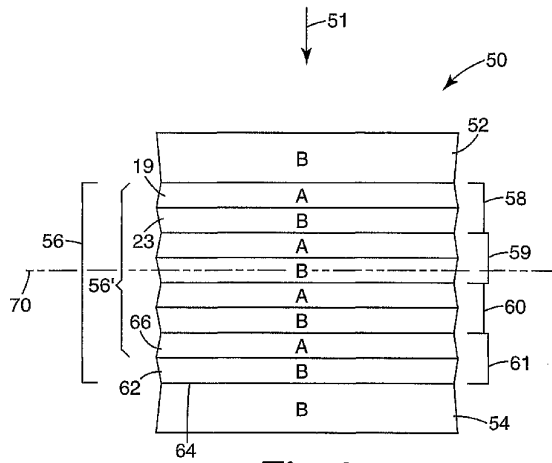
1/28

**Fig. 1**

WO 02/061469

PCT/US02/01103

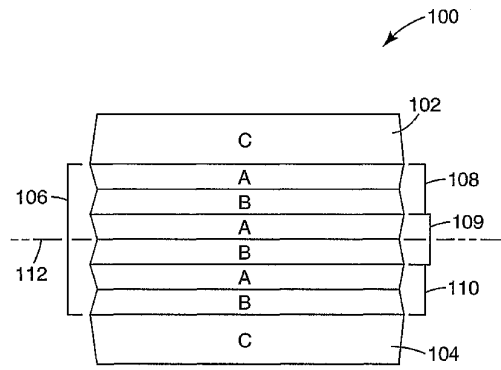
2/28

**Fig. 2**

WO 02/061469

PCT/US02/01103

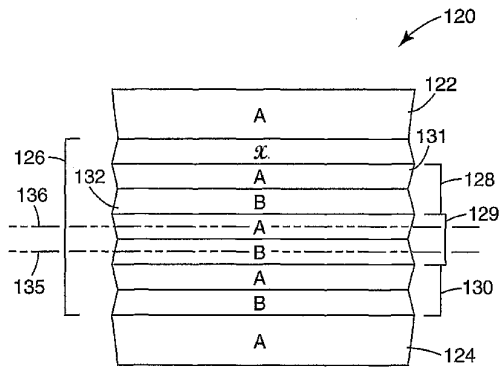
3/28

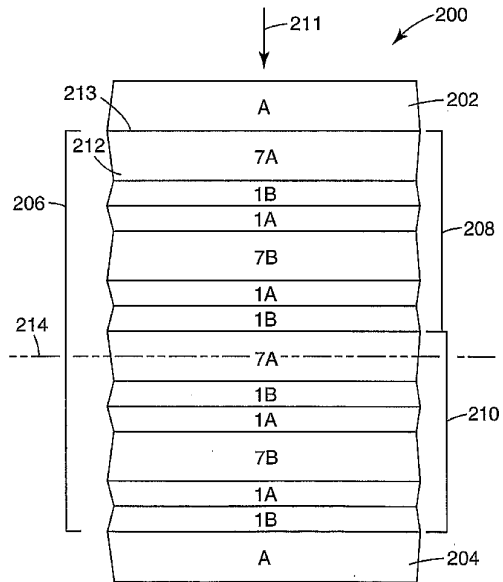
**Fig. 3**

WO 02/061469

PCT/US02/01103

4/28

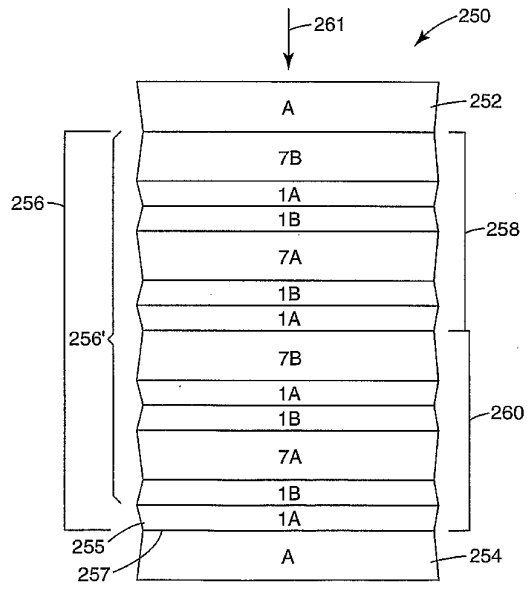
**Fig. 4**

**Fig. 5**

WO 02/061469

PCT/US02/01103

6/28

**Fig. 6**

7/28

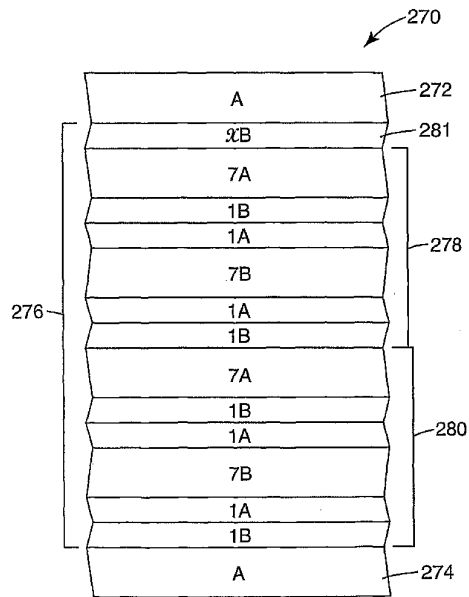


Fig. 7

WO 02/061469

PCT/US02/01103

8/28

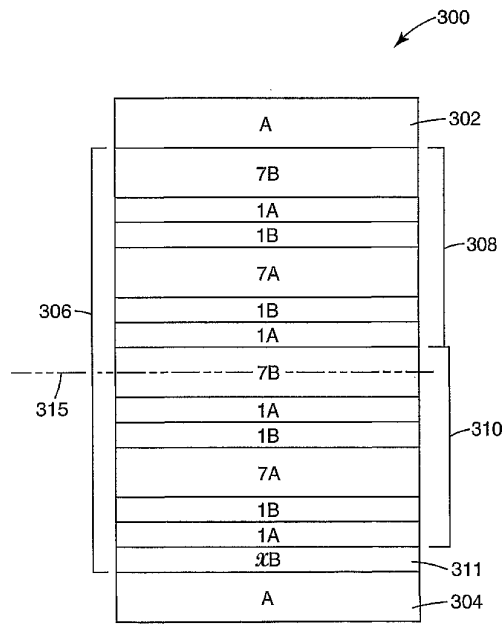


Fig. 8

WO 02/061469

PCT/US02/01103

9/28

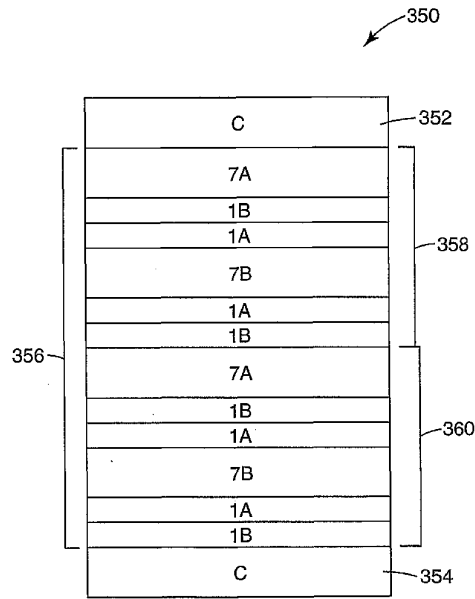


Fig. 9

10/28

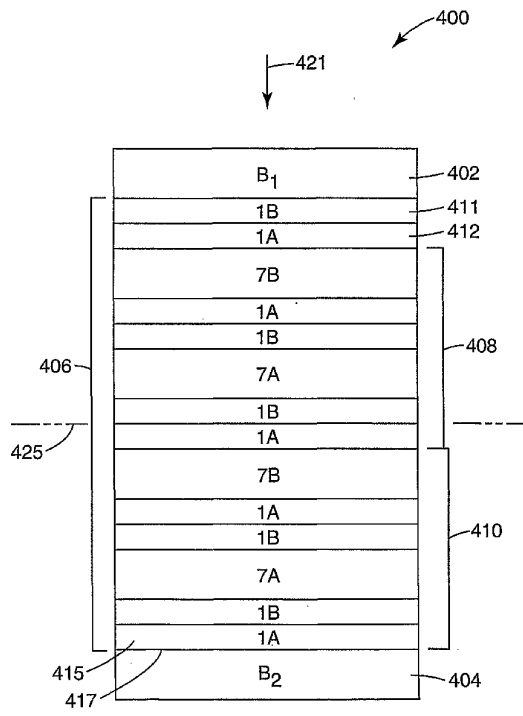
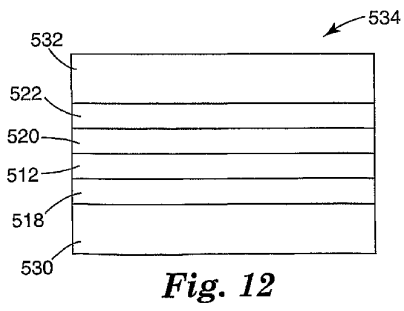
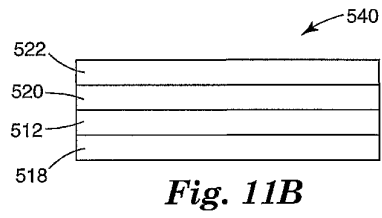
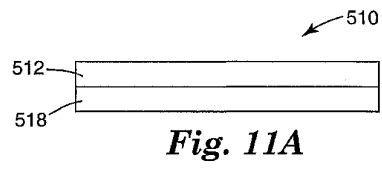


Fig. 10

WO 02/061469

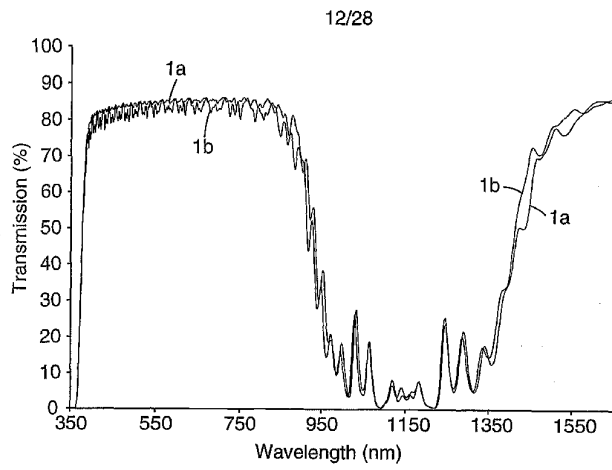
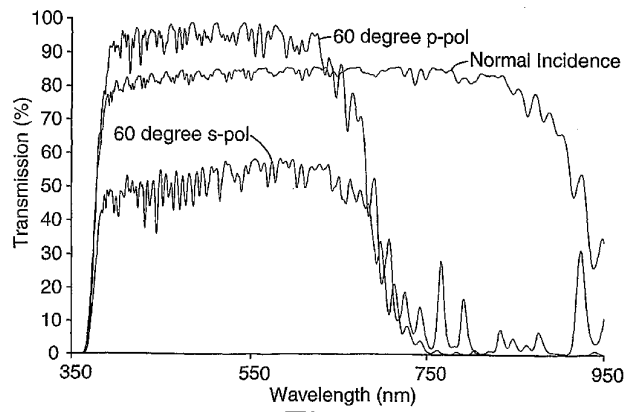
PCT/US02/01103

11/28



WO 02/061469

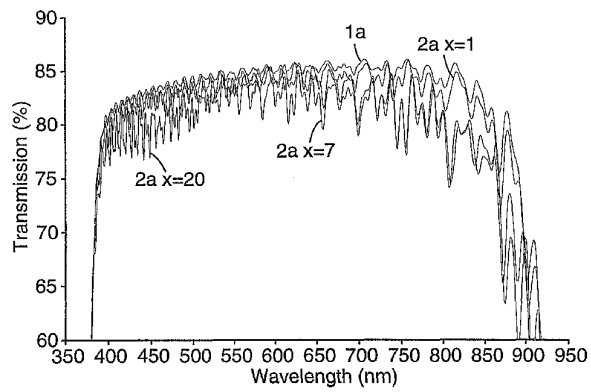
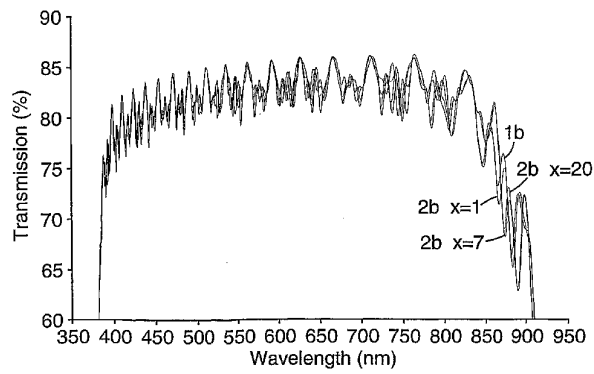
PCT/US02/01103

**Fig. 13****Fig. 14**

WO 02/061469

PCT/US02/01103

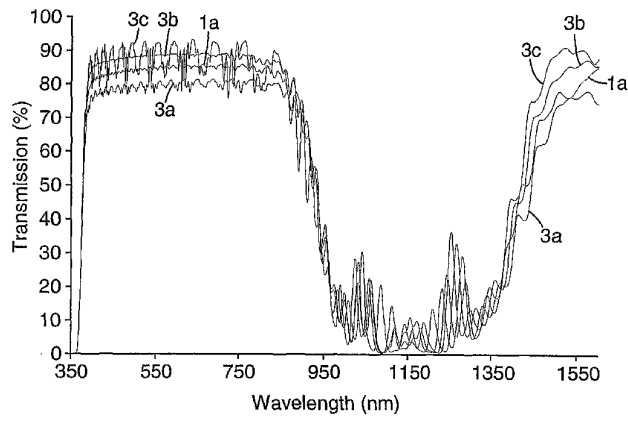
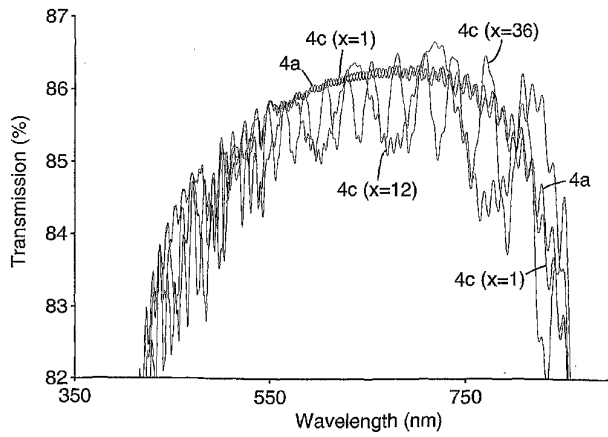
13/28

**Fig. 15****Fig. 16**

WO 02/061469

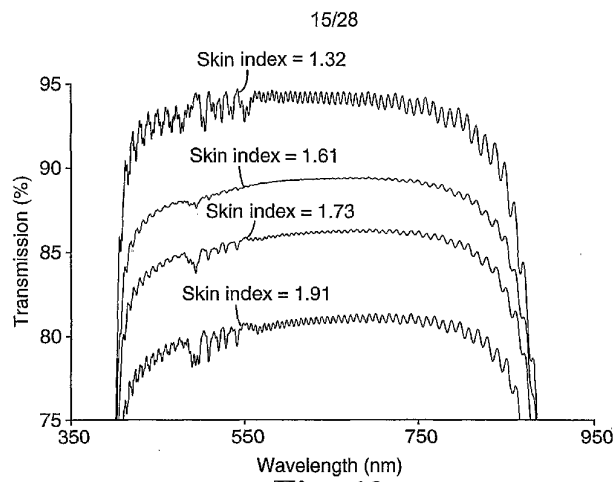
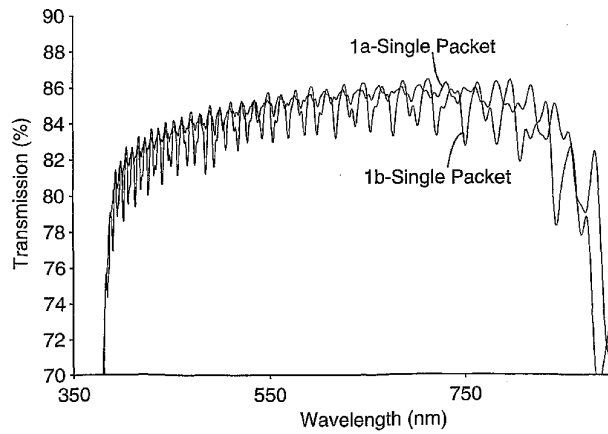
PCT/US02/01103

14/28

**Fig. 17****Fig. 18**

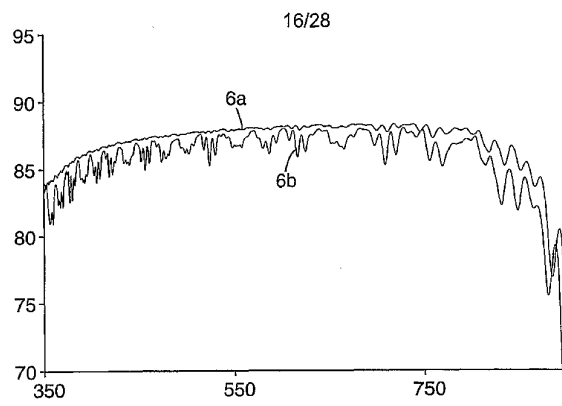
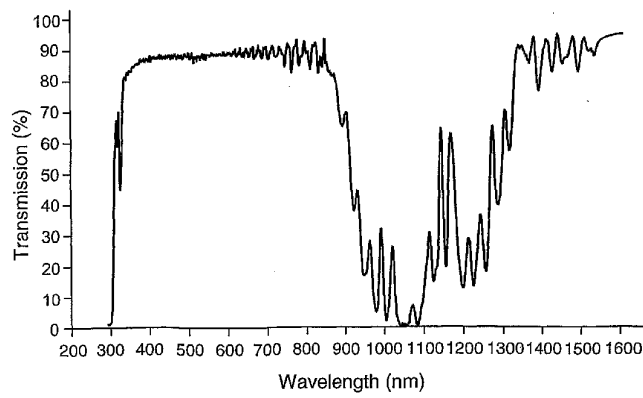
WO 02/061469

PCT/US02/01103

**Fig. 19****Fig. 20**

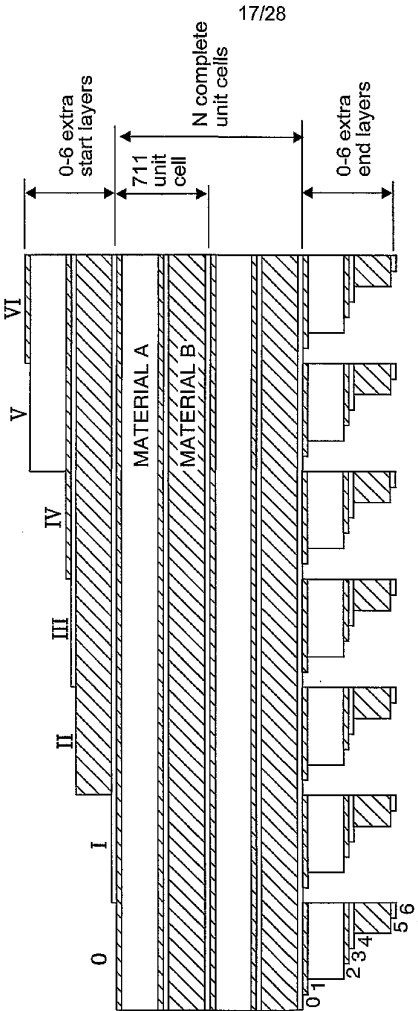
WO 02/061469

PCT/US02/01103

**Fig. 21****Fig. 22**

WO 02/061469

PCT/US02/01103



	0	I	II	III	IV	V	VI
0	RVS +0	+1	+2	SYM +3	-2	-1	RVS +0
1	+1	RVS +2	+3	-2	SYM -1	+0	+1
2	+2	+3	RVS -2	-1	+0	SYM +1	+2
3	SYM +3	-2	-1	RVS +0	+1	+2	SYM +3
4	-2	SYM -1	+0	+1	RVS +2	+3	-2
5	-1	+0	SYM +1	+2	+3	RVS -2	-1
6	RVS +0	+1	+2	SYM +3	-2	-1	RVS +0

$n_{PBL/SKINS} \neq n_A \text{ OR } n_B$

Fig. 24a

	0	I	II	III	IV	V	VI	
0	-1	+1	+1	SYM +3	SYM +3	-1	-1	
1	-1	+1	+1	SYM +3	SYM +3	-1	-1	
2	SYM +1	+3	+3	-1	-1	SYM +1	SYM +1	
3	SYM +1	+3	+3	-1	-1	SYM +1	SYM +1	
4	+3	SYM -1	SYM -1	+1	+1	+3	+3	
5	+3	SYM -1	SYM -1	+1	+1	+3	+3	
6	-1	+1	+1	SYM +3	SYM +3	-1	-1	

$n_A > n_{PBL/SKINS} = n_B$

Fig. 24b

	0	I	II	III	IV	V	VI	
0	-1	-1	SYM +1	SYM +1	+3	+3	-1	
1	+1	+1	+3	+3	SYM -1	SYM -1	+1	
2	+1	+1	+3	+3	SYM -1	SYM -1	+1	
3	SYM +3	SYM +3	-1	-1	+1	+1	SYM +3	
4	SYM +3	SYM +3	-1	-1	+1	+1	SYM +3	
5	-1	-1	SYM +1	SYM +1	+3	+3	-1	
6	-1	-1	SYM +1	SYM +1	+3	+3	-1	

$\eta_A = \eta_{PBL/SKINS} > \eta_B$

Fig. 24c

WO 02/061469

PCT/US02/01103

21/28

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	6.51	5.86	5.72	6.30	6.80	6.43	6.05
1	6.98	6.26	6.13	6.80	7.21	6.97	6.49
2	6.67	6.07	5.91	6.43	6.97	6.82	6.16
3	6.26	5.66	5.51	6.05	6.49	6.16	5.84
4	5.66	5.37	5.26	5.45	6.77	5.62	5.24
5	5.51	5.26	5.15	5.31	5.71	5.48	5.10
6	6.05	5.45	5.31	5.85	6.28	5.96	5.67

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.0$ ***Fig. 25a***

WO 02/061469

PCT/US02/01103

22/28

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	7.18	6.25	7.35	9.03	9.25	8.09	6.96
1	8.25	6.95	7.42	9.25	9.46	8.89	7.90
2	8.60	7.18	6.67	8.09	8.89	9.71	9.02
3	8.62	6.82	6.14	6.96	7.90	9.02	8.76
4	6.82	5.45	4.90	6.16	6.91	7.54	7.11
5	6.14	4.90	5.49	7.04	7.46	6.79	6.08
6	6.96	6.16	7.04	8.67	8.92	7.82	6.79

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.425$ ***Fig. 25b***

WO 02/061469

PCT/US02/01103

23/28

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	4.48	3.67	5.59	7.04	6.78	5.39	4.29
1	5.66	4.34	5.22	6.78	7.18	6.32	5.48
2	7.40	5.69	4.17	5.39	6.32	7.21	7.25
3	7.39	5.88	3.54	4.29	5.48	7.25	7.54
4	5.88	4.31	2.17	3.55	4.11	5.53	5.90
5	3.54	2.17	4.42	5.94	5.33	3.99	3.45
6	4.29	3.55	5.94	7.28	7.11	5.55	4.20

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.5$ ***Fig. 25c***

WO 02/061469

PCT/US02/01103

24/28

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	3.02	2.68	5.75	7.13	6.28	4.07	2.78
1	4.25	2.70	4.75	6.28	6.26	4.87	3.96
2	6.37	4.72	2.61	4.07	4.87	6.00	6.07
3	7.08	5.54	2.59	2.78	3.96	6.07	6.45
4	5.54	4.39	1.86	2.52	2.62	4.46	5.29
5	2.59	1.86	4.28	5.48	4.82	2.56	2.46
6	2.78	2.52	5.48	7.02	6.50	4.09	2.73

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.5375$ ***Fig. 25d***

25/28

	0	I	II	III	IV	V	VI
0	1.48	3.23	5.68	6.60	5.70	2.87	1.46
1	3.07	1.37	4.24	5.70	5.32	3.32	2.93
2	6.05	4.54	1.28	2.87	3.32	5.16	5.97
3	6.95	5.55	2.97	1.46	2.93	5.97	6.80
4	5.55	5.26	3.74	2.97	1.28	4.37	5.92
5	2.97	3.74	5.53	5.81	4.29	1.18	2.99
6	1.46	2.97	5.81	6.82	5.50	2.81	1.26

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.575$ ***Fig. 25e***

26/28

	0	I	II	III	IV	V	VI	
0	3.18	4.56	6.76	7.24	5.72	2.80	3.03	
1	2.86	3.07	4.94	5.72	4.83	1.88	2.86	
2	5.85	5.23	2.90	2.80	1.88	4.93	6.08	
3	7.39	7.06	4.45	3.03	2.86	6.08	7.70	
4	7.06	7.20	5.24	4.43	2.87	5.23	6.84	
5	4.45	5.24	6.34	6.80	5.01	2.75	4.34	
6	3.03	4.43	6.80	7.45	6.03	2.73	2.90	

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.6125$ ***Fig. 25f***

WO 02/061469

PCT/US02/01103

27/28

	O	I	II	III	IV	V	VI
0	5.07	6.36	8.41	8.31	6.49	4.10	4.75
1	4.16	4.88	6.53	6.49	4.80	2.50	4.06
2	6.08	6.04	4.67	4.10	2.50	4.81	6.54
3	8.02	7.77	6.19	4.75	4.06	6.54	8.30
4	7.77	8.29	7.11	6.22	4.69	6.03	8.10
5	6.19	7.11	8.13	7.77	5.82	4.57	6.18
6	4.75	6.22	7.77	8.16	6.33	3.94	4.70

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.65$ ***Fig. 25g***

WO 02/061469

PCT/US02/01103

28/28

	O	I	II	III	IV	V	VI
0	8.78	10.29	10.84	10.70	8.68	7.44	8.51
1	7.61	8.49	9.00	8.68	6.70	6.12	7.40
2	8.87	9.53	8.31	7.44	6.12	6.67	8.75
3	10.85	11.25	9.81	8.51	7.40	8.75	10.84
4	11.25	12.19	10.93	9.72	8.35	8.95	11.07
5	9.81	10.93	11.85	11.07	9.25	8.29	9.90
6	8.51	9.72	11.07	10.80	8.73	7.24	8.39

 $n_{\text{SKIN/PBL}}=1.725$ ***Fig. 25h***

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
8 August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/061469 A3(51) International Patent Classification: **G02B 5/28**

(21) International Application Number: PCT/US02/01103

(22) International Filing Date: 15 January 2002 (15.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/261,942 15 January 2001 (15.01.2001) US(71) Applicant (for all designated States except US): **3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY** [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

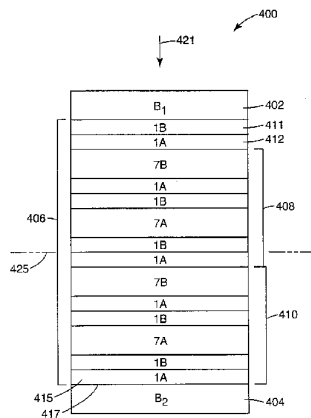
(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **LIU, Yaoqi J.**[US/US]; 2531 Scheller Drive East, Maplewood, MN 55119 (US). **SIEVERS, Jerry A.** [US/US]; 2552 Lockwood Drive, Mendota Heights, MN 55120 (US). **RUFF, Andrew T.** [US/US]; 686 Wesley Court, Mendota Heights, MN 55118 (US).(74) Agents: **JENSEN, Stephen C.** et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, CZ (utility model), DE, DE (utility model), DK, DK (utility model), DM, DZ, EC, EE, EE (utility model), ES, FI, FI (utility model), GB, GD, GL, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (utility model), SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Continued on next page]

(54) Title: MULTILAYER INFRARED REFLECTING FILM WITH HIGH AND SMOOTH TRANSMISSION IN VISIBLE WAVELENGTH REGION AND LAMINATE ARTICLES MADE THEREFROM



(57) Abstract: A film includes a multilayer stack composed of unit cells having alternating optical layers of first and second diverse polymers A,B. The unit cells can consist essentially of two (AB), four (2A1B2C1B), or six layers (7A1B1A7B1A1B). The layers form an effective optical packet disposed between non-optical layers, the beginning and ending optical layers of which are selected to control an optical figure of merit such as spectral noise in the visible region. The arrangement of layers beginning at one end of the effective optical packet defines a specific cyclic permutation of the unit cell layer order, which provides a better figure of merit than an effective optical packet of similar design but having a different cyclic permutation.

WO 02/061469 A3

WO 02/061469 A3



(84) **Designated States (regional):** ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, 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, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) **Date of publication of the international search report:**
10 October 2002

Published:

— with international search report

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.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
8 August 2002 (08.08.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/061469 A3

(51) International Patent Classification⁷: G02B 5/28

(21) International Application Number: PCT/US02/01103

(22) International Filing Date: 15 January 2002 (15.01.2002)

(25) **Filing Language:** English

(26) **Publication Language:** English

(30) Priority Data:
60/261,942 15 January 2001 (15.01.2001) US

(71) Applicant (for all designated States except US): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(72) **Inventors; and**
(75) **Inventors/Applicants (for US only):** **LIU, Yaoqi J.** [US/US]; 2531 Schaller Drive East, Maplewood, MN 55119 (US). **SIEVERS, Jerry A.** [US/US]; 2552 Lockwood Drive, Mendota Heights, MN 55120 (US). **RUFF, Andrew T.** [US/US]; 686 Wesley Court, Mendota Heights, MN 55118 (US).

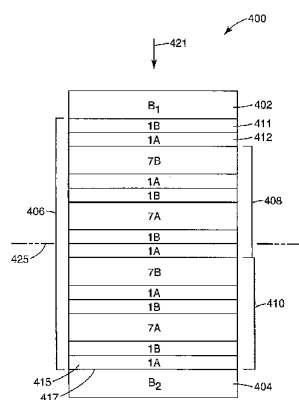
(74) **Agents:** JENSEN, Stephen C. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, Post Office Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

(81) **Designated States** (*national*): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE, CA (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, FI (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GF, GG, GM, HR, HU, IL, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,

[Continued on next page]

(54) Title: MULTILAYER INFRARED REFLECTING FILM WITH HIGH AND SMOOTH TRANSMISSION IN VISIBLE WAVELENGTH REGION AND LAMINATE ARTICLES MADE THEREFROM

(57) Abstract: A film includes a multilayer stack composed of unit cells having alternating optical layers of first and second dielectric polymers A,B. The unit cells can consist essentially of two (A/B), four (2A1B2C1B), or six layers (7A1B1A7B1A1B). The layers form an effective optical packet disposed between non-optical layers, the beginning and ending optical layers of which are selected to control an optical figure of merit such as spectral noise in the visible region. The arrangement of layers beginning at one end of the effective optical packet defines a specific cyclic permutation of the unit cell layer order, which provides a better figure of merit than an effective optical packet of similar design but having a different cyclic permutation.



WO 02/061469 A3

WO 02/061469 A3 

MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(88) Date of publication of the international search report:
10 October 2002

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KI, 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, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(48) Date of publication of this corrected version:
18 December 2003

(15) Information about Correction:
see PCT Gazette No. 51/2003 of 18 December 2003, Section II

Published:
with international search report

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.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/01103
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G02B5/26		
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) IPC 7 G02B		
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 practical, search terms used) EPO-internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 049 419 A (WHEATLEY JOHN A ET AL) 11 April 2000 (2000-04-11) cited in the application column 6, line 8 - line 21 column 6, line 51 - line 63 column 23, line 33 - line 65 figure 7	1-42
Y	---	43-47
Y	US 4 854 670 A (MELLOR CHARLES E) 8 August 1989 (1989-08-08) figure 5 column 4, line 37 - line 58	43-47
A	US 4 793 669 A (PERILLOUX BRUCE E) 27 December 1988 (1988-12-27) column 6, line 54 - line 59 --- -/-	18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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 relating 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 ** 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 which the document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 August 2002		Date of mailing of the international search report 26/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5918 Patentstein 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Luck, W

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 02/01103

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EISENHAMMER T ET AL: "OPTIMIZATION OF INTERFERENCE FILTERS WITH GENETIC ALGORITHMS APPLIED TO SILVER-BASED HEAT MIRRORS" APPLIED OPTICS, OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, WASHINGTON, US, vol. 32, no. 31, 1 November 1993 (1993-11-01), pages 6310-6315, XP000403649 ISSN: 0003-6935 chapter "4. Coding of the Optimization Problem" -----	18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family membersInternational Application No.
PCT/US 02/01103

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6049419	A	11-04-2000	CN 1285922 T EP 1055140 A1 JP 2002509279 T WO 9936808 A1	28-02-2001 29-11-2000 26-03-2002 22-07-1999
US 4854670	A	08-08-1989	US 4931315 A	05-06-1990
US 4793669	A	27-12-1988	US RE33729 E	29-10-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family member) (July 1992)

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 ジェリー・エイ・シーバーズ

アメリカ合衆国 5 5 1 2 0 ミネソタ州メンドタ・ハイツ、ロックウッド・ドライブ 2 5 5 2 番

(72)発明者 アンドリュー・ティ・ラフ

アメリカ合衆国 5 5 1 1 8 ミネソタ州メンドタ・ハイツ、ウェズリー・コート 6 8 6 番

Fターム(参考) 2H048 FA04 FA12 FA24 GA05 GA19 GA35 GA61

4F100 AG00 AK25 AK45 AR00A AR00B AR00D AT00C BA05 GB32 JD10

JN01A JN01B JN01D JN06A JN18A JN28