

(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2004-538188

(P2004-538188A)

(43) 公表日 平成16年12月24日(2004.12.24)

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

**B 3 2 B 27/08**  
**B 2 9 C 65/00**  
**E 0 6 B 3/62**  
**// B 2 9 L 9:00**

F I

B 3 2 B 27/08  
 B 2 9 C 65/00  
 E 0 6 B 3/62  
 B 2 9 L 9:00

テーマコード (参考)

2 E 0 1 6  
 4 F 1 0 0  
 4 F 2 1 1

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2003-520582 (P2003-520582)  
 (86) (22) 出願日 平成14年8月14日 (2002.8.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成16年2月17日 (2004.2.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/025837  
 (87) 国際公開番号 W02003/016047  
 (87) 国際公開日 平成15年2月27日 (2003.2.27)  
 (31) 優先権主張番号 60/313,186  
 (32) 優先日 平成13年8月17日 (2001.8.17)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

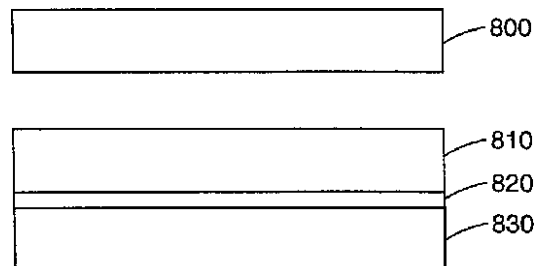
(71) 出願人 599056437  
 スリーエム イノベイティブ プロパティ  
 ズ カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-  
 1000, セント ポール, スリーエム  
 センター  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100098486  
 弁理士 加藤 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グレージング予備積層物、グレージング積層品、およびその製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、車両および建築での応用のためのグレージ  
 ング予備積層物およびグレージング積層品を提供する。該  
 グレージング予備積層物は、機能フィルム(830)と  
 ショック散逸層(810)の間の接着領域(820)に  
 おいて、ショック散逸層(810)に接着された機能フ  
 ィルム(830)を含む。該接着領域は、反応した有機  
 チタネートプライマーを含む。該グレージング予備積層  
 物は、約49℃より低い温度で製造され得る。また本発  
 明は、該グレージング予備積層物および該グレージ  
 ング積層品の製造方法を提供する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

機能フィルムの第1処理表面を形成するために、該機能フィルムの第1表面に第1有機チタネートプライマーを適用する工程、および  
グレージング予備積層物を形成するために、該機能フィルムの該第1処理表面と第1ショック散逸層を互いに接着させるように双方を接触させる工程、  
を含む、グレージング予備積層物を製造する方法。

## 【請求項 2】

該第1ショック散逸層が、前記接触工程の間約 120 ° F ( 49 ) 未満の温度を有する、請求項 1 または請求項 18 の方法。

10

## 【請求項 3】

該第1ショック散逸層が、前記接触工程の間約 50 ° F ( 10 ) ~ 約 100 ° F ( 38 ) の範囲の温度を有する、請求項 1 または請求項 18 の方法。

## 【請求項 4】

該機能フィルムの該第1表面が、ポリエステル、ポリアクリレート、アイオノマー、セルロースアセテート、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

## 【請求項 5】

該機能フィルムの該第1表面が、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン 2, 6 - ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレン 2, 6 - ナフタレート、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

20

## 【請求項 6】

該機能フィルムが、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、セーフティフィルム、偏光フィルム、防押込みフィルム、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

## 【請求項 7】

該第1ショック散逸層が、ポリ(ビニルブチラール)を含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

## 【請求項 8】

該第1有機チタネートプライマーが、前記適用工程の後に加水分解する、請求項 1 または請求項 18 の方法。

30

## 【請求項 9】

該第1有機チタネートプライマーが、テトラ - アルキルチタネート、チタネートキレート、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

## 【請求項 10】

該第1有機チタネートプライマーが、テトラ - エチルチタネート、テトラ - イソプロピルチタネート、テトラ - n - プロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、n - ブチルチタネートポリマー、テトラ - 2 - エチルヘキシルチタネート、テトラ - (オクチレングリコール)チタネート、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

40

## 【請求項 11】

該第1有機チタネートプライマーが、アセチルアセトナトチタン、アセト酢酸エチルチタン、テトラブタノレートチタンポリマー、またはそれらの組合せを含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

## 【請求項 12】

該第1有機チタネートプライマーが、テトラ - イソプロピルチタネートを含む、請求項 1 または請求項 18 の方法。

## 【請求項 13】

該第1有機チタネートプライマーが、プライマー溶液の重量基準で約 0.1 ~ 約 10 重量 % の範囲で有機チタネートを含む該プライマー溶液の形である、請求項 1 または請求項 18 の方法。

50

8の方法。

【請求項14】

前記接触工程後に、該グレージング予備積層物が、該機能フィルムと該第1ショック散逸層の間に、約10～約300N/mの範囲で180度のT型剥離を有する、請求項1または請求項18の方法。

【請求項15】

前記接触工程が、約1cm/秒～約150cm/秒の範囲の速さである、請求項1または請求項18の方法。

【請求項16】

該機能フィルムが、該第1表面の反対側に第2表面を有し、前記方法がさらに、  
該機能フィルムの第2処理表面を形成するために、該機能フィルムの該第2表面に第2有機チタネートプライマーを適用する工程、および  
該機能フィルムの該第2処理表面と第2ショック散逸層を互いに接着させるように接触させる工程、  
を含む、請求項1または請求項18の方法。

10

【請求項17】

該ショック散逸層が赤外線反射フィルムを含み、該ショック散逸層がポリ(ビニルブチラール)を含む、請求項1または請求項18の方法。

【請求項18】

機能フィルムの第1処理表面を形成するために、該機能フィルムの第1表面に第1有機チタネートプライマーを適用する工程、  
該機能フィルムの該第1処理表面と第1ショック散逸層を互いに接着させるように接触させる工程、および  
第1透明基材と該第1ショック散逸層を互いに結合する工程、  
を含み、該第1ショック散逸層が該機能フィルムの該第1処理表面と該第1透明基材との間にある、グレージング積層品を製造する方法。

20

【請求項19】

前記方法が、グレージング積層品を形成するために、該機能フィルム、該第1ショック散逸層、または該第1透明基材の少なくとも一つに対して、加熱、加圧またはそれらの組合せを施す工程をさらに含む、請求項18の方法。

30

【請求項20】

該機能フィルムと該第1ショック散逸層の間のT型剥離が、約10～約700N/mの範囲にある、請求項18または請求項19の方法。

【請求項21】

該機能フィルムが該第1表面の反対側に第2表面を有し、前記方法がさらに、  
該機能フィルムの第2処理表面を形成するために、該機能フィルムの該第2表面に第2有機チタネートプライマーを適用する工程、  
該機能フィルムの該第2処理表面と第2ショック散逸層を互いに接着させるように接触させる工程、および  
該第2ショック散逸層と第2透明基材を互いに結合する工程、  
を含み、該第2ショック散逸層が該機能フィルムの該第2処理表面と該第2透明基材との間にある、請求項18の方法。

40

【請求項22】

該第2有機チタネートプライマーが、約1 $\mu$ g/インチ<sup>2</sup>(0.2 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)～約30 $\mu$ g/インチ<sup>2</sup>(6 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>)の範囲にある量で適用される、請求項1または請求項18の方法。

【請求項23】

第1表面を第1有機チタネートプライマーで処理されて第1処理表面を形成する機能フィルム、および  
前記第1処理表面に接着された第1ショック散逸層、

50

を含む、グレージング予備積層物。

【請求項 2 4】

前記機能フィルムが、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、セーフティフィルム、偏光フィルム、防押込みフィルム、またはそれらの組合せを含む、請求項 2 3 または請求項 2 8 のグレージング予備積層物。

【請求項 2 5】

前記機能フィルムの該第1表面が、ポリエステル、ポリアクリレート、アイオノマー、セルロースアセテート、またはそれらの組合せを含む、請求項 2 3 または請求項 2 8 のグレージング予備積層物。

【請求項 2 6】

前記ショック散逸層がポリ（ビニルブチラール）を含む、請求項 2 3 または請求項 2 8 のグレージング予備積層物。

【請求項 2 7】

前記第1処理表面が、二酸化チタン、二酸化チタン水和物、または高分子量二酸化チタンの少なくとも1種を含む、請求項 2 3 または請求項 2 8 のグレージング予備積層物。

【請求項 2 8】

前記機能フィルムが、反対側の表面を第2有機チタネートプライマーで処理されて第2処理表面を形成し、そこで該グレージング予備積層物がさらに前記第2処理表面に接着された第2ショック散逸層を含む、請求項 2 3 のグレージング予備積層物。

【請求項 2 9】

前記機能フィルムが赤外線反射フィルムを含み、該第1有機チタネートプライマーがテトラ-アルキルチタネートを含み、該第1ショック散逸層がポリ（ビニルブチラール）を含む、請求項 2 3 または請求項 2 8 のグレージング予備積層物。

【請求項 3 0】

第1表面を第1有機チタネートプライマーで処理されて第1処理表面を形成する機能フィルム、および

前記第1処理表面に接着された第1ショック散逸層、および

前記第1ショック散逸層に結合された第1透明基材、

を含み、前記第1ショック散逸層が前記機能フィルムと前記第1透明基材の間にある、グレージング積層品。

【請求項 3 1】

前記第1処理表面が、二酸化チタン、二酸化チタン水和物、または高分子量二酸化チタンの少なくとも1種を含む、請求項 3 0 または請求項 3 2 のグレージング積層品。

【請求項 3 2】

前記機能フィルムが、反対側の表面を第2有機チタネートプライマーで処理されて第2処理表面を形成し、そこで該グレージング積層品がさらに、

前記第2処理表面に接着された第2ショック散逸層、および

前記第2ショック散逸層に結合された第2透明基材、

を含み、前記第2ショック散逸層が前記機能フィルムと前記第2透明基材の間にある、請求項 3 0 のグレージング積層品。

【請求項 3 3】

前記機能フィルムが赤外線反射フィルムを含み、該第1有機チタネートプライマーがテトラ-アルキルチタネートを含み、前記第1ショック散逸層がポリ（ビニルブチラール）を含み、前記第1透明基材がガラスを含む、請求項 3 0 または請求項 3 2 のグレージング積層品。

【請求項 3 4】

機能フィルムとショック散逸層の間に有機チタネートプライマーを供給する工程、および該機能フィルムと該ショック散逸層を互いに接着する工程、を含む方法。

【請求項 3 5】

10

20

30

40

50

さらに透明基材と該ショック散逸層を互いにする工程を含み、該ショック散逸層が該機能フィルムと該透明基材の間にある、請求項 34 の方法。

【請求項 36】

該ショック散逸層がポリ（ビニルブチラール）を含み、該有機チタネートプライマーがチタネートキレート、テトラ－アルキルチタネート、またはそれらの組合せを含む、請求項 34 または請求項 35 の方法。

【請求項 37】

機能フィルムとショック散逸層の間の接着領域で前記ショック散逸層に接着された前記機能フィルムを含む物品であって、前記接着領域が反応した有機チタネートプライマーを含む、物品。

10

【請求項 38】

前記ショック散逸層に結合された透明基材をさらに含み、前記ショック散逸層が前記機能フィルムと前記透明基材の間にある、請求項 37 の物品。

【請求項 39】

該ショック散逸層がポリ（ビニルブチラール）を含み、該反応した有機チタネートプライマーが二酸化チタン、二酸化チタン水和物、または高分子量二酸化チタンの少なくとも 1 種を含む、請求項 37 または請求項 38 の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、グレージング(glazing)予備積層物およびグレージング積層品に関する。さらに詳細には、本発明は、有機チタネートプライマーを用いて製造される、グレージング積層品およびグレージング予備積層物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の車および建築のグレージング積層品は、通常、2枚のガラスまたはプラスチック透明シートの上に可塑化ポリ（ビニルブチラール）（PVB）のエネルギー吸収またはショック散逸層を含んでいる。そのグレージング積層品は、ガラス間に PVB 層を配置し、その係合表面から空気を排除し、それからその PVB とガラスまたはプラスチックのシートを融着させるために、オートクレーブ中でその組立て体を加熱および加圧処理することによって製造される。そのようなグレージング積層品は、グレージング積層品を含む窓の性能を高めるために工夫された機能フィルムも含んでいた。例えば、そのグレージング積層品の安全性を改良するため、またはグレージング積層品を通して車あるいは建物への赤外線の入射を減少させるために、機能フィルムが使用されてきている。

30

【0003】

グレージング予備積層物は、PVB の 1 層以上の層に機能フィルムを接着させることによって製造される。グレージング予備積層物は、車または建築用のグレージング積層品を形成するために、ガラスまたはプラスチックの 1 枚またはそれ以上の透明シートに結合される。

【0004】

40

グレージング予備積層物を製造するために使用される常套的な製造プロセスは、通常、約 120°F (49℃) ~ 約 150°F (66℃) の範囲で PVB を加熱することを含む。これらの温度において、PVB は柔らかくなり、粘着性を有するようになって、機能フィルムに接着する。その接着強度は通常、グレージング予備積層物からグレージング積層品を形成する際に含まれるその後の工程の間、PVB と機能フィルムを一緒にしておくのに十分なものである。そのプロセスは、約 15 フィート / 分 (8 cm / 秒) のラインスピードに限定されていた。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

50

本発明は、車両および建築での応用のためのグレージング予備積層物およびグレージング積層品を提供する。本発明の他の側面は、グレージング予備積層物およびグレージング積層品を製造するための能率的な方法を提供する。特に、グレージング予備積層物およびグレージング積層品の両方が、有機チタネートプライマーを使用して製造される。

【0006】

一つの面で、本発明は、グレージング予備積層物を製造する方法を提供する。その方法は、機能フィルムとショック散逸層の間に有機チタネートプライマーを供給すること、そして機能フィルムをショック散逸層に接着させることを含んでいる。

【0007】

第二の面で、本発明は、グレージング予備積層物を提供する。グレージング予備積層物は、機能フィルムとショック散逸層の間の接着領域でショック散逸層に接着された機能フィルムを含む。その接着領域は、反応した有機チタネートプライマーを含む。 10

【0008】

第三の面で、本発明は、グレージング積層品を製造する方法を提供する。その方法は、機能フィルムとショック散逸層の間に有機チタネートプライマーを供給すること、機能フィルムをショック散逸層に接着させること、および該ショック散逸層が機能フィルムと透明基材の間になるように透明基材をショック散逸層に結合することを含んでいる。

【0009】

第四の面で、本発明は、グレージング積層品を提供する。グレージング積層品は、機能フィルムとショック散逸層の間の接着領域でショック散逸層に接着された機能フィルムを含む。その接着領域は、反応した有機チタネートプライマーを含む。ショック散逸層が機能フィルムと透明基材の間になるように、透明基材がショック散逸層に結合される。 20

【0010】

グレージング予備積層物は、通常、有機チタネートプライマーを含まない常套的なプロセスで使用されるよりも低い温度で製造され得る。例えば、グレージング積層品は、約120°F(49℃)未満の温度で製造され得る。ある実施態様で、グレージング予備積層物は、有機チタネートプライマーのない状態でそのような物品の製造に用いられ得るよりも10倍まで早い製造ラインスピードで製造され得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、グレージング予備積層物、およびグレージング予備積層物を製造する方法を供給する。該グレージング予備積層物は、機能フィルムとショック散逸層の間の接着領域でショック散逸層に接着された機能フィルムを含む。該接着領域は、反応した有機チタネートプライマーを含む。本発明は、またグレージング積層品、およびグレージング積層品を製造する方法を供給する。該グレージング積層品は、次のような順番で、透明基材、ショック散逸層、反応した有機チタネートプライマーを含む接着領域、および機能フィルムを含む。該グレージング積層品は、車両および建築での応用に使用され得る。 30

【0012】

本発明のグレージング予備積層物は、有機チタネートプライマーを含まない常套的なプロセスで使用されるよりも低い温度で製造され得る。そのより低い温度は、グレージング予備積層物を形成するために常套的なプロセスで使用されていたよりも早いラインスピードの適用を可能にする。 40

【0013】

一つの面で、本発明は、グレージング予備積層物を製造する方法を提供する。その方法は、機能フィルムとショック散逸層の間に有機チタネートプライマーを供給すること、そして機能フィルムをショック散逸層に接着させることを含んでいる。

【0014】

該機能フィルムは、例えば、セーフティフィルム、赤外線反射フィルム、紫外線反射フィルム、偏光フィルム、防押込みフィルム(anti-intrusion film)などを含む。機能フィルムは、光学フィルターとして機能し得る。ある実施態様で、該機能フィルムは、金属様 50

のもの、着色されたもの、染色されたもの、顔料で着色されたもの、または色味付け (tinted) されたものであり得る。妥当な金属様のフィルムの例は、米国特許第 5,091,258 号明細書に記載される。妥当な顔料で着色されたフィルムの例は、国際公開第 01/58989 号パンフレットに記載される。その機能フィルムは、一体式のまたは多層の構成を有し得る。妥当な多層フィルムの例は、参考としてここに挙げる国際公開第 01/96104 号パンフレットおよび米国特許第 5,877,895 号明細書に記載される。

【0015】

多層の構成を有した機能フィルムは、例えば機械的、化学的、光学的な障壁または接着目的に供する層状物またはコーティングを含む。例えば、多層の機能フィルムからなる層の 1 層以上の層は、引裂抵抗、磨耗抵抗、滑り性または不粘着性、紫外線吸収性、蛍光性、耐候性、ホログラフィクス、光拡散、液体および蒸気の透過抵抗、または液体および蒸気の拡散抵抗を提供し得る。そのような多層フィルムは、参考としてここに含める米国特許第 6,368,699 号明細書に記載される。

10

【0016】

該機能フィルムは、通常透明である。ここで用いられるように、「透明」(transparent)の語は、少なくともある量の光を物質に通過させるような物質を言う。ある実施態様で、透明物質は、25%より多くの、50%より多くの、75%より多くの、90%より多くの、95%より多くの、または100%の光を通過させる。

【0017】

機能フィルムの表面は、通常、例えばポリアクリレート、ポリエステル、アイオノマー、セルロースアセテート、またはそれらの組合せを含む。

20

【0018】

ここで用いられるように、「ポリアクリレート」(polyacrylate)の語は、アルキルアクリレートモノマー、アクリル酸モノマー、アルキルメタアクリレートモノマー、メタアクリル酸モノマー、アクリロニトリルモノマー、またはそのようなモノマーから製造されるポリマーまたはコポリマーを含む。アルキル基は、通常、約20個までの炭素原子を含む。ある実施態様で、アルキル基は、12個までまたは6個までの炭素原子を含む。妥当なアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル等を含む。

【0019】

ここで用いられるように、「ポリエステル」(polyester)の語は、少なくとも一種のジカルボン酸またはエステルを少なくとも一種のジオールと反応させて製造されるポリマーまたはコポリマーを含む。ある実施態様で、妥当なポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン 2,6-ナフタレート(PEN)、ポリエチレンイソフタレート、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリブチレン 2,6-ナフタレート(PBN)を含む。

30

【0020】

ポリエステルを製造するための妥当なジカルボン酸は、これらに限定されるものではないが、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸の全異性体(2,6-、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、1,8-、2,3-、2,4-、2,5-、2,7-、および2,8-)、4,4'-ビフェニルジカルボン酸およびその異性体のようなピ安息香酸、トランス-4,4'-スチルベンジカルボン酸およびその異性体、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸およびその異性体、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸およびその異性体、4,4'-ジベンゾフェノンジカルボン酸およびその異性体、2-クロロテレフタル酸および2,5-ジクロロテレフタル酸のようなハロゲン化芳香族ジカルボン酸、t-ブチルイソフタル酸およびナトリウムスルホン化イソフタル酸のような他の置換芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸およびその異性体と2,6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸およびその異性体のようなシクロアルカンジカルボン酸、2環または多環ジカルボン酸(例えばノルボルナンおよびノルボルネンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、およびビスクロ-オクタンジカルボン酸の種々の異性体)、アルカンジカルボン酸(例えばセバシ

40

50

ン酸、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸)、および縮合環芳香族炭化水素のジカルボン酸異性体(例えばインデン、アントラセン、フェナントレン、ベンゾナフタレン、フルオレン等)を含む。一方、ジメチルテレフタル酸のようなこれらのモノマーのアルキルエステルも使用されて良い。

#### 【0021】

ポリエステル製造のための妥当なジオールは、これらに限定されるものではないが、直鎖または枝分れしたアルカンジオールまたはグリコール(例えばエチレングリコール、トリメチレングリコールのようなプロパングリコール、テトラメチレングリコールのようなブタングリコール、ネオペンチルグリコールのようなペンタングリコール、ヘキサングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタングリコール、および高級ジオール)、エーテルグリコール(例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール)、3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルプロピル - 3 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルプロパノエートの鎖状 - エステルジオール、シクロアルカングリコール(例えば1, 4 - シクロヘキサジメタノールおよびその異性体と1, 4 - シクロヘキサングリコールおよびその異性体)、2環または多環ジオール(例えばトリシクロデカンジメタノール、ノルボルナジメタノール、ノルボルネンジメタノール、およびビスシクロ - オクタジメタノールの種々の異性体)、芳香族グリコール(例えば1, 4 - ベンゼンジメタノールおよびその異性体、1, 4 - ベンゼングリコールおよびその異性体、ビスフェノールAのようなビスフェノール、2, 2' - ジヒドロキシビフェニルおよびその異性体、4, 4' - ジヒドロキシメチルビフェニ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)ベンゼンおよびその異性体)、およびジメチルまたはジエチルジオールのようなこれらのジオールの低級アルキルエーテルまたはジエーテルを含む。

#### 【0022】

ポリエステル分子に枝分れした構造を付与するために供し得る、3官能または多官能モノマーは、またコモノマーとしても使用されうる。それらは、カルボン酸、エステル、ヒドロキシまたはエーテルタイプのいずれでも良い。その例は、これらに限定されるものではないが、トリメット酸とそのエステル、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールを含む。またコモノマーとして妥当なものは、パラヒドロキシ安息香酸と6 - ヒドロキシ - 2 - ナフタレンカルボン酸およびそれらの異性体のようなヒドロキシカルボン酸を含む混合官能基のモノマー、および5 - ヒドロキシイソフタル酸等のような混合官能基の3官能または多官能コモノマーである。

#### 【0023】

ここで用いられるように、「アイオノマー」(ionomer)の語は、ポリマーまたはコポリマーを含むイオンを言う。妥当なアイオノマーは、E. I. Du Pont de Nemours & Co. (ウィルミントン(Wilmington)、デラウェア州)から商品名「SURLYN」で商業的に入手できるポリ(エチレン - コ - メタアクリル酸)を含む。他のアイオノマーは、Exxon Chemical (ヒューストン(Houston)、テキサス州)から商品名「IOTEK」として、およびNetwork Polymers (アクロン(Akron)、オハイオ州)から商業的に入手できる。

#### 【0024】

ここで用いられるように、「セルロースアセテート」(cellulose acetate)の語句は、セルロースのアセテートエステルを含むポリマーまたはコポリマーを言う。セルロースアセテートは、ジアセテートまたはトリアセテートであり得る。

#### 【0025】

該機能フィルムは、ショック散逸層に接着される。該ショック散逸層は、車両および建築用のグレーディング積層品に保護特性を付与する。ここで用いられるように、「ショック散逸」(shock dissipating)の語句は、エネルギー吸収の層を含む。ショック散逸層は、これらに限定されるものではないが、通常ポリ(ビニルブチラール)(PVB)を含む。PVBは、例えばE. I. Du Pont de Nemours & Co. (ウィルミントン(Wilmington)、デラウェア州)から商品名「BUTACITE」で、Solut

10

20

30

40

50



ia Inc. (セントルイス (St. Louis)、ミズリー州) から商品名「SAFLEX」で、H. T. Troplast (ドイツ) から商品名「TROSIFOL」で、積水 (日本) から商品名「S-LEC」で、フィルムとして商業的に入手できる。

【0026】

ある実施態様で、該ショック散逸層はテクスチャー表面 (textured surface) を有する。そのテクスチャーは、ショック散逸層が機能フィルムに接着されるときに、空気を逃がすことを可能にする溝を明確にするものである。

【0027】

有機チタネートプライマーは、該機能フィルムと該ショック散逸層の間に備えられる。該有機チタネートプライマーは、ショック散逸層または機能フィルムのいずれかに適用され得る。有機チタネートプライマーは、テトラ - アルキルチタネート、チタネートキレート、またはそれらの組合せを含む。妥当な有機チタネート化合物は、E. I. Du Pont de Nemours & Co. (ウィルミントン (Wilmington)、デラウェア州) から商品名「TYZOR」として、および Akzo Nobel (オランダ) から入手できる。

10

【0028】

妥当なテトラ - アルキルチタネートは、約 2 ~ 約 10 の炭素原子を有するアルキル基を含む。特定のテトラ - アルキルチタネートは、例えば、テトラ - エチルチタネート、テトラ - n - プロピルチタネート、テトラ - イソプロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、n - ブチルチタネートポリマー、テトラ - 2 - エチルヘキシルチタネート、およびそれらの組合せを含む。該アルキル基は、1 個以上のヒドロキシ基で置換され得る。ヒドロキシ基置換されたアルキル基を持つ有機チタネートの例は、テトラ - (オクチレングリコール) チタネートである。

20

【0029】

妥当なチタネートキレートは、例えばアセチルアセトナトチタン、アセト酢酸エチルチタン (Titanium ethylacetoacetate)、テトラブタノレートチタンポリマー (Titanium tetra butanolate polymer)、およびそれらの組合せを含む。

【0030】

該有機チタネートプライマーは、そのものの形またはプライマー溶液の形で該機能フィルムまたは該ショック散逸層のいずれかに適用され得る。ある実施態様で、そのものの形の有機チタネートプライマーの使用は、グレージング予備積層物またはグレージング積層物を曇りまたは不透明にし得る。プライマーは、通常プライマー溶液を形成するために溶剤に希釈される。ある実施態様で、該有機チタネートは、約 10 重量 % までの濃度でプライマー溶液中に存在し得る。プライマー溶液中の有機チタネートの濃度は、通常少なくとも約 0.1 重量 % である。例えば、有機チタネートの濃度は、プライマー溶液の約 0.1 ~ 約 10 重量 %、約 0.1 ~ 約 5 重量 %、または約 0.1 ~ 約 1 重量 % の範囲にあり得る。

30

【0031】

プライマー溶液の溶剤は、該機能フィルムおよび該ショック散逸層の組成、有機チタネートプライマー組成、および塗布条件によって変化し得る。妥当な溶剤は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、またはそれらの組合せを含む。妥当な溶剤の特定の例には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、酢酸エチル、アセトン、ヘキサン、ヘプタン、およびトルエンが含まれる。ある実施態様で、該溶剤は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、またはそれらの組合せのようなアルコールである。

40

【0032】

該プライマー溶液は、該機能フィルムまたは該ショック散逸層に塗られる。反応した有機チタネートプライマーの層が生成する。ある実施態様で、該有機チタネートプライマーは加水分解を受け、または加水分解と濃縮を受ける。その反応生成物は、温度、有機チタネートの組成、および存在する水分量に依存している。水分は、有機チタネートプライマー

50

の加水分解に有利である。テトラ - アルキルチタネートは、通常チタネートキレートよりも早く加水分解する。一般に、アルキル基の分子量が高い程、テトラ - アルキルチタネートの加水分解速度が低い。もし、有機チタネートプライマーの加水分解が早すぎると、グレージング予備積層物が曇って見え得る。

#### 【 0 0 3 3 】

該プライマー溶液は、通常機能フィルムをショック散逸層に接着する前に乾燥される。有機チタネートプライマー溶液中の溶剤は、該反応したプライマーのコーティングまたは層を機能フィルムまたはショック散逸層の表面に残して、蒸発され得る。反応した有機チタネートプライマーは、約  $1 \mu\text{g} / \text{インチ}^2$  ( $0.2 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ ) ~ 約  $30 \mu\text{g} / \text{インチ}^2$  ( $5 \mu\text{g} / \text{cm}^2$ ) の量で存在し得る。ある実施態様で、該反応した有機チタネートプライマーは、二酸化チタン、二酸化チタン水和物、または二酸化チタンのポリマー、またはそれらの組合せを含む。反応したチタネートプライマーは、非晶質であり得て、機能フィルムまたはショック散逸層の表面に透明で連続または不連続のコーティングを形成し得る。

10

#### 【 0 0 3 4 】

本発明の一つの実施態様は、機能フィルムの第1表面に第1有機チタネートプライマーを適用して第1処理表面を形成する工程を含む、グレージング予備積層物を製造する方法を提供する。該機能フィルムの第1処理表面は、第1ショック散逸層に接着するように接触させられる。

#### 【 0 0 3 5 】

グレージング予備積層物を製造する該方法の他の実施態様で、該機能フィルムは、第1表面において第1有機チタネートプライマーで処理され、第1表面の反対側の第2表面において第2有機チタネートプライマーで処理される。その第1表面および第2表面の処理用に使われる有機チタネートプライマーは、同一または異なるものであり得る。その方法は、該機能フィルムの第1処理表面を第1ショック散逸層に接着させるように接触させること、および該機能フィルムの第2処理表面を第2ショック散逸層に接着させるように接触させることを含む。該第1および第2ショック散逸層は、同一または異なるものであり得る。該機能フィルムは、二つのショック散逸層間に挟まれる。

20

#### 【 0 0 3 6 】

一般的に、該機能フィルムおよびショック散逸層は、ロールの形で得られるポリマーフィルムである。グレージング予備積層物の製造プロセスは、連続または不連続であり得る。連続プロセスにおいて、有機チタネートプライマーの機能フィルムまたはショック散逸層への適用は、機能フィルムのショック散逸層への接着プロセスと直結している。グレージング予備積層物を製造する不連続プロセスにおいて、有機チタネートプライマーの適用は、機能フィルムのショック散逸層への接着プロセスと別に実施される。

30

#### 【 0 0 3 7 】

該有機チタネートプライマー溶液は、これらに限定されるものではないが、スプレー、ロールコーティングまたは浸漬を含む種々の方法を使用して、機能フィルムまたはショック散逸層に塗布され得る。ある実施態様で、前置定量方式での塗布が均一コーティングを提供する。一つの実施例では、グラビアロールを使用して、有機チタネートプライマーが塗布される。

40

#### 【 0 0 3 8 】

該ショック散逸層は、インラインで、または前もって準備されたロール状のフィルムとして供給され得る。ロール状のフィルムとして供給される場合に、任意の剥離ライナーが、ショック散逸層をそれ自体に付着しないようにしておくために使用され、該ショック散逸層を反応した機能フィルムへ接着させる前に除去され得る。他の実施態様で、該ショック散逸層が、ライナー無しの形でフィルムとして供給され、約 10 に維持され得る。冷却が、ショック散逸層の粘着性を減少させ、ショック散逸層をそれ自体に付着しないようにする。

#### 【 0 0 3 9 】

50

もしショック散逸層が冷却されれば、この層を機能フィルムへ接着させる前に、程よい加熱が望ましいかもしれない。加熱は、例えば輻射、伝導または対流の加熱を使用して施され得る。一つの実施態様で、ロール状のフィルムが巻き出された後に、赤外線ヒーターがショック散逸層の片側または両側に設置される。他の実施態様で、その層の温度を高めるために、巻き出されたショック散逸層が加熱されたロールの上を通過し得る。ショック散逸層の加熱の代わりに、またはそれに加えて、機能層が加熱され得る。

#### 【0040】

該機能フィルムとショック散逸層の両方を合わせて同じロールに巻くことによって、または1個以上のローラーにそれらを通すことによって、機能フィルムとショック散逸層が接着され得る。機能フィルムとショック散逸層の間に施された有機チタネートプライマーを含むグレージング予備積層物は、約120°F(49℃)未満の温度で製造され得る。ある実施態様で、該グレージング予備積層物は、約100°F(38℃)未満または約80°F(27℃)未満の温度で形成され得る。例えば、本発明のグレージング予備積層物は、約50°F(10℃)~約100°F(38℃)の範囲、または約60°F(16℃)~約80°F(27℃)の範囲の温度で製造され得る。

10

#### 【0041】

該グレージング予備積層物は、機能フィルムとショック散逸層の間に有機チタネートプライマーを使用することなく製造され得るそのような物品よりも10~30倍まで早いラインスピードで形成され得る。そのラインスピードは、通常約2フィート/分(1cm/秒)よりも早く、または約10フィート/分(5cm/秒)よりも早い。ある実施態様で、本発明のグレージング予備積層物を製造するラインスピードは、約15フィート/分(8cm/秒)よりも早くなり得る。約100フィート/分(50cm/秒)までの、約150フィート/分(75cm/秒)までの、または約300フィート/分(150cm/秒)までのラインスピードが、採用され得る。例えば、そのラインスピードは、約2フィート/分(1cm/秒)~約300フィート/分(150cm/秒)の範囲、約10フィート/分(5cm/秒)~約150フィート/分(75cm/秒)の範囲、または約15フィート/分(8cm/秒)~約100フィート/分(50cm/秒)の範囲になり得る。他の実施態様で、約2フィート/分(1cm/秒)~約100フィート/分(50cm/秒)の範囲のラインスピードが使用され得る。

20

#### 【0042】

本発明のグレージング予備積層物を形成するために、任意に、圧力が適用され得る。例えば、圧力をかけるために、ニップロール装置、加圧チャンバー、または定盤が使用され得る。ある実施態様で、その圧力は、約15ポンド/インチ(296kg/m)~約100ポンド/インチ(1790kg/m)である。

30

#### 【0043】

グレージング予備積層物の接着強度は、さらなるプロセスおよび処理の間に、機能フィルムとショック散逸層を分離しないようにしておくのに十分なものである。例えば、機能フィルムの処理された表面とショック散逸層間の接着強度は、以下に述べる180度のT型剥離を用いて測定して、約10~約50N/mの範囲、約10~約100N/mの範囲、または約10~約300N/mの範囲にある。

40

#### 【0044】

グレージング予備積層物のある実施態様で、機能フィルムの一部が、該グレージング予備積層物の外側端部近くで除去される。そのような技術の例が、参考としてここに含める米国特許出願第10/038642号明細書にある。該機能フィルムとショック散逸層は、機能フィルムまたはショック散逸層のいずれに損傷を与えることもなく、部分的に分離され得る。

#### 【0045】

プロセス条件は、グレージング予備積層物の異なる層間の接着を調整するために変更され得る。より低い接着強度は、例えば接着プロセスの間にそれらの層に適用される圧力を低下させること、フィルムと周囲の温度を低くして操作すること、機能フィルムとショック

50

散逸層間に供給される有機チタネートプライマーの量を少なくすること、およびラインスピードを増加させる（例えば保圧時間を短くする）ことによって得られ得る。

【0046】

ある実施態様で、テクスチャー表面を有するショック散逸層は、グレージング予備積層物の接着強度を低下させるために使用され得る。テクスチャー表面は、本発明のグレージング予備積層物を製造するために採用される比較的低い温度と共に有利に使用され得る。テクスチャー表面は、約100°F（38℃）までの温度に保持され得る。グレージング予備積層物は、ショック散逸層の一部のみが機能フィルムに接着するように形成され得る。例えば、凹領域および凸領域を備えたテクスチャー表面を有するショック散逸層において、グレージング予備積層物は、凸領域でのみショック散逸層が機能フィルムに接着するように形成され得る。機能フィルムは、通常グレージング積層品の形成前に該グレージング予備積層物の外側部分から除去され得る。

10

【0047】

接着工程に続いて、グレージング予備積層物は、任意に、x-y表上に置かれて、車または建築用のグレージング積層品に組込むための特別なパターンに合せて切断され得る。インラインでまたは同じ場所で実施されるその切断工程と接着工程は、グレージング予備積層物を製造するためのプロセスコストを低減する。

【0048】

第二の面で、本発明はグレージング予備積層物を提供する。図2に示されるように、該グレージング予備積層物は、機能フィルム830とショック散逸層810間の接着領域820で、ショック散逸層810に接着された機能フィルム830を含む。該接着領域は、反応した有機チタネートプライマーを含む。

20

【0049】

図1に示されるグレージング予備積層物の一つの実施態様で、該グレージング予備積層物は、第1処理表面300を形成するために、第1有機チタネートプライマーで処理された第1表面を有する機能フィルム400を含む。ショック散逸層200が、該機能フィルムの処理表面に接着される。

【0050】

図1に示されるグレージング予備積層物のもう一つの実施態様で、該機能フィルム400が、第1処理表面300を形成するために第1有機チタネートプライマーで処理された第1表面と、第2処理表面500を形成するために第2有機チタネートプライマーで処理された、第1表面と反対側の第2表面とを有する。第1および第2の有機チタネートプライマーは、同一または異なるものであり得る。第1ショック散逸層200が、該機能フィルムの第1処理表面に接着され、第2ショック散逸層600が、該機能フィルムの第2処理表面に接着される。該処理された機能フィルムが、2層のショック散逸層間に挟まれる。

30

【0051】

第三の面で、本発明はグレージング積層品の製造方法を提供する。該方法は、機能フィルムとショック散逸層の間に有機チタネートプライマーを供給すること、該機能フィルムを該ショック散逸層に接着させること、および該ショック散逸層が該機能フィルムと透明基材の間にあるように該透明基材を該ショック散逸層に結合させることを含む。

40

【0052】

該透明基材は、ガラス、ポリカーボネート、ポリアクリレート、または特別な用途のために望まれる性質を持った他の材料から製造され得る。透明基材は、硬質性または可撓性であり得て、平面状またはカーブ状であり得る。

【0053】

一つの実施態様で、機能フィルムの第1表面に第1有機チタネートプライマーを塗布して該機能フィルムの第1処理表面を形成すること、該機能フィルムの第1処理表面を第1ショック散逸層と接着するように接触させること、および第1透明基材を該第1ショック散逸層に結合させることによって、グレージング積層品が形成され得る。該第1ショック散逸層は、該第1透明基材と該機能フィルムの第1処理表面の間に挟まれる。

50

## 【 0 0 5 4 】

他の実施態様で、該機能フィルムは、第1表面において第1有機チタネートプライマーで処理され、該第1表面の反対側の第2表面において第2有機チタネートプライマーで処理される。第1および第2の表面の処理に使用される有機チタネートプライマーは、同一または異なるものであり得る。その方法は、第1機能フィルムの第1処理表面を第1ショック散逸層と接着するように接触させること、および該機能フィルムの第2処理表面を第2ショック散逸層と接着するように接触させることを含む。第1および第2のショック散逸層は、同一または異なるものであり得る。該機能フィルムは、その2つのショック散逸層の間に挟まれる。それらのショック散逸層が処理された機能フィルムと透明基材の間にあるように、該第1ショック散逸層は第1透明基材に結合され、該第2ショック散逸層は第2透明基材に結合される。

10

## 【 0 0 5 5 】

該透明基材のショック散逸層への結合は、熱、圧力、またはそれらの組合せの適用を含み得る。例えば、グレージング積層品を形成するのに、オートクレーブが使用され得る。ある実施態様で、オートクレーブ条件が、約150 までの温度、約200 p s i ( 1 4 0 0 k P a ) までの圧力、および約120分までのサイクルタイムを含む。例えば、約60分～約120分の間に、約130 ～約150 の温度範囲、および約170 p s i ( 1 1 9 0 k P a ) ～約200 p s i ( 1 4 0 0 k P a ) の圧力範囲で、グレージング積層品がオートクレーブ処理され得る。結合の後、グレージング積層品は、機能フィルムとショック散逸層の間で、180度のT型剥離試験による、約10～約300 N / m の範囲、または約10～約700 N / m の範囲の接着強度を有し得る。

20

## 【 0 0 5 6 】

ある実施態様で、グレージング積層品は、グレージング予備積層物から製造され得る。他の実施態様で、ショック散逸層を機能フィルムに接着する前に、該ショック散逸層が透明基材に結合され得る。

## 【 0 0 5 7 】

第四の面で、本発明はグレージング積層品を提供する。図2に示されるように、グレージング積層品は、機能フィルム830とショック散逸層810間の接着領域820で、ショック散逸層810に接着された機能フィルム830を含む。該接着領域は、反応した有機チタネートプライマーを含む。ショック散逸層が機能フィルムと透明基材の間にあるように、該ショック散逸層が透明基材に結合される。

30

## 【 0 0 5 8 】

図1に示される一つの実施態様で、グレージング積層品は、第1処理表面300を形成するために、第1有機チタネートプライマーで処理された第1表面を有する機能フィルム400を含む。第1ショック散逸層200は、該機能フィルムの第1処理表面に接着されている。該ショック散逸層が機能フィルムと第1透明基材の間にあるように、該透明基材100が該第1ショック散逸層に結合されている。

## 【 0 0 5 9 】

図1に示されるもう一つの実施態様で、グレージング積層品は、第1処理表面300を形成するために第1有機チタネートプライマーで処理された第1表面と、第2処理表面500を形成するために第2有機チタネートプライマーで処理された第2表面を有する機能フィルム400を含む。該第1および第2の有機チタネートプライマーは、同一または異なるものであり得る。第1ショック散逸層200は機能フィルムの該第1処理表面に接着され、第2ショック散逸層600は機能フィルムの該第2処理表面に接着される。該第1および第2のショック散逸層は、同一または異なるものであり得る。第1透明基材100は該第1ショック散逸層に結合され、第2透明基材700は該第2ショック散逸層に結合される。該第1ショック散逸層は機能フィルムと第1透明基材の間にあり、該第2ショック散逸層は機能フィルムと第2透明基材の間にある。

40

## 【 実施例 】

## 【 0 0 6 0 】

50

試験方法180度のT型剥離試験

接着強度を測定するために使用された180度のT型剥離試験は、200ポンド(0.91kg)のロードセルを備えたMTS型力試験機またはそれと同等なものを使用して73.4±3.6°F(23±2)で実施された。グレージング予備積層物が、1インチ×8インチ(2.5cm×20.3cm)の試験片に切断された。グレージング予備積層物の約1インチ(2.5cm)が、力試験機の空気圧グリップへの取り付けを可能にするために手で注意深く分離された。そのショック散逸層が下方のMTS空気圧グリップに把持され、機能フィルムが上方のMTS空気圧グリップに把持された。双方のグリップ間の距離は、2インチ(5cm)だった。そのクロスヘッド速度は、12インチ/分(30.5cm/分)に設定された。全引き長さは100mm(3.9インチ)であり、25mm(1インチ)で開始し100mm(3.9インチ)で終了することによって、データが収集された。平均剥離力が記録された。試験は、他の2個のサンプルを使用して繰り返された。3個のサンプルについての平均が記録された。

10

【0061】

フィルム温度

フィルムの温度が、赤外線高温計で測定された。

【0062】

実施例1

SRFと称される機能フィルムが、テトラ-イソプロピルチタネートを含むプライマー溶液で処理された。その機能フィルムは、米国特許出願第09/590,924号明細書に記載される赤外線を反射する多層のポリマーフィルムであり、約51μmの厚さを有していた。機能フィルムは、DuPont TYZOR(テトラ-イソプロピルチタネート「TPT」)0.5wt%のイソプロピルアルコール溶液でコートされた。そのプライマー溶液は、TYZORをイソプロピルアルコール中に混合するために、ドラムミキサーを備えた55ガロン缶中で準備された。混合の後、そのプライマー溶液は、有機チタネートプライマー溶液を機能フィルムに塗布するために、150ライングラビアロールが使用されたグラビアコーターに搬送された。塗布された機能フィルムは、乾燥するために、66に加熱された10フィートの長さのオープンに約120フィート/分(61cm/秒)の速度で通された。機能フィルムの両側が上記のようにコートされた。

20

30

【0063】

有機チタネートプライマーで処理された機能フィルムは、約60-65のジュロメーターを有する2-ロール式のゴムコートニップロールを使用して、SOLUTIA(セントルイス(S t . L o u i s )、ミズリー州)から入手できる厚さ15ミル(0.015インチ、0.38mm)のPVB層(SAFLEX AR-11)に積層された。ロール間の隙間は、0.0インチ(0.0cm)であった。ロール速度は、約100フィート/分(51cm/秒)であった。それらの材料および装置は、22に調整された。

【0064】

機能フィルムの処理表面とPVB層間における、上記の180度のT型剥離試験による接着強度が0.2ポンド/インチ(35N/m)であった。

40

【0065】

比較例2

実施例1で述べられたのと同様の予備積層条件を用いて、フィルムサンプルが以下のように個々に処理された。

下塗されていない赤外線反射ポリマーフィルム(米国特許出願第09/590,924号明細書に記載;SRFと言う)

比較例2-1 空気コロナ処理されたSRF

比較例2-2 窒素コロナSRF

比較例2-3 DuPont Melinex 454 PET フィルム

【0066】

50

180度のT型剥離試験結果は、測定可能な結合が形成されなかったことを示した。

#### 【0067】

##### 実施例3

室温で程よい圧力の下でHT Tropplast Trosifol PV3510 PVBの平坦な面側に結合する性能の観点で、種々のプライマーおよび表面処理を評価するために、次のサンプルが準備されて試験された。

実施例3-1 0.125w% Tyzor TPTで下塗されたSRF

実施例3-2 0.5w% Tyzor TPTで下塗されたSRF

実施例3-3 1w% Tyzor TPTで下塗されたSRF

比較例3-1 下塗なしSRF

比較例3-2 空気コロナ処理されたSRF

比較例3-3 窒素コロナ処理されたSRF

比較例3-4 Dupont Melinex 454 フィルム

10

#### 【0068】

下塗されたフィルムサンプルが、HT Tropplast Trosifol PV3510 PVBの平坦な面側に合わされて、次いでゴムでコートされたニップに通された。それらのニップロールは、4インチ(10.2cm)の直径で、60-65のジュロメータのゴムでコートされ、ニップの両端に積み重ねられた直径1インチ(2.5cm)の空気圧シリンダーとで、ニップ上の圧力が95ポンド/インチ<sup>2</sup>(1700kg/m)であった。ラインスピードは、約10フィート/分(5.1cm/秒)であった。室、フィルムおよび装置の温度は、21であった。

20

#### 【0069】

Tyzor TPTで下塗されたフィルム(全濃度)のみが、これらの条件下でHT Tropplast Trosifol PV3510 PVBの平坦な面側に接着した。他の全ての処理およびコーティングは、結合を促進することなく、また結合を形成させなかった。

#### 【0070】

##### 実施例4

室温で程よい圧力の下でSolutia Saflex AR-11 PVBの平坦な面側に結合する性能の観点で、種々のプライマーおよび表面処理を評価するために、次のサンプルが準備されて試験された。

30

実施例4-1 0.125w% Tyzor TPTで下塗されたSRF

実施例4-2 0.5w% Tyzor TPTで下塗されたSRF

実施例4-3 1w% Tyzor TPTで下塗されたSRF

比較例4-1 空気コロナ処理されたSRF

比較例4-2 窒素コロナ処理されたSRF

比較例4-3 Dupont Melinex 454 フィルム

#### 【0071】

2枚のフィルムの間で結合を生じさせる試みとして、下塗されたフィルムサンプルが、Solutia Saflex AR-11 PVBの平坦な面側に合わされて、次いでゴムでコートされたニップに通された。それらのニップロールは、4インチ(10.2cm)の直径で、60-65のジュロメータのゴムでコートされ、ニップの両端に積み重ねられた直径1インチ(2.5cm)の空気圧シリンダーとで、ニップ上の圧力が95ポンド/インチ<sup>2</sup>(1700kg/m)であった。

40

#### 【0072】

ラインスピードは、約10フィート/分(5.1cm/秒)であった。室、フィルムおよび装置の温度は、21であった。

#### 【0073】

Tyzor TPTで下塗されたフィルム(全濃度)のみが、これらの条件下でSolutia Saflex AR-11 PVBの平坦な面側に接着した。他の全ての処理お

50

よびコーティングが、結合を早めることなく、また結合を形成させなかった。

【0074】

#### 実施例 5

Tyzor TPT が、低温低圧の条件下で種々のポリマーフィルムを PVB に結合させるためのプライマーとして評価された。

【0075】

298.5 グラムのメタノールと 1.5 グラムの Tyzor TPT をガラスジャーに入れて、Tyzor TPT 0.5 wt % のメタノール溶液が準備された。そのジャーが蓋をされ、有機チタネートをメタノールに混合するために、30 秒間振られた。大気中の水分への露出が、最小にされた。

10

【0076】

各フィルムサンプルは、10 インチ × 10 インチ (24.5 cm × 24.5 cm) の正方形に切断された。そのサンプルは、12 インチ × 12 インチ × 0.25 インチ (30.5 cm × 30.5 cm × 0.6 cm) の厚いガラス板にテープで貼り付けられた。3 グラムのプライマー溶液が、そのフィルムの中心に施された。そのフィルムサンプルの露出された表面上にその溶液を均等に広げるために、柔らかいポリエステルクロスが使用された。過剰のプライマー溶液は、そのポリエステルクロスで吸収された。コーティングの後すぐに、そのフィルムサンプルは、乾燥のため 90 分のオープン内に 2 分間置かれた。

【0077】

積層物は、Hix Corporation (ピッツバーグ (Pittsburg)、カンザス州) によって製造された Basix B-400 ラミネーターを使用して準備された。その最上プレートの温度は 30 であり、程よい圧力が用いられた。厚さ 15 ミルの Solutia RK-11 PVB の 6 インチ × 8 インチ (15.2 cm × 20.3 cm) のピースが、より平坦な面を上にして低い方のプレート上の中心に置かれた。フィルムサンプルは、下塗された面側が PVB に面するように PVB 上の中心に置かれた。2 個の部材を結合させるために、プレス手段が 12 秒間締められた。12 秒の後、そのプレスが開放され、サンプルが取り出された。

20

【0078】

それらのフィルムが厚さ 15 ミルの Solutia RK-11 PVB に積層された後、その積層物が 180 度の T 型剥離力について試験された。

30

【0079】

【表 1】



表 1 : 種々の機能フィルムの評価

フィルム	厚さ	プライマー	180° 剥離力 (N/m)	
SRF (PET)	2 ミル	TPT	19	
SRF (PET)	2 ミル	なし	1	
SRF (PEN)	2 ミル	TPT	20	
SRF (PEN)	2 ミル	なし	0	
SRF (PET)	2 ミル	Corona	2	10
Surlyn	7 ミル	TPT	31	
Surlyn	7 ミル	なし	0	
Dupont melinex 454	4 ミル	TPT	28	
Dupont Melinex 454	4 ミル	なし	1	
ポリカーボネート	7 ミル	TPT	19	
ポリカーボネート	7 ミル	なし	0	
アセテート	5 ミル	TPT	13	
アセテート	5 ミル	なし	0	
ポリエチレン	2 ミル	TPT	0	20
ポリエチレン	2 ミル	なし	0	
ポリプロピレン	3 ミル	TPT	0	
ポリプロピレン	3 ミル	なし	0	
PVC	4 ミル	TPT	0	
PVC	4 ミル	なし	0	
PFA	2 ミル	TPT	0	
PFA	2 ミル	なし	0	
FEP	2 ミル	TPT	0	
FEP	2 ミル	なし	0	30

PFA=パーフルオロアルコキシフルオロカーボン

FEP=弗素化エチレン-プロピレン

PVC=可塑化ポリ塩化ビニル

Dupont melinex 454=PET

PET=ポリエチレンテレフタレート

PEN=ポリエチレンナフタレート

Surlyn=アイオノマー

Corona=0.65 j/cm<sup>2</sup>

TPT=テトライソプロピルチタネート

Acetate=セルロースアセテート

40

#### 【 0 0 8 0 】

T y z o r T P T が、低温低圧の条件下で種々のポリマーフィルムを P V B に結合させるためのプライマー / 接着促進剤として有効に機能した。有機チタネートプライマーの使用で、その P V B ショック散逸層が、ポリエステル ( P E N 、 P E T 、 およびポリカーボネートを含む ) 、アイオノマー、およびセルロースアセテートのフィルムに接着した。

#### 【 0 0 8 1 】

#### 実施例 6

50

S R F フィルムが、150ラインのグラビアロールを使用して、Tyzor TPT 0.5wt%のIPA溶液でコートされ、150°F(66)に設定されたオープン中で乾燥された(実施例6-1)。S R F フィルムの他のサンプルは下塗されなかった(比較例6-1)。PVBが、圧力をかけるニップロールを使用することなく、下塗されたフィルムと下塗されなかったフィルムに接触させられた。

【0082】

S R F 機能フィルムが、同一のコア - 上に一緒に巻き上げることによって、Solutia RK-11 PVBショック散逸層の平坦な面側に接触させられた。そのPVBには、ブロッキングを防ぐために、厚さ1ミルのテクスチャーポリエチレンフィルムが間に差し込まれた。装置および材料は、72°F(22)に調節された。使用された装置は、6フィート/分で走行するOrca グラフィック ラミネーターであった。巻き上げトルクは、35%であった。50mの各サンプルが、この方式で作製された。サンプル材料は、72°F(22)で保管された。

10

【0083】

3日後、180度のT型剥離試験を用いて、接着強度が測定された。有機チタネートプライマーで処理されたS R F フィルムのみが、結合を生じた。その剥離力は、15N/mであった。下塗されなかったフィルムは、これらの条件下で測定可能な結合を形成しなかった。

【0084】

本発明の一般的原理に関する上記の記載および先の実施例態様の詳細な記載から、当業者は、本発明がこうむりやすい種々の変更、再編、および置換を理解するだろう。それ故、本発明の範囲は、請求の範囲とそれらの均等な範囲に限定されるべきである。

20

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】グレージング予備積層物またはグレージング積層品に含まれ得る種々のエレメントの模式的な分解断面図を示す。機能フィルムの表面は、有機チタネートプライマーで処理される。

【図2】グレージング予備積層物またはグレージング積層品に含まれ得る種々のエレメントの模式的な分解断面図を示す。反応した有機チタネートプライマーを含む接着領域が、機能フィルムとショック散逸層の間にある。

30

## 【国際公開パンフレット】

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

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
27 February 2003 (27.02.2003)

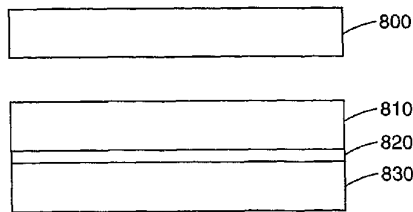
PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/016047 A2

- (51) International Patent Classification: B32B 17/10 55449 (US), KOSTER, Brian, L. [US/US]; 7 Hingham Circle, Mendota Heights, MN 55188-1924 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/25837
- (22) International Filing Date: 14 August 2002 (14.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/313,186 17 August 2001 (17.08.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY [US/US]; 3M Center, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (72) Inventors; and
- (73) Inventors/Applicants (for US only): DIETZ, Peter, T. [US/US]; 1531 Blackhawk Lake Drive, Eagan, MN 55122 (US); FALAAS, Dennis, O. [US/US]; 2634 Hawthorne Lane, Stillwater, MN 55082 (US); KRANZ, Heather, K. [US/US]; 9219 Harpers Court Northeast, Blaine, MN
- (74) Agents: LOWN, Jean, A. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT (utility model), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (utility model), CZ, DE (utility model), DE, DK (utility model), DK, DM, DZ, EC, EE (utility model), EE, ES, FI (utility model), FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LI, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK (utility model), SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: GLAZING PRELAMINATES, GLAZING LAMINATES, AND METHODS OF MAKING SAME



(57) Abstract: Glazing prelaminate and glazing laminates for vehicular and architectural applications are described. The glazing prelaminate includes a functional film adhered to a shock dissipating layer with an adhesive region between the functional film and the shock dissipating layer. The adhesive region contains a reacted organic titanate primer. The glazing prelaminate can be prepared at temperatures lower than about 120 °F (49 °C). Methods of preparing the glazing prelaminate and the glazing laminate are provided.

WO 03/016047 A2

---

**WO 03/016047 A2** 

**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 03/016047

PCT/US02/25837

**GLAZING PRELAMINATES, GLAZING LAMINATES, AND  
METHODS OF MAKING SAME**

5

**Related Applications**

The present application claims priority to U.S. Provisional Application No. 60/313,186 filed on August 17, 2001.

**Field of the Invention**

10 The present invention relates to glazing prelaminate and glazing laminates. More particularly, the invention relates to glazing laminates and glazing prelaminate that are prepared using an organic titanate primer.

**Background of the Invention**

15 Conventional automotive and architectural glazing laminates typically include an energy absorbing or shock dissipating layer of plasticized poly(vinyl butyral) (PVB) between two transparent sheets of glass or plastic. The glazing laminates are prepared by placing the PVB layer between the glass, eliminating air from the engaging surfaces, and then subjecting the assembly to an elevated  
20 temperature and pressure in an autoclave to fusion bond the PVB and the sheets of glass or plastic. Such glazing laminates have also included a functional film engineered to enhance the performance of a window containing the glazing laminate. For example, functional films have been used to improve the safety of the glazing laminate or to reduce entry of infrared radiation through the glazing  
25 laminate into a vehicle or building.

Glazing prelaminate are prepared by adhering a functional film to one or more layers of PVB. The glazing prelaminate are bonded to one or more transparent sheets of glass or plastic to form vehicular or architectural glazing laminates.

30 Conventional manufacturing processes used to prepare glazing prelaminate typically involve heating the PVB in the range of about 120 °F (49 °C) to about 150 °F (66 °C). At these temperatures, the PVB softens, becomes tacky, and adheres to the functional film. The adhesive strength is typically sufficient to keep the PVB and the functional film together during the subsequent steps involved in forming a

WO 03/016047

-2-

PCT/US02/25837

glazing laminate from the glazing prelaminate. The processes have been limited to line speeds of about 15 ft/min (8 cm/sec).

#### **Summary of the Invention**

5       The present invention provides glazing prelaminates and glazing laminates for vehicular and architectural applications. Other aspects of the invention provide efficient methods for making glazing prelaminates and glazing laminates. In particular, both glazing prelaminates and glazing laminates are prepared using an organic titanate primer.

10       In one aspect, the invention provides a method of making a glazing prelaminate. The method involves providing an organic titanate primer between a functional film and a shock dissipating layer, and adhering the functional film to the shock dissipating layer.

15       In a second aspect, the invention provides a glazing prelaminate. The glazing prelaminate includes a functional film adhered to a shock dissipating layer with an adhesive region between the functional film and the shock dissipating layer. The adhesive region contains a reacted organic titanate primer.

20       In a third aspect, the invention provides a method of making a glazing laminate. The method involves providing an organic titanate primer between a functional film and a shock dissipating layer, adhering the functional film to the shock dissipating layer, and bonding a transparent substrate to the shock dissipating layer such that the shock dissipating layer is between the functional film and the transparent substrate.

25       In a fourth aspect, the invention provides a glazing laminate. The glazing laminate includes a functional film adhered to a shock dissipating layer with an adhesive region between the functional film and the shock dissipating layer. The adhesive region contains a reacted organic titanate primer. A transparent substrate is bonded to the shock dissipating layer such that the shock dissipating layer is between the functional film and the transparent substrate.

30       The glazing prelaminates can typically be prepared at lower temperatures than used with conventional processes that do not include an organic titanate primer. For example, the glazing laminates can be prepared at temperatures less than about 120 °F (49 °C). In some embodiments, the glazing prelaminate can be prepared using

WO 03/016047

-3-

PCT/US02/25837

manufacturing line speeds up to 10 times faster than those that can be used to prepare such an article in the absence of an organic titanate primer.

#### **Brief Description of the Drawings**

5           Figure 1 is a schematic exploded, cross sectional view of various elements that can be included in a glazing prelaminate or glazing laminate. The surface of the functional film is treated with an organic titanate primer.

          Figure 2 is a schematic exploded, cross sectional view of various elements that can be included in a glazing prelaminate or glazing laminate. An adhesive region containing a reacted organic titanate primer is between the functional film and the shock dissipating layer.

10

#### **Detailed Description of the Invention**

          The present invention provides glazing prelaminate and methods of making glazing prelaminate. The glazing prelaminate include a functional film adhered to a shock dissipating layer with an adhesion region between the functional film and the shock dissipating layer. The adhesion region contains a reacted organic titanate primer. The invention also provides glazing laminates and methods of making glazing laminates. The glazing laminates include in the following order a transparent substrate, a shock dissipating layer, an adhesion region containing a reacted organic titanate primer, and a functional film. The glazing laminates can be used in vehicular or architectural applications.

15

20

          The glazing prelaminate of the present invention can be prepared at lower temperatures than used with conventional processes that do not include an organic titanate primer. The lower temperatures allow the use of higher line speeds than have been used with conventional processes to form glazing prelaminate.

25

          In one aspect, the invention provides a method of making a glazing prelaminate. The method involves providing an organic titanate primer between a functional film and a shock dissipating layer, and adhering the functional film to the shock dissipating layer.

30

          The functional film includes, for example, safety film, infrared reflective film, ultraviolet reflective film, polarizing film, anti-intrusion film, and the like. The functional film can function as an optical filter. In some embodiments, the

WO 03/016047

-4-

PCT/US02/25837

functional film can be metallic, colored, dyed, pigmented, or tinted. Examples of suitable metallic films are described in U.S. Patent No. 5,091,258. Examples of suitable pigmented films are described in WO 01/58989. The functional film can have a monolithic or multi-layer construction. Examples of suitable multi-layer films are described in WO 01/96104 and U.S. Patent No. 5,877,895, incorporated herein by references.

Functional films having a multi-layer construction can include, for example, layers or coatings that serve mechanical, chemical, optical, barrier, or adhesive purposes. For example, one or more layers of a multi-layer functional film can provide tear resistance, abrasion resistance, slip or anti-blocking, ultraviolet absorption, fluorescence, weatherability, holographics, optical diffusion, resistance to permeation by liquids and vapors, or resistance to diffusion by liquids or vapors. Such multi-layer films are described in U.S. Patent No. 6,368,699, incorporated herein by reference.

The functional film is typically transparent. As used herein, the term "transparent" refers to materials that allow at least some amount of light to pass through the materials. In some embodiments, transparent materials allow greater than 25 percent, greater than 50 percent, greater than 75 percent, greater than 90 percent, greater than 95 percent, or 100 percent of the light to pass through the materials.

The surface of the functional film typically contains, for example, a polyacrylate, a polyester, an ionomer, a cellulose acetate, or a combination thereof.

As used herein, the term "polyacrylate" includes a polymer or a copolymer prepared from alkyl acrylate monomers, acrylic acid monomers, alkyl methacrylate monomers, methacrylic acid monomers, acrylonitrile monomers, or like monomers.

The alkyl group typically contains up to about 20 carbon atoms. In some embodiments, the alkyl group contains up to 12 or up to 6 carbon atoms. Suitable alkyl groups include methyl, ethyl, propyl, butyl, and the like.

As used herein, the term "polyester" includes a polymer or copolymer prepared by reacting at least one type of dicarboxylic acid or ester with at least one type of diol. In some embodiments, suitable polyesters include, for example, polyethylene terephthalate (PET), polyethylene 2,6-naphthalate (PEN), polyethylene isophthalate, polycarbonate, polybutylene terephthalate (PBT), and polybutylene 2,6-naphthalate (PBN).



WO 03/016047

-5-

PCT/US02/25837

Suitable dicarboxylic acid for preparing polyesters include, but are not limited to, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, all isomeric naphthalenedicarboxylic acids (2,6-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,7-, and 2,8-), bibenzoic acids such as 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid and its isomers, trans-4,4'-stilbene dicarboxylic acid and its isomers, 4,4'-diphenyl ether dicarboxylic acid and its isomers, 4,4'-diphenylsulfone dicarboxylic acid and its isomers, 4,4'-benzophenone dicarboxylic acid and its isomers, halogenated aromatic dicarboxylic acids such as 2-chloroterephthalic acid and 2,5-dichloroterephthalic acid, other substituted aromatic dicarboxylic acids such as tertiary butyl isophthalic acid and sodium sulfonated isophthalic acid, cycloalkane dicarboxylic acids such as 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and its isomers and 2,6-decahydronaphthalene dicarboxylic acid and its isomers, bi- or multi-cyclic dicarboxylic acids (such as the various isomeric norbornane and norbornene dicarboxylic acids, adamantane dicarboxylic acids, and bicyclo-octane dicarboxylic acids), alkane dicarboxylic acids (such as sebacic acid, adipic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, azelaic acid, and dodecane dicarboxylic acid.), and any of the isomeric dicarboxylic acids of the fused-ring aromatic hydrocarbons (such as indene, anthracene, phenanthrene, benzonaphthene, fluorene and the like). Alternatively, alkyl esters of these monomers, such as dimethyl terephthalate, may be used.

Suitable diols for preparing polyesters include, but are not limited to, linear or branched alkane diols or glycols (such as ethylene glycol, propanediols such as trimethylene glycol, butanediols such as tetramethylene glycol, pentanediols such as neopentyl glycol, hexanediols, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol and higher diols), ether glycols (such as diethylene glycol, triethylene glycol, and polyethylene glycol), chain- ester diols such as 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethyl propanoate, cycloalkane glycols (such as 1,4-cyclohexanedimethanol and its isomers and 1,4-cyclohexanediol and its isomers), bi- or multicyclic diols (such as the various isomeric tricyclodecane dimethanols, norbornane dimethanols, norbornene dimethanols, and bicyclo-octane dimethanols), aromatic glycols (such as 1,4-benzenedimethanol and its isomers, 1,4-benzenediol and its isomers, bisphenols such as bisphenol A, 2,2'-dihydroxy biphenyl and its isomers, 4,4'-dihydroxymethyl biphenyl and its isomers, and 1,3-bis(2-hydroxyethoxy)benzene

WO 03/016047

-6-

PCT/US02/25837

and its isomers), and lower alkyl ethers or diethers of these diols, such as dimethyl or diethyl diols.

Tri- or polyfunctional monomers, which can serve to impart a branched structure to the polyester molecules, can also be used as comonomers. They may be of either the carboxylic acid, ester, hydroxy or ether types. Examples include, but are not limited to, trimellitic acid and its esters, trimethylol propane, and pentaerythritol. Also suitable as comonomers are monomers of mixed functionality, including hydroxycarboxylic acids such as parahydroxybenzoic acid and 6-hydroxy-2-naphthalenecarboxylic acid, and their isomers, and tri- or polyfunctional comonomers of mixed functionality such as 5-hydroxyisophthalic acid and the like.

As used herein, the term "ionomer" refers to an ion containing polymer or copolymer. A suitable ionomer includes poly(ethylene-co-methacrylic acid) commercially available from E.I. DuPont de Nemours & Co. (Wilmington, DE) under the trade designation SURLYN. Other ionomers are commercially available from Exxon Chemical (Houston, TX) under the trade designation IOTEK and Network Polymers (Akron, OH).

As used herein, the phrase "cellulose acetate" refers to a polymer of copolymer containing acetate esters of cellulose. The cellulose acetate can be a diacetate or a triacetate.

The functional film is adhered to a shock dissipating layer. The shock dissipating layers imparts a protective feature to vehicular and architectural glazing laminates. As used herein, the phrase "shock dissipating" includes layers that are energy absorbing. Shock dissipating layers typically include, but are not limited to, poly(vinyl butyral) (PVB). PVB is commercially available as a film from, for example, E.I. DuPont de Nemours, Co., (Wilmington, DE) under the trade designation BUTACITE, Solutia Inc. (St. Louis, MO) under the trade designation SAFLEX, H. T. Troplast (Germany) under the trade designation TROSIFOL, and Sekisui (Japan) under the trade designation S-LEC.

In some embodiments, the shock dissipating layer has a textured surface. The texture defines channels that can allow air to escape when the shock dissipating layer is adhered to the functional film.

An organic titanate primer is provided between the functional film and the shock dissipating layer. The organic titanate primer can be applied to either the

WO 03/016047

-7-

PCT/US02/25837

shock dissipating layer or the functional film. The organic titanate primer comprises a tetra-alkyl titanate, a titanate chelate, or a combination thereof. Suitable organic titanate compounds are available from E.I. DuPont de Nemours & Co. (Wilmington, DE) under the trade designation TYZOR and from Akzo Nobel (The Netherlands).

5 Suitable tetra-alkyl titanates include alkyl groups having about 2 to about 10 carbon atoms. Specific tetra-alkyl titanates include, for example, tetra-ethyl titanate, tetra-n-propyl titanate, tetra-isopropyl titanate, tetra-n-butyl titanate, n-butyl titanate polymer, tetra-2-ethylhexyl titanate, and combinations thereof. The  
10 alkyl group can be substituted with one or more hydroxy groups. An example of an organic titanate having an hydroxy substituted alkyl group is tetra-(octylene glycol) titanate.

Suitable titanate chelates include, for example, titanium acetylacetonate, titanium ethylacetoacetate, titanium tetrabutanolate polymer, and combinations  
15 thereof.

The organic titanate primer can be applied to either the functional film or the shock dissipating layer in a neat form or in the form of a primer solution. In some embodiments, use of an organic titanate primer in a neat form can cause the glazing  
20 prelaminate or glazing laminate to appear hazy or opaque. The primer is typically diluted in a solvent to form a primer solution. In some embodiments, the organic titanate can be present in the primer solution at concentrations up to about 10 weight percent. The concentration of organic titanate in the primer solution is typically at least about 0.1 weight percent. For example, the concentration of the  
25 organic titanate can be in the range of about 0.1 to about 10 weight percent, about 0.1 to about 5 weight percent, or about 0.1 to about 1 weight percent of the primer solution.

The solvent for the primer solution can vary depending on the composition of the functional film and the shock dissipating layer, the organic titanate primer composition, and the application conditions. Suitable solvents include aliphatic  
30 hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, alcohols, esters, ketones, or combinations thereof. Specific examples of suitable solvents include methanol, ethanol, isopropanol, butanol, ethylacetate, acetone, hexane, heptane, and toluene. In some

WO 03/016047

-8-

PCT/US02/25837

embodiments, the solvent is an alcohol such as methanol, ethanol, isopropanol, butanol, or a combination thereof.

The primer solution can be applied to the functional film or the shock dissipating layer. A layer of reacted organic titanate primer forms. In some  
5 embodiments, the organic titanate primer undergoes hydrolysis, or hydrolysis and condensation. The reaction product depends on the temperature, the organic titanate composition, and the amount of water present. Water favors the hydrolysis of the organic titanate primer. Tetra-alkyl titanates typically hydrolyze more rapidly than titanate chelates. Typically, the higher the molecular weight of the alkyl group, the  
10 slower the hydrolysis rate of the tetra-alkyl titanate. If the organic titanate primer hydrolyzes too rapidly, the glazing prelaminate can appear hazy.

The primer solution is typically dried prior to adhering the functional film to the shock dissipating layer. The solvent in the organic titanate primer solution can be evaporated leaving a coating or layer of the reacted primer on the surface of the  
15 functional film or the shock dissipating layer. The reacted organic titanate primer can be present in an amount of about  $1 \mu\text{g}/\text{in}^2$  ( $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) to about  $30 \mu\text{g}/\text{in}^2$  ( $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ). In some embodiments, the reacted organic titanate primer includes titanium dioxide, titanium dioxide hydrate, a polymer of titanium dioxide, or a combination thereof. The reacted titanate primer can be amorphous and form a  
20 clear, continuous or discontinuous coating on the surface of the functional film or the shock dissipating layer.

One embodiment of the invention provides a method of making a glazing prelaminate that includes applying a first organic titanate primer to a first surface of  
25 a functional film to form a first treated surface. The first treated surface of the functional film is contacted so as to adhere with a first shock dissipating layers.

In another embodiment of the method of making a glazing prelaminate, the functional film is treated on a first surface with a first organic titanate primer and on  
a second surface opposite the first surface with a second organic titanate primer. The organic titanate primers used to treat the first and second surfaces can be the  
30 same or different. The method includes contacting so as to adhere the first treated surface of the functional film to a first shock dissipating layer and contacting so as to adhere the second treated surface of the functional film to a second shock dissipating layer. The first and second shock dissipating layers can be the same or

WO 03/016047

-9-

PCT/US02/25837

different. The functional film is sandwiched between the two shock dissipating layers.

Typically, the functional film and the shock dissipating layer are polymeric films that are available in roll form. The process of preparing the glazing prelaminate can be continuous or non-continuous. In a continuous process, the application of the organic titanate primer to the functional film or the shock dissipating layer is in-line with the process for adhering the functional film to the shock dissipating layer. In a non-continuous process for preparing the glazing prelaminate, the application of the organic titanate primer is conducted separately from the process of adhering the functional film to the shock dissipating layer.

The organic titanate primer solution can be applied to the functional layer or the shock dissipating layer using a variety of methods including, but not limited to, spraying, roll coating, or dipping. In some embodiments, the mode of application provides an even coating in a pre-metered manner. In one example, the organic titanate primer is applied using a gravure roll.

The shock dissipating layer can be prepared in-line or supplied as a previously prepared roll of film. To keep the shock dissipating layer from sticking to itself when supplied as a roll of film, an optional release liner can be used and removed prior to adhering the shock dissipating layer to the treated functional film. In another embodiment, the shock dissipating layer can be supplied as a film in a form without a liner and maintained at about 10 °C. Cooling decreases the tackiness of the shock dissipating layer and keeps the shock dissipating layer from sticking to itself.

If the shock dissipating layer is cooled, moderate heating may be desirable prior to adhering this layer to the functional film. Heat can be provided using, for example, radiant, conductive, or convective heat. In one embodiment, an infrared heater is positioned on one or both sides of the shock dissipating layer after it has been unrolled. In another embodiment, the unrolled shock dissipating layer can be passed over a heated roll to increase the temperature of the layer. Alternatively, or in addition to the heating the shock dissipating layer, the functional layer can be heated.

The functional film and the shock dissipating layer can be adhered by rolling both the functional film and the shock dissipating layers together on the same roll or

by pass them through one or more sets of rollers. Glazing prelaminate that include an organic titanate primer provided between the functional film and the shock dissipating layer can be prepared at temperatures less than about 120 °F (49 °C). In some embodiments, the glazing prelaminate can be formed at temperature less than about 100 °F (38 °C) or less than about 80 °F (27 °C). For example, the glazing prelaminate of the present invention can be prepared at a temperature in the range of about 50 °F (10 °C) to about 100 °F (38 °C) or in the range of about 60 °F (16 °C) to about 80 °F (27 °C).

The glazing prelaminate can be formed at line speeds up to 10 to 30 times faster than such an article can be prepared without the use of the organic titanate primer between the functional film and the shock dissipating layer. The line speeds are typically greater than about 2 ft/min (1 cm/sec) or greater than about 10 ft/min (5 cm/sec). In some embodiments, the line speeds for preparing glazing prelaminate of the invention can be greater than 15 ft/min (8 cm/sec). Line speeds up to about 100 ft/min (50 cm/sec), up to about 150 ft/min (75 cm/sec), or up to about 300 ft/min (150 cm/sec) can be used. For example, the line speed can be in the range of about 2 ft/min (1 cm/sec) to about 300 ft/min (150 cm/sec), about 10 ft/min (5 cm/sec) to about 150 ft/min (75 cm/sec), or about 15 ft/min (8 cm/sec) to about 100 ft/min (50 cm/sec). In other embodiments, line speeds in the range of about 2 ft/min (1 cm/sec) to about 100 ft/min (50 cm/sec) can be used.

Optionally, pressure can be applied to form the glazing prelaminate of the invention. For example, a nip roll apparatus, a pressurized chamber, or a platen can be used to apply pressure. In some embodiments, the pressure is about 15 lbs/in (269 kg/m) to about 100 lbs/in (1790 kg/m).

The adhesive strength of the glazing prelaminate can be sufficient to keep the functional film and the shock dissipating layers from separating during further processing and handling. For example, the adhesive strength between the treated surface of the functional film and the shock dissipating layer is in the range of about 10 to about 50 N/m, about 10 to about 100 N/m, or about 10 to about 300 N/m, as measured using the 180 degree T-peel test set forth below.

In some embodiments of a glazing prelaminate, a portion of the functional film is removed near the outer edges of the glazing prelaminate. Examples of such a technique are in U.S. Patent Application Serial No. 10/038642, which is

WO 03/016047

-11-

PCT/US02/25837

incorporated by reference herein, in its entirety. The functional film and the shock dissipating layers can be partially separated without damaging either the functional film or the shock dissipating layer.

5 The process conditions can be varied to adjust the adhesion between the different layers of the glazing prelaminate. Lower adhesive strengths can be obtained, for example, by decreasing the pressure applied to the layers during the adhesion process, by operating at lower film and ambient temperatures, by decreasing the amount of organic titanate primer provided between the functional film and the shock dissipating layer, and by increasing the line speed (e.g.,  
10 decreasing the dwell time).

In some embodiments, a shock dissipating layer having a textured surface is used to decrease the adhesive strength of the glazing prelaminate. Textured surfaces can be used advantageously with the relatively low temperatures used to prepare the glazing prelaminate of the invention. The textured surface can be  
15 retained at temperatures up to about 100 °F (38 °C). A glazing prelaminate can be formed in which only a portion of the shock dissipating layer adheres to the functional film. For example, in a shock dissipating layer having a surface textured with convex and concave regions, a glazing prelaminate can be formed in which the shock dissipating layer adheres to the functional film only in the convex regions.  
20 The functional film can typically be removed from the outer portions of the glazing prelaminate prior to forming a glazing laminate.

Following the adhesion step, the glazing prelaminate can optionally be placed on an x-y table and cut to fit a particular pattern for incorporation into a vehicular or architectural glazing laminate. The cutting step and the adhesion step  
25 to be conducted in-line or at the same location, which reduces the processing costs for preparing the glazing prelaminate.

A second aspect of the invention provides a glazing prelaminate. As shown in **Figure 2**, the glazing prelaminate includes a functional film **830** adhered to a shock dissipating layer **810** with an adhesive region **820** between the functional film  
30 and the shock dissipating layer. The adhesive region contains a reacted organic titanate primer.

In one embodiment of the glazing prelaminate shown in **Figure 1**, the glazing prelaminate includes a functional film **400** having a first surface treated

WO 03/016047

-12-

PCT/US02/25837

with a first organic titanate primer to form a first treated surface 300. A shock dissipating layer 200 is adhered to the treated surface of the functional film.

In another embodiment of the glazing prelaminate shown in Figure 1, the functional film 400 has a first surface treated with a first organic titanate primer to form a first treated surface 300 and a second surface, opposite the first surface, treated with a second organic titanate primer to form a second treated surface 500. The first and second organic titanate primer can be the same or different. A first shock dissipating layer 200 is adhered to the first treated surface of the functional film and a second shock dissipating layer 600 is adhered to the second treated surface of the functional film. The treated functional film is sandwiched between two shock dissipating layers.

In a third aspect, the invention provides a method of making a glazing laminate. The method involves providing an organic titanate primer between a functional film and a shock dissipating layer, adhering the functional film to the shock dissipating layer, and bonding a transparent substrate to the shock dissipating layer such that the shock dissipating layer is between the functional film and the transparent substrate.

The transparent substrate can be prepared from glass, polycarbonate, polyacrylate, or any other material having the properties desired for the particular application. The transparent substrate can be rigid or flexible and can be flat or curved.

In one embodiment, the glazing laminate can be formed by applying a first organic titanate primer to a first surface of a functional film to form a first treated surface of the functional film, contacting so as to adhere the first treated surface of the functional film with a first shock dissipating layer, and bonding a first transparent substrate to the first shock dissipating layer. The first shock dissipating layer is sandwiched between the first transparent substrate and the first treated surface of the functional film.

In another embodiment, the functional film is treated on a first surface with a first organic titanate primer and on a second surface, opposite the first surface, with a second organic titanate primer. The organic titanate primer used to treat the first and second surfaces can be the same or different. The method involves contacting so as to adhere the first treated surface of the first functional film with a first shock



WO 03/016047

-13-

PCT/US02/25837

5       dissipating layer and contacting so as to adhere the second treated surface of the functional film with a second shock dissipating layer. The first and second shock dissipating layers can be the same or different. The functional film is sandwiched between the two shock dissipating layers. The first shock dissipating layer is bonded to a first transparent substrate and the second shock dissipating layer is bonded to a second transparent substrate such that the shock dissipating layers are between the treated functional film and the transparent substrates.

10       The bonding of the transparent substrate to the shock dissipating layer can involve the application of heat, pressure, or a combination thereof. For example, an autoclave can be used to form the glazing laminate. In some embodiments, the autoclave conditions include temperatures up to about 150 °C, pressure up to about 200 psi (1400 kPa), and cycle times up to about 120 minutes. For example, the glazing laminate can be autoclaved at a temperature in the range of about 130 °C to about 150 °C and at a pressure in the range of about 170 psi (1190 kPa) to about 200 psi (1400 kPa) for about 60 minutes to about 120 minutes. After bonding, the glazing laminate can have an adhesive strength between the functional film and the shock dissipating layer in the range of about 10 to about 300 N/m or in the range of about 10 to about 700 N/m using a 180 degree T-peel test.

20       In some embodiments, the glazing laminate can be prepared from a glazing prelaminate. In other embodiments, the shock dissipating layer can be bonded to the transparent substrate prior to adhering the shock dissipating layer to the functional film.

25       In a fourth aspect, the invention provides a glazing laminate. As shown in **Figure 2**, the glazing laminate includes a functional film **830** adhered to a shock dissipating layer **810** with an adhesive region **820** between the functional film and the shock dissipating layer. The adhesive region contains a reacted organic titanate primer. The shock dissipating layer is bonded to a transparent substrate such that the shock dissipating layer is between the functional film and the transparent substrate.

30       In one embodiment shown in **Figure 1**, the glazing laminate includes a functional film **400** having a first surface treated with a first organic titanate primer to form a first treated surface **300**. A first shock dissipating layer **200** is adhered to the first treated surface of the functional film. A transparent substrate **100** is

WO 03/016047

-14-

PCT/US02/25837

bonded to the first shock dissipating layer such that the shock dissipating layer is between the functional film and the first transparent substrate.

In another embodiment shown in **Figure 1**, the glazing laminate includes a functional film **400** having a first surface treated with a first organic titanate primer to form a first treated surface **300** and a second surface treated with a second organic titanate primer to form a second treated surface **500**. The first and second organic titanate primer can be the same or different. A first shock dissipating layer **200** is adhered to the first treated surface of the functional film and a second shock dissipating layer **600** is adhered to the second treated surface of the functional film. The first and second shock dissipating layer can be the same or different. A first transparent substrate **100** is bonded to the first shock dissipating layer and a second transparent substrate **700** is bonded to the second shock dissipating layer. The first shock dissipating layer is between the functional film and the first transparent substrate and the second shock dissipating layer is between the functional film and the second transparent substrate.

### EXAMPLES

#### Test Methods

##### 180 degree T-peel Test

The 180 degree T-peel test, used to measure the adhesive strength, was conducted at  $73.4 \pm 3.6$  °F ( $23 \pm 2$  °C) using a MTS force tester or equivalent having a 200 pound (0.91 kg) load cell. The glazing prelaminate was cut into 1" x 8" (2.5 cm x 20.3 cm) strips. Approximately 1 in (2.5 cm) of the glazing prelaminate was carefully separated by hand to allow for mounting to the pneumatic grips of the force tester. The shock dissipating layer was clamped in the lower MTS pneumatic grip and the functional film was clamped in the upper MTS pneumatic grip. The distance between the grips was two inches. The crosshead speed was set to 12 in/min (30.5 cm/min). The total pull length was 100 mm (3.9 in) and the data was collected starting at 25 mm (1 in) and ending at 100 mm (3.9 in). The average peel force was recorded. The test was repeated with two other samples. The average of the three samples was recorded.

Film Temperature

The temperature of the film was measured with an infrared pyrometer.

Example 1

5 A functional film, designated SRF, was treated with a primer solution containing tetra-isopropyl titanate. The functional film was an infrared reflecting multilayered polymeric film, described in U.S. Patent Application No. 09/590,924 and having a thickness of approximately 51  $\mu\text{m}$ . The functional film was coated with a 0.5 wt% solution of Dupont TYZOR (tetra-isopropyl titanate "TPT") in isopropyl alcohol. The primer solution was prepared in a 55 gallon drum equipped with a drum mixer to mix the TYZOR into the isopropyl alcohol. After mixing, the primer solution was transported to a gravure coater where a 150 line gravure roll was used to apply the organic titanate primer solution to the functional film. The coated functional film was pulled through a ten foot long oven heated to 66°C to dry, at 120 ft/min (61 cm/sec). Both sides of the functional film were coated as described above.

The organic titanate primer treated functional film was laminated to a 15 mil PVB layer (SAFLEX AR-11) available from SOLUTIA (St. Louis, MO) using a two-roll rubber coated nip roll having a durometer of about 60-65. The gap between the rollers was 0.0 in (0.0 cm). The roller speed was approximately 100 ft/min (51 cm/sec). The materials and equipment were conditioned to 22 °C.

Using the 180 degree T-peel test described above, the adhesive strength was 0.2 lb/in (35 N/m) between the treated surface of the functional film and the PVB layer.

Comparative Example 2

Using the same pre-lamination conditions set forth in Example 1, film samples were individually treated as follows:

Unprimed polymeric infrared reflecting film (as described in U. S. Patent Application No. 09/590,924; referred to as SRF)

Comp. Ex. 2-1	Air corona treated SRF.
Comp. Ex. 2-2	Nitrogen corona SRF
Comp. Ex. 2-3	Dupont Melinex 454 PET film

The 180 degree T-peel test results indicated that a measurable bond did not form.

### Example 3

- 5 To evaluate various primers and surface treatments in terms of their ability to bond to the smooth side of HT Troplast Trosifol PV3510 PVB at room temperature with moderate pressure, the following samples were prepared and tested:
- |               |                                |
|---------------|--------------------------------|
| Ex. 3-1       | 0.125 wt% Tyzor TPT primed SRF |
| Ex. 3-2       | 0.5 wt% Tyzor TPT Primed SRF   |
| 10 Ex. 3-3    | 1 wt% Tyzor TPT primed SRF     |
| Comp. Ex. 3-1 | Unprimed SRF                   |
| Comp. Ex. 3-2 | Air corona treated SRF         |
| Comp. Ex. 3-3 | Nitrogen corona treated SRF    |
| Comp. Ex. 3-4 | Dupont Melinex 454 film        |
- 15 The primed film samples were mated up to the smooth side of HT Troplast Trosifol PV3510 PVB then passed through a rubber coated nip. The nip rolls were 4 in (10.2 cm) diameter, coated with 60-65 durometer rubber, the pressure on the nip was 95 psi (1700 kg/m) with 1 in (2.5 cm) diameter stacked air cylinders on both ends of the nip. The line speed was approximately 10 ft/min (5.1 cm/sec). The temperature of the
- 20 room, films, and equipment was 21°C.
- Only Tyzor TPT primed film (all concentrations) adhered to the smooth side of HT Troplast PV3510 PVB at these conditions. All other treatments and coatings did not enhance or allow a bond to form.

### Example 4

- 25 To evaluate various primers and surface treatments in terms of their ability to bond to the smooth side of Solutia Saflex AR-11 PVB at room temperature with moderate pressure, the following samples were prepared and tested:
- |               |                                      |
|---------------|--------------------------------------|
| Ex. 4-1       | 0.125% Tyzor TPT primed SRF          |
| 30 Ex. 4-2    | 0.5% Tyzor TPT primed SRF            |
| Ex. 4-3       | 1% Tyzor TPT primed SRF Unprimed SRF |
| Comp. Ex. 4-1 | Air corona treated SRF               |
| Comp. Ex. 4-2 | Nitrogen corona treated SRF          |

Comp. Ex. 4-3 Dupont Melinex 454 film

The primed film samples were mated up to the smooth side of Solutia AR-11 PVB then passed through a rubber coated nip in an attempt to create a bond between the two films. The nip rolls were 4 inch (10.2 cm) in diameter, coated with 60-65 durometer rubber, the pressure on the nip was 95 psi (1700 kg/m) with 1 inch (2.5 cm) diameter stacked air cylinders on both ends of the nip).

The line speed was approximately 10 ft/min (5.1 cm/sec). The temperature of the room, films, and equipment was 21°C.

Only Tyzor TPT primed film (all concentrations) adhered to the smooth side of Solutia AR-11 PVB at these conditions. All other treatments and coatings did not enhance or allow a bond to form.

#### **Example 5**

Tyzor TPT was evaluated as a primer to bond various polymeric films to PVB under low temperature and pressure conditions.

A 0.5 wt% solution of Tyzor TPT in methanol was prepared by placing 298.5 grams methanol and 1.5 grams of Tyzor TPT in a glass jar. The jar was capped and shaken for 30 seconds to mix the organic titanate in the methanol. Exposure to atmospheric moisture was minimized.

Each film sample was cut to 10 in x 10 in (24.5 cm x 25.4 cm) square. The sample was taped to a 12 in x 12 in x ¼ in (30.5 cm x 30.5 cm x 0.6 cm) thick glass plate. Three grams of the primer solution was dispensed on the center of the film. A soft polyester cloth was used to evenly spread the solution over the exposed surface of the film sample. Excess primer solution was absorbed by the polyester cloth.

Immediately after coating, the film sample was placed into a 90 °C oven to dry for 2 minutes.

A laminate was prepared using a Basix B-400 laminator manufactured by Hix Corporation (Pittsburg, Kansas). The top plate temperature was set at 30 °C and a moderate pressure was used. A 6 in x 8 in (15.2 cm x 20.3 cm) piece of 15 mil Solutia RK-11 PVB was centered on the lower plate with the smoother side facing up. The film sample was centered on the PVB with the primed side facing the PVB. The press was closed for twelve seconds to bond the two components. After twelve seconds the press was opened and the sample removed.

WO 03/016047

-18-

PCT/US02/25837

After the films were laminated to 15 mil Solutia RK-11 PVB, the laminates were tested for 180 degree T-peel force.

Table 1: Evaluation of Various Functional Films

	Film	Thickness	Primer	180° peel force (N/m)
5	SRF (PET)	2 mil	TPT	19
	SRF (PET)	2 mil	none	1
	SRF (PEN)	2 mil	TPT	20
10	SRF (PEN)	2 mil	none	0
	SRF (PET)	2 mil	Corona	2
	Surlyn	7 mil	TPT	31
	Surlyn	7 mil	none	0
	Dupont melinex 454	4 mil	TPT	28
15	Dupont Melinex 454	4 mil	none	1
	Polycarbonate	7 mil	TPT	19
	Polycarbonate	7 mil	none	0
	Acetate	5 mil	TPT	13
	Acetate	5 mil	none	0
20	Polyethylene	2 mil	TPT	0
	Polyethylene	2 mil	none	0
	Polypropylene	3 mil	TPT	0
	Polypropylene	3 mil	none	0
	PVC	4 mil	TPT	0
25	PVC	4 mil	none	0
	PFA	2 mil	TPT	0
	PFA	2 mil	none	0
	FEP	2 mil	TPT	0
	FEP	2 mil	none	0
30	PFA = perfluoroalkoxy fluorocarbon			
	FEP = fluorinated ethylene-propylene			
	PVC = plasticized polyvinyl chloride			
	Dupont melinex 454 = PET			
35	PET = Polyethylene terephthalate			

WO 03/016047

-19-

PCT/US02/25837

PEN = polyethylene naphthalene  
Surllyn = Ionomer  
Corona = 0.65 J/cm<sup>2</sup>  
TPT = Tetraisopropyl titanate  
Acetate = cellulose acetate

5

Tyzor TPT effectively performs as a primer/adhesion promoter to PVB at low temperatures and pressures for a variety of polymeric films. The PVB shock dissipating layer adhered to the following films with the use of the organic titanate primer: polyester (including PEN, PET, and polycarbonate), ionomer, and cellulose acetate.

10

#### Example 6

15

A SRF film was coated with a 0.5% Tyzor TPT solution in IPA using a 150 line gravure roller and dried in an oven set at 150 °F (66 °C) (Example 6-1). Another sample of SRF film was not primed (Comparative Example 6-1). PVB was contacted to the primed and unprimed films without the use of a pressure applying nip roll.

20

The SRF functional film was contacted to the smooth side of Solutia AR-11 PVB shock dissipating layer by winding them together on the same core. The PVB was interleafed with a 1 mil textured polyethylene film to prevent blocking. The machine and materials were conditioned to 72 °F (22 °C). The machine used was an Orca graphics laminator running at 6 feet per minute. The winding torque was 35%. 50 meters of each sample was produced in this fashion. The sample material was stored at 72 °F (22 °C).

25

Three days later, the adhesive strength was measured using the 180 degree T-peel test. Only the organic titanate primer treated SRF film created a bond. The peel force was 15 N/m. The un-primed film did not form a measurable bond under these conditions.

30

From the above disclosure of the general principles of the present invention and the preceding detailed description of exemplary embodiments, those skilled in this art will readily comprehend the various modifications, re-arrangements and substitutions to which the present invention is susceptible. Therefore, the scope of the invention should be limited only by the following claims and equivalents thereof.

35

WO 03/016047

-20-

PCT/US02/25837

**WE CLAIM:**

1. A method of making a glazing prelaminate comprising:  
applying a first organic titanate primer to a first surface of a functional film to  
5 form a first treated surface of the functional film; and  
contacting so as to adhere together the first treated surface of the functional film  
and a first shock dissipating layer to form a glazing prelaminate.
2. The method of claim 1 or 18, wherein the first shock dissipating layer has a  
10 temperature of less than about 120 °F (49 °C) during said contacting.
3. The method of claim 1 or 18, wherein the first shock dissipating layer has a  
temperature in the range of about 50 °F (10 °C) to about 100 °F (38 °C) during said  
15 contacting.
4. The method of claim 1 or 18, wherein the first surface of the functional film  
comprises a polyester, polyacrylate, ionomer, cellulose acetate, or a combination  
thereof.
- 20 5. The method of claim 1 or 18, wherein the first surface of the functional film  
comprises a polycarbonate, polyethylene terephthalate, polyethylene isophthalate,  
polyethylene 2,6-naphthalate, polybutylene terephthalate, polybutylene 2,6-  
naphthalate, or a combination thereof.
- 25 6. The method of claim 1 or 18, wherein the functional film comprises an infrared  
reflective film, a ultraviolet reflective film, a safety film, a polarizing film, anti-  
intrusion film, or a combination thereof.
7. The method of claim 1 or 18, wherein the first shock dissipating layer comprises  
30 a poly(vinyl butyral).
8. The method of claim 1 or 18, wherein the first organic titanate primer  
hydrolyzes after said applying.



WO 03/016047

-21-

PCT/US02/25837

9. The method of claim 1 or 18, wherein the first organic titanate primer comprises a tetra-alkyl titanate, a titanate chelate, or a combination thereof.
- 5 10. The method of claim 1 or 18, wherein the first organic titanate primer comprises tetra-ethyl titanate, tetra-isopropyl titanate, tetra-n-propyl titanate, tetra-n-butyl titanate, n-butyl titanate polymer, tetra-2-ethylhexyl titanate, tetra-(octylene glycol) titanate, or a combination thereof.
- 10 11. The method of claim 1 or 18, wherein the first organic titanate primer comprises titanium acetylacetonate, titanium ethylacetoacetate, titanium tetrabutanolate polymer, or a combination thereof.
- 15 12. The method of claim 1 or 18, wherein the first organic titanate primer comprises tetra-isopropyl titanate.
13. The method of claim 1 or 18, wherein the first organic titanate primer is in the form of a primer solution comprising in the range of about 0.1 to about 10 weight  
20 percent organic titanate based on the weight of the primer solution.
14. The method of claim 1 or 18, wherein after said contacting the glazing prelaminate has an 180 degree T-peel between the functional film and the first shock dissipating layer in the range of about 10 to about 300 N/m.
- 25 15. The method of claim 1 or 18, wherein said contacting is at a speed in the range of about 1 cm/sec to about 150 cm/sec.
16. The method of claim 1 or 18, wherein the functional film has a second surface  
30 opposite the first surface and wherein said method further comprises:  
applying a second organic titanate primer to the second surface of the functional film to form a second treated surface of the functional film; and

WO 03/016047

-22-

PCT/US02/25837

contacting so as to adhere together the second treated surface of the functional film and a second shock dissipating layer.

17. The method of claim 1 or 18, wherein the shock dissipating layer comprises an infrared reflective film and the shock dissipating layer comprises poly (vinyl butyral).

18. A method of making a glazing laminate comprising:  
applying a first organic titanate primer to a first surface of a functional film to form a first treated surface of the functional film;  
10 contacting so as to adhere together the first treated surface of the functional film and a first shock dissipating layer; and  
bonding together a first transparent substrate and the first shock dissipating layer,  
wherein the first shock dissipating layer is between the first treated surface of  
15 the functional film and the first transparent substrate.

19. The method of claim 18, wherein said method further comprises applying heat, applying pressure, or a combination thereof to at least one of the functional film, the first shock dissipating layer, or the first transparent substrate so as to form a glazing  
20 laminate.

20. The method of claim 18 or 19, wherein an 180 degree T-peel between the functional film and the first shock dissipating layer is in the range of about 10 to about 700 N/m.

21. The method of claim 18, wherein the functional film has a second surface opposite the first surface and said method further comprises:  
applying a second organic titanate primer to the second surface of the functional film to form a second treated surface of the functional film;  
30 contacting so as to adhere together the second treated surface of the functional film and a second shock dissipating layer; and  
bonding together the second shock dissipating layer and a second transparent substrate,

WO 03/016047

-23-

PCT/US02/25837

wherein the second shock dissipating layer is between the second treated surface of the functional film and the second transparent substrate.

22. The method of claim 1 or 18, wherein the first organic titanate primer is applied in an amount in the range of about  $1 \mu\text{g}/\text{in}^2$  ( $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) to about  $30 \mu\text{g}/\text{in}^2$  ( $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ).

23. A glazing pre laminate comprising  
a functional film having a first surface treated with a first organic titanate primer to form a first treated surface; and  
a first shock dissipating layer adhered to said first treated surface.

24. The glazing pre laminate of claim 23 or 28, wherein said functional film comprises an infrared reflective film, a ultraviolet reflective film, a safety film, a polarizing film, an anti-intrusive film, or a combination thereof.

25. The glazing pre laminate of claim 23 or 28, wherein the first surface of said functional film comprises a polyester, polyacrylate, ionomer, cellulose acetate, or a combination thereof.

26. The glazing pre laminate of claim 23 or 28, wherein said shock dissipating layer comprises a poly(vinyl butyral).

27. The glazing pre laminate of claim 23 or 28, wherein said first treated surface comprises at least one of titanium dioxide, titanium dioxide hydrate, or a polymeric titanium dioxide.

28. The glazing pre laminate of claim 23, wherein said functional film has an opposite surface treated with a second organic titanate primer to form a second treated surface and wherein the glazing pre laminate further comprises a second shock dissipating layer adhered to said second treated surface.

WO 03/016047

-24-

PCT/US02/25837

29. The glazing prelaminate of claim 23 or 28, wherein said functional film comprises a reflective infrared film, the first organic titanate primer comprises a tetra-alkyl titanate, and the first shock dissipating layer comprises a poly(vinyl butyral).
- 5 30. A glazing laminate comprising:  
a functional film having a first surface treated with a first organic titanate primer to form a first treated surface; and  
a first shock dissipating layer adhered to said first treated surface; and  
a first transparent substrate bonded to said first shock dissipating layer, wherein  
10 said first shock dissipating layer is between said functional film and said first transparent substrate.
31. The glazing laminate of claim 30 or 32, wherein said first treated surface comprises at least one of titanium dioxide, titanium dioxide hydrate, or a polymeric  
15 titanium dioxide.
32. The glazing laminate of claim 30, wherein said functional film has an opposite surface treated with a second organic titanate primer to form a second treated surface and wherein the glazing laminate further comprises:  
20 a second shock dissipating layer adhered to said second treated surface; and  
a second transparent substrate bonded to said second shock dissipating layer, wherein said second shock dissipating layer is between said functional film and said second transparent substrate.
- 25 33. The glazing laminate of claim 30 or 32, wherein said functional film comprises a reflective infrared film, the first organic titanate primer comprises a tetra-alkyl titanate, said first shock dissipating layer comprises poly(vinyl butyral), and said first transparent substrate comprises glass.
- 30 34. A method comprising:  
providing an organic titanate primer between a functional film and a shock dissipating layer; and  
adhering together the functional film and the shock dissipating layer.

WO 03/016047

-25-

PCT/US02/25837

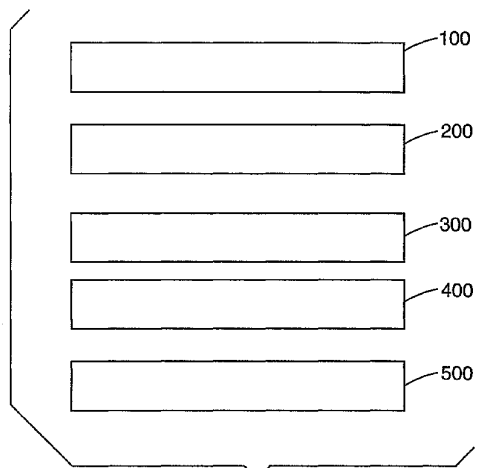
35. The method of claim 34, further comprising bonding together a transparent substrate and the shock dissipating layer, wherein the shock dissipating layer is between the functional film and the transparent substrate.
- 5 36. The method of claims 34 or 35, wherein the shock dissipating layer comprises poly (vinyl butyral), and the organic titanate primer comprises a titanate chelate, a tetra-alkyl titanate, or a combination thereof.
- 10 37. An article comprising a functional film adhered to a shock dissipating layer with an adhesion region between said functional film and said shock dissipating layer, wherein said adhesion region comprises a reacted organic titanate primer.
- 15 38. The article of claim 37, further comprising a transparent substrate bonded to said shock dissipating layer, wherein said shock dissipating layer is between said functional film and said transparent substrate.
- 20 39. The article of claims 37 or 38, wherein the shock dissipating layer comprises poly (vinyl butyral), and the reacted organic titanate primer comprises at least one of titanium dioxide, titanium dioxide hydrate, or a polymeric titanium dioxide.

25

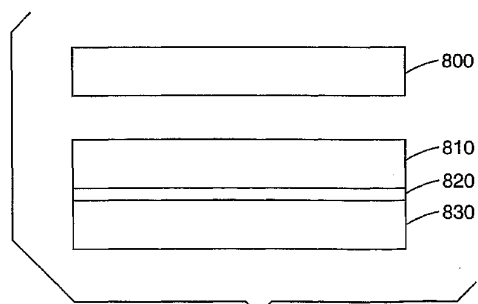
WO 03/016047

PCT/US02/25837

1/1



**Fig. 1**



**Fig. 2**

## 【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  
27 February 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 03/016047 A3

(51) International Patent Classification: B32B 7/04, 27/08

(21) International Application Number: PCT/US02/25837

(22) International Filing Date: 14 August 2002 (14.08.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 60/313,186 17 August 2001 (17.08.2001) US

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

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

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, 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, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IL, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR), OAPI patent (BI, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): DIETZ, Peter, T. [US/US]; 1531 Blackhawk Lake Drive, Eagan, MN 55122 (US); FALAAS, Dennis, O. [US/US]; 2634 Hawthorne Lane, Stillwater, MN 55082 (US); KRANZ, Heather, K. [US/US]; 9219 Harpers Court Northeast, Blaine, MN 55449 (US); KOSTER, Brian, L. [US/US]; 7 Iffingham Circle, Mendota Heights, MN 55188-1924 (US).

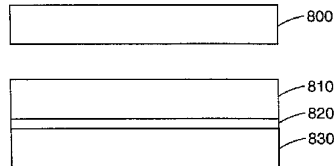
Published:

with international search report  
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:  
1 May 2003

(74) Agents: LOWN, Jean, A. et al.; Office of Intellectual Property Counsel, P.O. Box 33427, Saint Paul, MN 55133-3427 (US).

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.

(54) Title: GLAZING PRELAMINATES, GLAZING LAMINATES, AND METHODS OF MAKING SAME



(57) Abstract: Glazing prelaminate and glazing laminates for vehicular and architectural applications are described. The glazing prelaminate includes a functional film (830) adhered to a shock dissipating layer (810) with an adhesive region (820) between the functional film (830) and the shock dissipating layer (810). The adhesive region contains a reacted organic titanate primer. The glazing prelaminate can be prepared at temperatures lower than about 120 °F (49 °C). Methods of preparing the glazing prelaminate and the glazing laminate are provided.

WO 03/016047 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT IPC 7 B32B7/04 B32B27/08		International application No PCT/US 02/25837
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B		
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, PAJ, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 180 246 B1 (HOLMES PAUL A ET AL) 30 January 2001 (2001-01-30) claim 1 column 2, line 9 - line 14 column 2, line 35 - line 48 column 5, line 66 - column 7, line 9 example 1	1-39
A	EP 0 319 911 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 14 June 1989 (1989-06-14) claims 1, 17 page 4, line 3 - line 49 page 6, line 8 - line 11	1-39
-/-		
<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 referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** 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 *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 November 2002	Date of mailing of the international search report 19/02/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 LV Rijswijk Tel. (+31-70) 840-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 940-3016	Authorized officer Girard, S	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/JP 02/25837
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 July 1996 (1996-07-31) & JP 08 066986 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 12 March 1996 (1996-03-12) abstract -----	1-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Internet application No PCT/us 02/25837	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 6180246	B1	30-01-2001	AT	216315 T	15-05-2002
			AU	686735 B2	12-02-1998
			AU	1570095 A	01-08-1995
			BR	9505852 A	09-04-1996
			CA	2157189 A1	20-07-1995
			CN	1124017 A	05-06-1996
			DE	69526461 D1	23-05-2002
			EP	0689502 A1	03-01-1996
			EP	1008444 A1	14-06-2000
			FI	954382 A	18-09-1995
			JP	8507986 T	27-08-1996
			NZ	279158 A	19-12-1997
			PL	310622 A1	27-12-1995
			WO	9519261 A1	20-07-1995
			US	6001462 A	14-12-1999
			ZA	9500213 A	18-10-1995
EP 0319911	A	14-06-1989	DE	3888940 D1	11-05-1994
			EP	0319911 A2	14-06-1989
			JP	1253444 A	09-10-1989
			US	4925737 A	15-05-1990
JP 08066986	A	12-03-1996	NONE		

## 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,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,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,N O,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ディーツ, ピーター ティー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 2 2, イーガン, ブラックホーク レイク ドライブ 1 5 3 1

(72)発明者 ファラス, デニス オー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 0 8 2, スティルウォーター, ホーソーン レーン 2 6 3 4

(72)発明者 クランツ, ヘザー ケー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 4 4 9, ブライン, ハーパーズ コート ノースイースト 9 2 1 9

(72)発明者 コスター, ブライアン エル.

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 8 8 - 1 9 2 4, メンドタ ハイツ, ヒングラム サークル 7

Fターム(参考) 2E016 DA01 DB07 DD03

4F100 AJ04A AK23B AK41A AK42A AK43A AK45A AK70A AT00C BA02 BA03

BA07 BA10A BA10C CB00G GB32 JK11B JN01C JN06A

4F211 AA22 AA23 AA24 AA25 AA27 TA03 TH10 TN41 TQ06