



ÚŘAD PRO VYNALEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

211359  
(11) (E2)

- (22) Přihlášeno 03 11 76  
(21) (PV 7095-76)
- (32) (31) (33) Právo přednosti od 05 11 75  
(P 25 49 474.0)  
Německá spolková republika
- (40) Zveřejněno 28 11 80
- (45) Vydáno 15 07 84

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 03 C 27/12  
//B 32 B 17/06

- (72) Autor vynálezu BECKMANN ROLF dr., SIEGBURG, KNACKSTEDT WILHELM dr., HENNEF (NSR)
- (73) Majitel patentu DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT, TROISDORF (NSR)

## (54) Vrstvené bezpečnostní sklo a způsob jeho výroby

1

2

Vrstvené bezpečnostní sklo z jedné nebo několika tabulí křemičitého skla s fóliemi z plastické hmoty ležícími mezi nimi a silanů mezi tabulemi křemičitého skla a fóliemi z plastické hmoty. Fólií z plastické hmoty je změkčená fólie z vysokomolekulárního homopolymeru a/nebo kopolymerů a/nebo roubovaných polymerů vinylchloridu obsahující vinylchlorid, který má hodnotu K 50 až 80, s výhodou 60 až 75. Fólie obsahující polyvinylchlorid mají tvrdost podle Shoera 40 až 98. Způsob výroby vrstveného bezpečnostního skla se provádí pomocí silanů za tlaku, při teplotě 120 až 200 °C a spočívá v tom, že se silany rozpustí v rozpouštědle, případně spolu s lakovým pojivem, a nanášejí se na nejméně jednu styčnou plochu spojovaných vrstev, načež se před slisováním rozpouštědlo při zvýšené teplotě odstraní. Hmotnostní koncentrace silanů v roztoku činí 0,01 až 5 %.

Vynález se týká vrstveného bezpečnostního skla z jedné nebo několika tabulí křemičitého skla s fóliemi z plastické hmoty ležícími mezi nimi a silanů mezi tabulemi křemičitého skla a fóliemi z plastické hmoty. Dále je vynálezem také způsob výroby bezpečnostního skla jedno- nebo oboustranným spojováním jedné nebo několika tabulí křemičitého skla fóliemi obsahujícími polyvinylchlorid pomocí silanů za tlaku při teplotě 120 až 200 °C.

Vrstvená bezpečnostní skla se používají v nejrůznějších odvětvích. Používají se například ve stavebnictví, zejména na dveře nebo na okna, na dělicí stěny v pokladnách, na střechy apod., k ochraně proti proražení, vloupání, střelbě atd. Vrstvené bezpečnostní sklo se používá také v motorových vozidlech zejména pro čelní skla.

Pod pojmem vrstvené bezpečnostní sklo se rozumí spojení jedné nebo několika desek z křemičitého skla, které jsou spojeny vždy s jednou nepovlnou fólií z organického materiálu. Při zlomení desky se tak drží úlomky na fólii a nevznikají žádné volné ostrohranné úlomky skla. Na vrstvená bezpečnostní skla se kladou podle účelu jejich použití různé zákonné bezpečnostní požadavky.

V praxi jsou zavedena vrstvená skla na bázi tabulí křemičitého skla, které se slepují v jeden celek fóliemi ze změkčeného polyvinylbutyralu. Výroba za použití tohoto materiálu je však velmi nákladná.

Fólie z polyvinylbutyralu nelze vyrábět na obvyklých zařízeních, která se používají k výrobě fólií z ostatních plastických hmot. Jak pro výrobu fólií, tak i pro další zpracování na vrstvené sklo jsou potřebná zařízení speciálně upravená těmito fóliím. Také musí být dodrženy určité podmínky. Tak musí mít fólie například definovaný obsah vlhkosti a určitý obsah volných OH-skupin, čímž lze dosáhnout pro účel použití optimální přilnavosti. Vzhledem k citlivosti na vlhkost je ve většině případů nutná klimatizace polyvinylbutyralových fólií jak při výrobě a skladování, tak i bezprostředně před dalším zpracováním na vrstvené sklo.

Nevýhodné je také, že fólie ze změkčeného polyvinylbutyralu se blokují a proto se musí nejprve opatřit separačním prostředkem, jestliže se skladují, případně transportují, ve formě nařezaných formátů nebo ve formě rolí.

Bylo také navrženo nahradit fólie ze změkčeného polyvinylbutyralu jinými organickými lepicími materiály. Tak bylo například navrženo v DT-OS č. 1 421 142 používat jako hoření zabraňující mezivrstvy fólií z vysokomolekulárního polyvinylchloridu, které za účelem dosažení přilnutí na sklo obsahují přísadu nízkomolekulárního polyvinylchloridu (hodnota K pod 50, s výhodou mezi 30 a 40). Nižší polymery se mohou na povrchy spojovaných skleněných desek nanášet také ve formě tenkého lepicího povlaku.

U lepicích fólií tohoto druhu vystupují stejné problémy jako při výrobě, případně použití polyvinylbutyralových fólií.

Úkolem vynálezu je zhotovit vrstvené skleněné sklo na bázi křemičitého skla a fólie ze změkčené plastické hmoty, při jehož výrobě nebudou uvedené nedostatky.

Tato vytčená úloha se nedá řešit analogicky známé výrobě vrstvených bezpečnostních skel na bázi polyvinylbutyralových fólií, protože se fóliemi ze změkčeného polyvinylchloridu nedosahuje dostačujícího přilnutí ke sklu. Je proto další úlohou vynálezu mimo jiné vyrobit vrstvené sklo na bázi křemičitého skla a fólií ze změkčeného polyvinylchloridu s dostatečnou adhezí jednotlivých vrstev.

K posouzení přilnavosti pojící fólie na křemičité sklo se provádí úderová zkouška (Pummel-test) obvyklá v průmyslu vrstvených skel. Je popsána mimo jiné v britském patentovém spisu č. 1 093 864. Podle ní se vzorek velikosti 150 × 300 mm chladí cca 2 až 8 hodin při teplotě  $-18\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ , položí na vhodný ca. 45 °C teplý kovový špalík a kladivem s plochou hlavou tak dlouho tluče, až se sklo rozbije na prášek. Zkušební plocha je ca. 100 × 150 mm velká. Přilnavost se stanoví podle stupnice od 0 do 10.

Hodnoty značí:

% volné plochy fólie	Hodnota úderové zkoušky
100	0
95	1
90	2
85	3
60	4
40	5
20	6
10	7
5	8
2	9
0	10

Vizuální posouzení se usnadní tím, že vedle udaných hodnot úderové zkoušky na stupnici jsou ještě umístěna vyobrazení. Ukázalo se, že tento nekvantitativní test pro praxi plně postačuje a že lze na základě vizuálního posuzování dostatečně přesně posoudit přilnavost.

U následujících příkladů byly zkoušky prováděny nejen při teplotě  $-18\text{ °C}$ , nýbrž i při teplotách  $+23\text{ °C}$  a  $+90\text{ °C}$ .

Obvyklé způsoby výroby vrstvených bezpečnostních skel na bázi změkčeného polyvinylbutyralu a křemičitého skla pracují s maximální teplotou 125 až 150 °C po dobu 30 až 120 minut při tlacích 0,7 až 1,5 MPa. Tato teplota a tento tlak nestačí pro povrchovou plastifikaci změkčeného polyvinylchloridu, takže se nezíská spojení. Jestliže se za stejných podmínek jde na teplotu 175

stupňů Celsia, získá se sice vrstvení, které však nemá adhezi mezi křemičitým sklem a změkčeným polyvinylchloridem. To se ukazuje již při řezání takových vrstev na menší kousky, při kterém se skleněné desky po naříznutí diamantem nebo celovým kolečkem musí krátce nalomit, aby se fólie ležící mezi mohly rozřezat holicí čepelkou. Při úderové zkoušce takovýchto vrstev při zkušební teplotě  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$  nebo  $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$  odpadá nařezané sklo ve velkých plochách od fólie změkčeného polyvinylchloridu.

Další pokusy za obměňování výrobních podmínek v autoklávu změnou, případně zvýšením teploty, případně tlaku, dávají v principu stejný negativní výsledek.

Zkoušené fyzikální metody neřeší tedy stanovenou úlohu. Je sice možné dosáhnout přilnavosti zvláštními lepidly, ale je to nákladné. V úvahu přicházejí chemicky tvrdnoucí kombinace, které tvoří štěpné produkty. To jsou dvousložkové systémy, jako epoxidové pryskyřice, nenasycený polyester nebo polyurethan. Tvrdnutí začíná již při smísení obou složek. To znamená však, že nános směsi na styčnou plochu se musí provést krátce před spojením vrstev, tedy u výrobce vrstvených skel. Ten však žádá od výrobce fólií takový výrobek, který může zpracovat bez předběžné úpravy.

Zmíněným způsobem tedy nebylo možno zmíněný technický problém, totiž dát výrobcí vrstvených skel fólií s dobrou přilnavostí, kterou lze zpracovat za obvyklých podmínek, vyřešit.

Při řešení zmíněného technického problému se však ukázalo, že zmíněné nevýhody lze odstranit, když se použije určité monomerní látky způsobující přilnavost. Takové látky se s výhodou rozpouštějí v rozpouštědlech, nanášejí se na styčné plochy ponořením, nastříkáním nebo jinými jednoduchými způsoby nebo se případně zapracují do hmoty zpracovávané na fólii. Jako takové látky se ukázaly vhodné silany.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že fólie z plastické hmoty je změkčená fólie z vysokomolekulárního homopolymery a/nebo kopolymeru a/nebo roubovaných polymerů vinylchloridu obsahující polyvinylchlorid, který má hodnotu K 50 až 80, s výhodou 60 až 75.

Fólie obsahující polyvinylchlorid mají s výhodou tvrdost podle Shorea 40 až 98, s výhodou 50 až 95.

Podstata způsobu výroby bezpečnostního skla potom spočívá v tom, že se silany rozpustí v rozpouštědle, popřípadě spolu s lakovým pojivem a nanášejí se na nejméně jednu styčnou plochu spolu spojovaných vrstev, načež se před slisováním rozpouštědlo při zvýšené teplotě odstraní, přičemž roztoky obsahují silany v hmotnostní koncentraci 0,01 až 5 %, s výhodou 0,1 až 3 %.

Při použití roztoku silanů obsahujících lakové pojivo se spojení výhodně provádí při teplotě 120 až 150  $^{\circ}\text{C}$ .

Použitím bifunkčních silanů ke zlepšení

přilnavosti plastických hmot na anorganických substrátech je již řadu let známé a bylo v literatuře mnohokrát popsáno. Možnosti použití sahají od plněných nebo vyztužených plastických hmot až k těsnicím hmotám, tmelům nebo lakům. U všech popsaných systémů jde o zlepšení již existující přilnavosti tak, aby zůstala zachována i po působení vlhkosti nebo při uložení ve vodě nebo aby klesla pouze v únosných mezích.

Úkolem vynálezu však nebylo dále zlepšit již existující přilnavost, nýbrž přilnavosti změkčené fólie z polyvinylchloridu na sklo vůbec dosáhnout.

V DOS 2 410 153 je sice použití silanů ve spojení s polyvinylbutyralovými fóliemi k výrobě vrstvených skel popsáno, avšak s cílem nezvyšovat dále již vysokou přilnavost ke sklu, nýbrž naopak ji řízeně snižovat. Cíl tohoto řešení byl tedy úplně jiný a nebylo je tedy možno použít k vyřešení technického problému daného v tomto případě.

Fólie vyrobené způsobem podle vynálezu za použití roztoku silanů nanášených na nejméně jednu styčnou plochu ponořováním, stříkáním apod., překvapivě vykazují při teplotě autoklávu 175  $^{\circ}\text{C}$  velmi dobrou přilnavost ke sklu.

Řešení podle vynálezu má tu výhodu, že se mohou použít obvyklé změkčené fólie obsahující polyvinylchlorid a že se tyto fólie neslepují do bloků, tj. že se nemusí opatřovat separačním prostředkem jako fólie ze změkčeného polyvinylbutyralu za účelem transportu ať už ve formě nařezaných formátů, nebo rolí. Fólie podle vynálezu jsou také méně citlivé na vlhkost a není je třeba před zpracováním skladovat v klimatizovaných prostorech. Dále jsou levné a jejich spojování je možné provádět na obvyklých strojích, přičemž ve většině případů je možno upustit i od jejich předehřívání.

Způsob podle vynálezu se může provádět například tak, že se silany nanesou na nejméně jednu styčnou plochu jednotlivých vrstev tak, že se změkčené fólie z polyvinylchloridu vedou případně přímo z role přes roztok, přičemž je přítomen silan v předem dané koncentraci a načež se rozpouštědlo odpaří. Takto zpracované fólie nejsou lepivé a dá se s nimi manipulovat jako s nezpracovanými fóliemi.

Při provádění způsobu podle vynálezu je také možné zpracovat místo fólií stejným nebo podobným způsobem tabule křemičitého skla. Je to ovšem spojeno s tou nevýhodou, že se silan po odpaření rozpouštědla objeví na povrchu skla jako vlhký film. V tomto případě se může silan vypálit vhodným tepelným zpracováním.

Výhodně se však postupuje tak, že se použije silan rozpouštěný v rozpouštědle spolu s lakovým pojivem. Lak obsahující silan se v tenké vrstvě nanese na skleněné tabule, čímž při následujícím sušení tohoto laku vzniká organofilní plocha skla. Je také mož-

né nanášet lak obsahující silan na fólie obsahující změkčený polyvinylchlorid.

Nanášení je stejně tak jednoduché jako nanášení rozpuštěného čistého silanu. Provádí se kontinuálně například v máčecí lázni se ždímacími válci a potom sušením v průběžné peci. Také v tomto případě může výrobce fólií zasílat výrobci vrstvených skel hotovou připravenou fólii.

Velkou předností tohoto způsobu je možnost vyrábět vrstvená skla již při teplotě v autoklávu 135 °C až 145 °C.

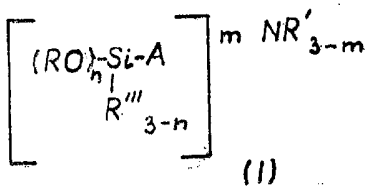
Vhodnými lakovými pojidly jsou mimo jiné netvrdnoucí estery kyseliny polymethakrylové nebo polyakrylové, rozpustné nereaktivní polyuretany, dodatečně chlorovaný polyvinylchlorid. Kopolymery z vinylchloridu (vinylacetátu) vinylalkoholu nebo z vinylchloridu (vinylisobutyletheru). Všechna uvedená pojidla jsou v obchodě dostupné produkty.

Silany lze podle vynálezu nanášet společně s tenkým filmem z vhodných lakových pojiv na spojované plochy, s výhodou na fólie změkčeného polyvinylchloridu.

Lze také použít fólie, které obsahují silany homogenně rozděleny. Přitom se silany do hmoty přidávají buď jako takové, nebo rozpuštěné v rozpouštědle. Při tomto způsobu se ušetří dodatečné zpracování hotových fólií nebo tabulí skla silany použitými podle vynálezu. K dosažení homogenního rozdělení se mohou silany nejdříve rozpustit ve změkčovadle přidávaném ke hmotě PVC, případně jemně rozdělit a spolu se změkčovadlem, jakož i dalšími obvyklými přísadami, jako například stabilizátory, prostředky chránící proti světlu, barvivy apod., přidat k předtvarované hmotě. Zpracování se může provádět v obvyklých zařízeních, například hnětačů apod.

Silany použité podle vynálezu jsou například alkylalkoxysilany obsahující amino- a/nebo imino- nebo epoxyskupiny. Přitom může být jeden nebo oba vodíkové atomy aminoskupiny nahrazeny aminovými nebo hydroxyalkylovým nebo polyaminovým zbytkem. V dalším budou značeny jako siliciumorganofunkční silany, protože obsahují jak funkční skupiny, jako například alkoxykupiny, které se přímo spojují s atomem křemíku, tj. siliciumfunkční skupiny, tak i organofunkční skupiny, které jsou na křemík vázány přes jeden nebo více atomů uhlíku.

Proto se jako adhezi zvyšujících silanů používá především silanů obecného vzorce I



kde

R značí alkylový zbytek obsahující 1 až 10 atomů uhlíku, který je popřípadě přerušen atomy kyslíku,

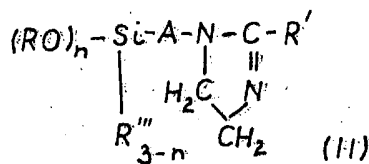
R'' značí alkyl obsahující 1 až 8 atomů uhlíku,

A značí alkylenový zbytek s přímým nebo rozvětveným řetězcem, obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, který je popřípadě přerušen kyslíkovými můstky,

m=1 nebo 2 nebo 3, n=1 nebo 2 nebo 3, R' když m=1 je H a/nebo R''-NH<sub>2</sub> nebo R''-OH (R' alkylenový zbytek se 2 až 4 atomy uhlíku), a R', když m=2 je H nebo R'-NH-ASi(OR)<sub>n</sub>



Dále se podle vynálezu používají siliciumorganofunkční silany obecného vzorce II



Ve vzorci II mají R, R'', A a n význam jako ve vzorci I. R' je H nebo CH<sub>3</sub> nebo C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

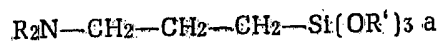
Vhodnými aminosilany jsou například takové obecného vzorce III



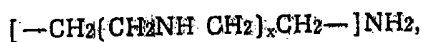
v němž n=2 až 6 a

R značí alkyl obsahující 1 až 8 atomů uhlíku (rozvětvený nebo nerozvětvený a případně přerušený atomy kyslíku, jako je například -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>).

Příklady aminosilanů jsou sloučeniny obecného vzorce



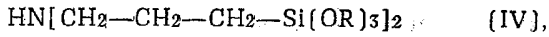
v nichž R' znamená nižší alkylový zbytek a R vodík nebo alkylaminový zbytek nebo zbytek vzorce



kde x je 1 až 8.

Aminosilan výhodný podle vynálezu je γ-aminopropyltriethoxysilan. Vhodný je však také například β-aminoethyl γ-oxypopylmethylalkoxysilan nebo polyaminotrialkoxysilan, například [(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]-NH-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (x=1 až 8).

Vhodnými iminosilany jsou například iminosilany vzorce IV

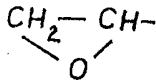


v němž R má význam jako ve vzorci III.

Přednostně použitý iminosilan je bistrie-  
thoxysilylpropylimin.

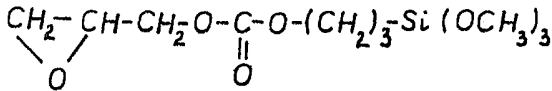
Jako další silany použité s výhodou podle vynálezu lze uvést  $\gamma$ -imidazolypropyltriethoxysilany, zejména  $\gamma$ -imidazolypropyltriethoxysilan. Alkoxy skupiny výše uvedené látky mají stejný význam jako ve vzorci III.

Pro účel podle vynálezu se hodí obzvláště dobře amino- nebo iminosilany nebo jejich směsi. U silanů obsahujících epoxyskupinu je epoxyskupina



spojena buď přes etherovou ( $\text{CH}_2\text{-O-}$ ), nebo

esterovou ( $-\text{CH}_2\text{-O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ ) skupinu s alkenylsilylovým zbytkem. Je však také možné, že je spojena přímo přes cykloalifatický kruh s alkylenovým zbytkem nebo je částí takového cykloalifatického zbytku. Výroba takových silanů je popsána v německém patentu č. 1 061 321. Tam uvedené silany obsahující uvedené epoxyskupiny dají se rovněž použít podle vynálezu. Zvláště výhodné silany obsahující etherové můstky jsou glycidylxypropyltrimethoxi- nebo triethoxysilany. Z epoxysilanů obsahujících esterové můstky lze zejména uvést sloučeninu

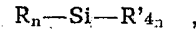


a z epoxysilanů, u kterých epoxyskupina je součástí cykloalifatického kruhu, lze jmenovat  $\beta$ -3,4-epoxycyklohexyl-ethyltrimethoxysilan.

U vrstvených skel, kde je žádoucí velmi dobrá adheze mezi křemičitým sklem a fólií obsahující změkčený polyvinylchlorid, se používají podle vynálezu pouze silicium-organofunkční silany. Taková vrstvená skla lze použít mimo jiné ve stavebnictví, například jako okenních tabulí, pancéřového skla nebo v dělicích stěnách.

Naproti tomu má druh a množství účinného siliciumorganofunkčního silanu nebo směsi silanů rozhodující význam, jestliže se žádá vrstvené sklo s řízenou adhezí ve střední oblasti stupnice úderové zkoušky. Vrstvená skla s řízenou adhezí mohou se použít mimo jiné v dopravě, například jako zasklivač materiál motorových, kolejových a hospodářských vozidel, lodí letadel apod.

Jako adhezi zmenšující siliciumfunkční silany se podle vynálezu používají silany obecného vzorce



v němž

R značí stejné nebo rozdílné, nasycené, přímé nebo rozvětvené alkylové zbytky obsahující 1 až 10 atomů uhlíku,

R' značí halogen, s výhodou Cl, nebo stejné nebo různé nasycené alkoxy skupiny obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, které jsou popřípadě přerušeny heteroatomy jako  $-\text{O}-$ ;  $n = 1$  až 3. Výhodně je  $n = 1$ . Jako příklady mohou být jmenovány: propyltriethoxysilan, propyltrimethoxysilan, isopropyldimethoxyethoxysilan, n-butyl nebo isobutyltriethoxy-případně trimethoxysilan apod.

Přilnavost fólie obsahující polyvinylchlorid může být podle vynálezu nastavena na optimální hodnotu úderové zkoušky, která odpovídá účelu použití v každém jednotlivém případě. Hmota, která se má zpracovat na fólii, u níž se například předběžnou zkouškou zjistilo, že vede k výrobku vhodnému v důsledku vysoké hodnoty úderové zkoušky ve stavebnictví, se může přidáním určitého předem zjištěného množství siliciumfunkčního silanu snižujícího adhezi přeměnit na hmotu vhodnou pro výrobu čelních skel automobilů.

V opačném případě se může hmota „kvalitní pro čelní skla“ přeměnit na hmotu „kvalitní pro stavebnictví“ přidáním v předběžném pokusu zjištěného množství silicium-organofunkčního silanu.

Vhodná rozpouštědla pro zpracování fólií se silany jsou taková, která fólie změkčeného polyvinylchloridu dobře smáčí bez jejich rozpouštění, ve kterých jsou silany dobře rozpustné a která se po zpracování dostatečně opaří. Velmi vhodné jsou toluen, xylen, dále použitelné jsou benzin, ethyl- nebo butylacetát aj.

Při zpracování hotových fólií obsahujících změkčený polyvinylchlorid roztoky silanů pohybuje se koncentrace silanů mezi 0,01 až 5,0 %, s výhodou 0,1 až 3 %, vztaheno na hmotnost rozpouštědla. Při přidávání odpovídajících silanů ke hmotě změkčeného polyvinylchloridu před jejím termoplastickým tvarováním na fólii pohybuje se množství silanů mezi 0,1 až 5,0 %, s výhodou 0,5 až 3 %, vztaheno na hmotnost fólie.

Vrstvená skla, u nichž se používají podle vynálezu upravené nebo modifikované fólie obsahující změkčený polyvinylchlorid, sestávají z alespoň jedné vrstvy zpracované nebo modifikované podle vynálezu obsahující změkčený polyvinylchlorid. Mohou se vyrobit s netvrzeným, tvrzeným, rovným, ohnutým, napařovaným, potiskovaným, barevným, leptaným, strukturálním křemičitým tabulovým sklem, které má popřípadě drátěnou vložku, jakož i s bezbarvou, barevně transparentní, barevně pokrytou, potiskovanou, podle vynálezu zpracovanou nebo modifikovanou fólií obsahující změkčený po-

lyvinylchlorid, která popřípadě obsahuje dráty, drátěné sítě, tkaninu nebo předměty, jako například sluneční články.

Tloušťky křemičitého skla případně podle vynálezu zpracovaných nebo modifikovaných fólií obsahujících změkčený polyvinylchlorid jsou podle účelu použití variabilně volitelné, rovněž jako počet jednotlivých vrstev vrstveného předmětu. Z toho plyne možnost použití ve stavebnictví u dveří a dveřních zařízení, u oken a okenních zařízení, poprsních zdí zábradlí, balkonů nebo fasád, dělicích stěn, oddělování balkonů nebo oplocení pozemků, u střech nebo částí střech, teras průsvitných střech nebo skleníků, budek pro telefony nebo počítače, vitriny, pokladny, vězení nebo prostory ohrožené explozí, případně implozí, právě tak jako bezpečnostní sklo k ochraně proti prorazení, vloupání oštělování, ohni, zvuku, chladu, teple, horku, popřípadě s poplašnými, případně vyhřívacími dráty. V dopravě přichází v úvahu zasklívání automobilů, kolejových vozidel, lodí a letadel u čelních, zadních nebo postranních tabulí, dveří, dělicích stěn atd. Popřípadě se může fóliemi zpracovanými podle vynálezu obsahujícími změkčený polyvinylchlorid vyrobít vícenásobné spojení v kombinaci s jinými transparentními plastickými hmotami. Tak jsou například myslitelné druhy složení vrstev, u nichž vedle křemičitého skla a fólie obsahující změkčený polyvinylchlorid se použije jako houževnatých elastických materiálů polymethylmethakrylát, polykarbonáty, polyethylentereftalát, tvrdé PVC, polyamid aj. a jako měkkých elastických lepicích materiálů změkčený polyvinylbutyral, polyurethan, kopolymery ethylenu, polyamidy, polyepoxydy, polysiloxany, polymethakryláty aj.

Pro výrobu fólií zpracovaných a modifikovaných podle vynálezu obsahujících změkčený polyvinylchlorid přicházejí v úvahu homopolymery polyvinylchloridu s hodnotou K 50 až 80, s výhodou 60 až 75, jakož i kopolymery s monomery z řady uhlovodíků, jako ethylen, propylen, isobutylen, 2-methyl-2-buten, butadien, styren nebo s monomery z řady halogenovaných uhlovodíků, jako je vinylchlorid, tetrafluorethylen, popřípadě jiné vyšší fluorované olefiny, vinylidenchlorid, trichlorethylen, 2-chlor-1-propan, případně jiné chlorované vyšší olefiny, halogenované butadieny, halogenstyreny nebo s monomery z řady alkoholů a etherů, jako například vinylalkohol, vinylmethylether, vinyllether, vinylisobutylether případně jiných vyšších vinylalkyletherů, halogenovaných vinylalkyletherů, allylglycidetheru nebo s monomery z řady kyselin a derivátů kyselin, jako je vinylacetát, vinylstearát, vinyloleát, případně jiné vinylestery vyšších mastných kyselin, vinylestery alkoxykyselin, allylester, methyl- nebo ethylester kyseliny akrylové, akrylestery vyšších alkoholů, akrylonitril, estery kyseliny methakrylové, olefinické dikarbonové kyseliny a jejich

estery nebo s nenasyčenými sloučeninami, které obsahují heteroatomy, jako dusík, fosfor, síru, cín, jakož i ternární polymery těchto složek a roubované polymery vinylchloridu, reakční produkty polyvinylchloridu, případně kopolymerů nebo roubovaných polymerů vinylchloridu, jako například dodatečně chlorovaný polyvinylchlorid, nebo směsi těchto polymerů obsahujících vinylchlorid, popřípadě směsi s polyvinylchloridem.

Pro účel podle vynálezu se hodí zvláště také takové fólie obsahující polyvinylchlorid, které obsahují s tímto směsné polymery s výhodou v množství ne větším než 50 % hmotnosti, které nejsou vyrobeny z vinylchloridu, jako například polyvinylacetát, kopolymery vinylacetátu a ethylenu aj.

Jako změkčovadlo k výrobě zpracovaných nebo modifikovaných fólií obsahujících změkčený polyvinylchlorid přicházejí v úvahu estery kyseliny ftalové, zejména dioktylftalát, estery alifatických dikarbonových kyselin, zejména kyseliny sebakové nebo adipové, estery kyseliny fosforečné, zejména trioktylfosfát, polymerní změkčovadla, zejména na bázi butadienu, akrylonitrilu, styrenu a polyesterová změkčovadla.

Shoreova tvrdost A podle vynálezu zpracovaných nebo modifikovaných změkčených fólií obsahujících polyvinylchlorid leží v rozmezí 40 až 98, s výhodou 50 až 95.

K objasnění vynálezu slouží následující příklady výroby vrstvených bezpečnostních skel, v nichž všechny díly i % představují koncentrace hmotnostní.

#### Příklad 1

0,5 mm silná fólie z

a) 75 dílů polyvinylchloridu s hodnotou K 65 a 25 dílů ftalátu — změkčovadla

b) 63 dílů polyvinylchloridu s hodnotou K 75 a 37 dílů změkčovadla — ftalátu

c) 55 dílů polyvinylchloridu s hodnotou K 75 a 25 dílů změkčovadla — ftalátu, jakož i 20 dílů změkčovadla — adipátu

byla položena mezi 2 skleněné desky rozměru 300 × 300 mm a takto složené vrstvy byly potom za studena vedeny dvouválcovým kalandrem s pryžovými válci. Tímto způsobem byl odstraněn vzduch mezi vrstvami. Tlak v mezeře mezi pryžovými válci dosahoval přitom 50 N na 1 cm šíře složené vrstvy. Potom byla předválcovaná složená vrstva vložena do vzduchotlakového autoklávu a tam zpracována při tlaku 1,2 MPa a maximální teplotě 175 °C po dobu 25 minut. Celkový proces v autoklávu trval 1,5 hodin. Vzniklo zcela jasné, bezvadné vrstvené sklo, které však již při rozřezávání delaminovalo a při úderové zkoušce mělo jak při teplotě

—20 °C, tak i při teplotách +23 °C a 90 °C tak špatnou přilnavost, že se oddělovaly velké kusy skla od fólie.

## Příklad 2

Vždy 0,5 mm silná fólie z

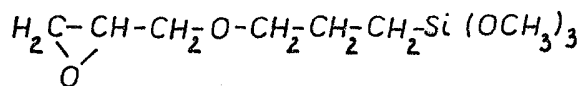
a) 75 dílů kopolymeru vinylchloridu s 10 procenty vinylacetátu (hodnota K 65) a 25 dílů ftalátového změkčovadla;

b) 80 dílů polyvinylchloridu s hodnotou K 60, 3 díly kopolymeru ethylenu s 45 % vinylacetátu a 17 dílů ftalátového změkčovadla;

c) 80 dílů roubovaného polymeru s hodnotou K 68, který byl vyroben z 10 dílů kopolymeru ethylenu s 45 % vinylacetátu a 90 dílů monomerního vinylchloridu, a 20 dílů ftalátového změkčovadla byla zpracována na vrstvené sklo podle příkladu 1. Přilnavost vrstev byla ve všech třech případech nedostatečná.

## Příklad 3

0,5 mm silná fólie podle receptury a) a b) uvedených v příkladu 1 byla krátce ponořena do 3% roztoku 3 glycidyloxypropyltrimethoxylanu (GLYMO) vzorce



v benzínu (teplota varu 100 až 140 °C) a zavěšena k odstranění rozpouštědla. Ze spodní fólie byl odříznut spodní odkapávací okraj a horní proužek, takže pro pokus byl použit pouze povrch fólie se stejnou koncentrací silanu. Stejně bylo postupováno u další fólie a 3% roztoku z  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu (AMEO). Jako kontrolní zkoušky byly fólie obou receptur ponořeny pouze do benzínu bez předběžného zpracování. Všechny fólie byly zpracovány jako v příkladu 1 na vrstvené sklo a potom při teplotách —20 °C, +23 °C a 90 °C podrobena úderové zkoušce. Výsledek je shrnut v tabulce I.

Tabulka I: Výsledky úderové zkoušky

	Nezpracováno		Benzin		3% GLYMO		3% AMEO	
	-20 °C	+23 °C	-20 °C	+23 °C	-20 °C	+23 °C	-20 °C	+23 °C
75 dílů PVC +	0	0	0	0	0	1	10	10
25 dílů změkčovadla	0	0	0	0	0	0	10	10
63 dílů PVC +	0	0	0	0	0	0	6	10
37 dílů změkčovadla	0	0	0	0	0	0	10	10

Ponořeno do



## Příklad 4

0,5 mm silná fólie ze 75 dílů polyvinylchloridu s hodnotou K 65 a 25 dílů ftalátového změkčovadla byla zpracována v roztocích  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu (AMEO) jak v benzínu (teplota varu 100 až 140 °C), tak i

v toluenu podobně jako v příkladu 3. Koncentrace  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu byla měněna. Výroba vrstvených skel byla prováděna jako v příkladu 1.

Výsledky úderové zkoušky adheze jednotlivých vrstev mezi sebou jsou uvedeny v tabulce II

Tabulka II

% AMEO v benzínu	1,0	0,5	0,1	0,05	0,01	0,001
hodnota úderové zkoušky						
při -20 °C	10	10	1	0	0	0
+23 °C	10	10	1	1	0	0
+90 °C	10	10	2	1	1	0
% AMEO v toluenu	1,0	0,5	0,1	0,05	0,01	0,001
hodnota úderové zkoušky						
při -20 °C	10	10	1	0	0	0
+23 °C	10	10	1	0	0	0
+90 °C	10	10	4	1	1	1

## Příklad 5

0,5 mm silná fólie složení uvedeného v příkladu 4 byla zpracována roztoky 1 % různých silanů jak v benzínu (teplota varu 100

až 140 °C), tak i v toluenu, případně xylenu, jak je popsáno v příkladu 3 a zpracováno na vrstvené sklo podle příkladu 1.

Výsledek je shrnut v tabulce III

Tabulka III

1 % silan	Výsledky úderové zkoušky					
	roztok v benzínu		roztok v toluenu		roztok v xylenu	
	-20 °C	+23 °C	+90 °C	-20 °C	+23 °C	+90 °C
vinyltrimethoxysilan	0	0	0	0	0	1
vinyltrietoxysilan	0	0	0	0	0	0
γ-metakryloxypropyltrimethoxysilan	0	0	0	0	0	0
diethylfosfonová kyselina ethyltriethoxysilan	0	0	0	0	0	1
γ-aminopropyltriethoxysilan	10	10	10	10	10	10
γ-imidazolylpropyltriethoxysilan	10	10	10	10	10	10
γ-(β-aminoethyl)aminopropyltrimethoxysilan	10	10	10	10	10	10
bis-triethoxysilylpropylimin	0	0	4	2	2	4
γ-glycidylloxypropyltrimethoxysilan	—	—	—	1	1	10
γ-merkaptopropyltrimethoxysilan	—	—	—	0	0	0

\* ) ke srovnání

## Příklad 6

0,5 mm silná fólie složení uvedeného v příkladu 5 byla zpracována v roztocích  $\gamma$ -imidazolylpropyltriethoxysilanu (IMEO) v toluenu jako v příkladu 3. Koncentrace  $\gamma$ -imidazolylpropyltriethoxysilanu byla méně-

na. Výroba vrstvených skel byla prováděna postupem uvedeným v příkladu 1.

Výsledky úderové zkoušky adheze jednotlivých vrstev mezi sebou jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

% IMEO	1,0	0,5	0,1	0,05	0,01	0,001
hodnota úderové zkoušky						
při -20 °C	10	10	1	0	0	0
+23 °C	10	10	1	1	0	0
+90 °C	10	10	6	3	1	1

## Příklad 7

Vždy 0,5 mm silné fólie složení uvedených v příkladech 1 a 2 byly zpracovány 1% roztoky  $\gamma$ -imidazolylpropyltriethoxysilanu

(IMEO) v toluenu podle příkladu 3. Všechny 6 fólií bylo zpracováno jako v příkladu 1 na vrstvené sklo a potom při teplotách -20 °C, +23 °C a 90 °C podrobena úderové zkoušce. Výsledek je shrnut v tabulce V.

Tabulka V

	Výsledky úderové zkoušky		
	-20 °C	+23 °C	+90 °C
homopolymer + 25 dílů ftalát-změkč.	10	10	10
homopolymer + 37 dílů ftalát-změkč.	10	10	10
homopolymer + 25 dílů ftalát-změkč. + 25 dílů adipát-změkč.	10	10	10
kopolymer VC/VA + 25 dílů ftalát-změkč.	10	10	10
směs PVC s kopolymerem VAE + 17 dílů ftalát-změkč.	10	10	10
roubovaný polymer VC na kopolymer VAE + 20 dílů ftalát-změkč.	6	10	10

## Příklad 8

0,5 mm silná fólie složení uvedeného v příkladu 1 byla zpracována směsí silanů. Jako organo-siliciumfunkční silan byl zvolen  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilan (AMEO) z příkladů 3 až 8. Jako organofunkční silan byl použit isobutyltrimethoxysilan (ATAO). Oba silany byly rozpuštěny stejnými díly v benzínu (teplota varu 100 až 140 °C), takže koncentrace činila 1 % vztaženo na každý jednotlivý silan. Vrstvené sklo bylo vyrobeno postupem uvedeným v příkladu 1, adheze činila vyjádřeno v hodnotách úderové zkoušky

při -20 °C	5
+23 °C	5
+90 °C	5

## Příklad 9

0,5 mm silná fólie složení uvedeného v příkladu 5 byla zpracována 1% roztokem  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu (AMEO) jako v příkladu 3, ale na vrstvené sklo zpracovávána v autoklávu pouze po dobu 5 minut při teplotě 175 °C a tlaku 1,2 MPa. Celková doba procesu v autoklávu činila 50 minut a

adheze vrstev mezi sebou činila vyjádřeno v hodnotách úderové zkoušky

při -20 °C	10
+23 °C	10
+90 °C	10

#### Příklad 10

V protikladu k příkladu 3 nebyly máčeny v roztocích fólie ze změkčeného polyvinyl-

chloridu, nýbrž tabule z křemičitého skla použité k výrobě vrstveného skla. Rozpouštědlo se mohlo odstranit stáním na vzduchu přes noc, aby vznikl na povrchu vlhký film silanu. Zpracování se provádělo podobně jako v příkladu 1. Dosažené hodnoty adheze byly podle očekávání nižší, protože roztoky silanu vzhledem k hladkému nenabotnalého povrchu skla mohly lépe odtéci.

Tabulka VI

Výsledky úderové zkoušky

	3 % GLYMO			3 % AMEO		
	-20 °C	+23 °C	+90 °C	-20 °C	+23 °C	+90 °C
75 dílů PVC + 25 dílů změkč.	0	0	4	0	2	10

#### Příklad 11

Byly vyrobeny 10% roztoky ze směsného polymeru vinylchlorid/vinylacetát/vinylalkohol a dodatečně chlorovaného PVC. Fólie ze změkčeného polyvinylchloridu, popsaná v příkladu 1 a byla jednou zpracována zvolenými roztoky laku bez přísady silanu a podruhé roztoky laku, které obsahovaly  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilan (AMEO) případně  $\gamma$ -

-imidazolylpropyltriethoxysilan (IMEO), případně  $\gamma$ -glycidylpropyltrimethoxysilan (GLYMO). Takto předem zpracované fólie byly způsobem uvedeným v příkladu 1 překládány a autoklávováním při teplotě 135 stupňů Celsia, tlaku 1,2 MPa po dobu 1½ hodiny slisovány na vrstvené skleněné jednotky. V tabulce VII jsou shrnuty výsledky o adhezi v jednotkách úderové zkoušky.

Tabulka VII

Lakové pojivo

	Silan %	Hodnota úderové zkoušky		
		-20 °C	+23 °C	+90 °C
VC/VAC/VOH	—	0	1	4
VC/VAC/VOH	AMEO 1 %	10	10	10
VC/VAC/VOH	IMEO 1 %	10	10	10
VC/VAC/VOH	GLYMO 1 %	0	5	6
VC/VAC/VOH	GLYMO 1 %	10	10	10
dodatečně chlorované PVC	—	0	1	6
dodatečně chlorované PVC	AMEO 1 %	10	10	10
dodatečně chlorované PVC	IMEO 1 %	10	10	10
dodatečně chlorované PVC	GLYMO 1 %	0	4	7

VC = Vinylchlorid  
VAC = vinylacetát  
VOH = vinylalkohol

#### Příklad 12

Způsobem odpovídajícím příkladům 10 a 11 byly skleněné tabule použité k výrobě vrstveného skla postříkány roztoky 10 % směsného polymeru vinylchloridu/vinylacetátu/vinylalkoholu a 1 %  $\gamma$ -imidazolylpropyltriethoxysilanu (IMEO), případně 1 %  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu (AMEO). Rozpouštědlo bylo opatrně odstraněno odpařením. Zpracované skleněné tabule byly překládány způsobem podle příkladu 1 a slisovány na jednotky vrstveného skla autoklávováním při teplotě 135 °C, tlaku 1,2 MPa po dobu 1½ hodiny. Adheze vyjádřena v hodnotách úderové zkoušky činila

Hodnota úderové zkoušky

	-20 °C	+23 °C	+90 °C
IMEO	10	10	10
AMEO	10	10	10

#### Příklad 13

0,5 mm silná fólie složení uvedeného v příkladu 5 byla zpracována roztokem 3 %  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu (AMEO), případně  $\gamma$ -glycidylpropyltrimethoxysilanu (GLYMO) v benzínu jako v příkladu 3 a zpracována na vrstvené sklo. Adheze byla hodnocena úderovou zkouškou při teplotě

23 °C jako v příkladu 3. Tato vrstvená skla byla ke srovnání se vzorkem s nezpracovanou fólií podrobena teplotní zatěžovací zkoušce a zatěžovací zkoušce na vlhkost podle tohoto schématu:

- 10denní uložení při teplotách 60 °C, 80 °C, případně 100 °C
- potom ochlazení na vzduchu a 15tuhodinné uložení při teplotě -20 °C

- potom zahřátí na teplotu místnosti a zkouška na změnu teploty z +60 °C na +10 °C máčením ve vodě
- potom 4hodinová zkouška vařením odpovídajícím DIN 52 308.

Po tomto zatížení byly hodnoty adheze vyjádřeny v hodnotách úderové zkoušky při 23 °C:

	Nezpracované	Máčeno v	
		3 % GLYMO	3 % AMEO
před zpracováním	0	1	10
po zpracování			
60 °C — vzorek	0	2	10
80 °C — vzorek	0	2	10
100 °C — vzorek	0	3	10

#### Příklad 14

Do směsi 75 dílů polyvinylchloridu s hodnotou K 65 a 25 dílů ftalátového změkčovače byla vpravena různá množství následujících silanů:

- $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilan AMEO
- $\gamma$ -imidazolylpropyltriethoxysilan IMEO
- bis-triethoxysilylpropylimin IBEO
- vinyltrimethoxysilan VTMO
- vinyltriethoxysilan VTEO

- $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilan MEMO
- diethylfosfonkyselina-ethyltriethoxysilan SIFO
- isobutyltrimethoxysilan ATAO
- $\gamma$ -merkaptopropyltrimethoxysilan MTMO

Z těchto směsí byly vylisovány fólie, které byly zpracovány na vrstvené sklo způsobem uvedeným v příkladu 1. Adheze vyjádřená v hodnotách úderové zkoušky je uvedena v tabulce VIII.

Tabulka VIII

		Výsledky úderové zkoušky		
		-20 °C	+23 °C	+90 °C
a) AMEO	1,0 %	6	10	10
	0,5 %	3	3	10
	0,1 %	0	0	4
b) IMEO	1,0 %	1	1	4
	0,5 %	0	0	2
	0,1 %	0	0	1
c) IBEO	1,0 %	0	0	2
d) VTMO *)	1,0 %	0	0	0
e) VTEO *)	1,0 %	0	0	0
f) MEMO *)	1,0 %	0	0	0
g) SIFO *)	1,0 %	0	0	0
h) ATAO *)	1,0 %	0	0	0
i) MTMO *)	1,0 %	0	0	0

\*) ke srovnání

## Příklad 15

0,4 mm silné fólie ze 75 dílů polyvinylchloridu s hodnotou K 65 a 25 dílů ftalátového změkčovadla byly zpracovány roztokem 0,5 %  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilanu (AMEO) v toluenu, jako v příkladu 3 a způsobem uvedeným v příkladu 1 zpracovány na vrstvené sklo. Dále byly 0,4 mm silné fólie ze změkčeného polyvinylbutyrolu s dobrou adhezí (kvalita pro stavební sklo) klimatizovány na obsah vlhkosti 0,4 %. Po-

lyvinylbutyralové fólie byly po vložení mezi sklo zahřívány v ohřívací peci na teplotu 85 °C (měřeno na povrchu skla) a potom, jako v příkladu 1, vedeny párem pryžových válců. Proces v autoklávu probíhal jako v příkladu 1, avšak při maximální teplotě 140 stupňů Celsia.

Oba druhy vrstveného skla byly potom podrobeny zkoušce pevnosti pádem ocelové koule podle DIN 52 306, a to při teplotě +23 °C ocelovou koulí 227 g.

Z tohoto pokusu se získaly tyto výsledky:

Tabulka IX

Výška pádu (m)	0,4 mm PVB-fólie			0,4 mm PVC-fólie		
	trhlina (cm)	proražení	hmotnost střepin (g)	trhlina (cm)	proražení	hmotnost střepin (g)
2,00	—	—	—	žádná	žádné	0
3,00	—	—	—	žádná	žádné	0,1
4,00	—	—	—	žádná	žádné	0,5
6,00	—	—	—	žádná	žádné	1,3
8,00	žádná	žádné	1,3	žádná	žádné	1,0
12,00	15/17/12/4	žádné	6,8	17,2	žádné	6,0
13,00	9/2	žádné	6,2	12/15/4	žádné	7,2
14,00	11	ano	—	2	žádné	6,0
16,00	12/6/2/1	žádné	7,5	3	žádné	10,6
17,00	17/6/8/10/8	zaražená *)	13,7	5	žádné	9,3

\*) koule ještě neprorazila

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vrstvené bezpečnostní sklo z jedné nebo několika tabulí křemičitého skla s fóliemi z plastické hmoty ležícími mezi nimi a silanů mezi tabulemi křemičitého skla a fóliemi z plastické hmoty, vyznačené tím, že fólii z plastické hmoty je fólie z vysokomolekulárního homopolymeru a/nebo kopolymeru a/nebo roubovaných polymerů vinylchloridu obsahující změkčený polyvinylchlorid, který má hodnotu K 50 až 80, s výhodou 60 až 75.

2. Vrstvené bezpečnostní sklo podle bodu 1, vyznačené tím, že fólie obsahující polyvinylchlorid mají tvrdost podle Shorea 40 až 98 s výhodou 50 až 95.

3. Způsob výroby bezpečnostního skla po-

dle bodu 1 jedno- nebo oboustranným spojováním jedné nebo několika tabulí křemičitého skla fóliemi obsahujícími polyvinylchlorid pomocí silanů za tlaku, při teplotě 120 až 200 °C, vyznačené tím, že se silany rozpustí v rozpouštědle, popřípadě spolu s lakovým pojivem a nanáší se na nejméně jednu styčnou plochu spojovaných vrstev, načež se před slisováním rozpouštědlo při zvýšené teplotě odstraní, přičemž roztoky obsahují silany v hmotnostní koncentraci 0,01 až 5 %, s výhodou 0,1 až 3 %.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačené tím, že při použití roztoků silanů obsahujících lakové pojivo se provádí spojení při teplotě 120 až 150 °C.