

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 32 b, 27/10

Zgłoszono: 22.II.1968 (P 125 414)

Pierwszeństwo: 06.III.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 03 c, 27/10

Opublikowano: 12.VI.1971

UKD 666.1.054.1
666.155

Współtwórcy wynalazku: Rolf Beckmann, Johannes Schneider

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf
(Niemiecka Republika Federalna)

Klejone szkło bezpieczne lub pancerne

1 Przedmiotem wynalazku jest klejone szkło bezpieczne lub pancerne.

Znane jest szkło bezpieczne wytwarzane przez klejenie płyt ze szkła krzemianowego za pomocą warstwy pośredniej ze zmiękzonego poliwinylbutyralu. Przy stosowaniu takich bezpiecznych szkieł klejonych wymaga się co najmniej pewnej, minimalnej wytrzymałości, którą określa się w próbie ze spadającą kulą albo w tak zwanej próbie z manekinem. Ponadto adhezja pomiędzy szkłem i warstwą pośrednią powinna być na tyle silna, aby przy gwałtownym rozbiciu szkła odłamki odpryskiwały tylko w małym stopniu. W przypadku szkieł klejonych, wytrzymałość, z jednej strony i przyczepność odłamków, z drugiej strony, są efektami przeciwstawnymi i zależą od rodzaju użytej warstwy pośredniej.

Wyższa wytrzymałość udarowa w połączeniu z mniejszym ciężarem stanowią zaletę bezpiecznych szkieł z tych tworzyw sztucznych, które mają w przybliżeniu tak samo dobre właściwości optyczne jak szkło krzemianowe. Jednak twardość powierzchniowa i odporność na zarysowanie nie odpowiadają wymogom praktyki eksploatacyjnej, jak to ma miejsce na przykład w przemyśle motoryzacyjnym. Z tego względu próbowano zastąpić tworzywem sztucznym tylko mniej narażoną płytę wewnętrzną szkła klejonego, co jednak nie doprowadziło do rozwiązań wartościowych pod względem technicznym. Przyczyną tego między innymi

2 są zróżnicowane współczynniki rozszerzalności cieplnej obu materiałów.

Ponieważ tworzywa sztuczne rozszerzają się pod wpływem ciepła około dziesięciokrotnie więcej niż szkło krzemianowe, to dla wyrównania naprężeń występujących w praktyce potrzebne były kleje elastyczne. Taki klej stanowi zmiękczony poliwinylbutyral, który posiada dobrą i nie ulegającą zmianie przezroczystość optyczną i z powodu odporności na czynniki atmosferyczne spełnia swoje zadanie w ciągu wielu lat. Jednak jego przyczepność do stosowanych dotychczas szkieł organicznych nie odpowiadała praktycznym wymaganiom. Z tego względu próbowano polepszyć przyczepność za pomocą pośrednich środków adhezyjnych lub na drodze obróbki powierzchniowej.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad opisanych rozwiązań.

Cel ten został osiągnięty dzięki temu, że jako środek wiążący poszczególne płyty zawiera folię ze zmiękzonego poliwinylbutyralu a jako płyty zawiera bezpostaciowy poliamid otrzymany z kwasu tereftalowego a zwłaszcza izoftalowego lub ich estrów i sześciometylenodwuamin lub z kwasu adypinowego, sześciometylodwuamin, p,p'-dwuaminodwucykloheksametanu, przy czym liczba lepkościowa tego poliamidu ma wartość od 90 do 160.

Jako szkła organiczne stosuje się według wynalazku na przykład poliamidy otrzymane z kwasu tereftalowego i 2,2,4-trójmetylosześciometyleno-

dwuaminy oraz 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy względnie mieszanin obu tych dwuamin, najkorzystniej w zakresie wartości liczby lepkościowej 92—130; poliamidy otrzymane z kwasu tereftalowego i 2,2,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy oraz 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy względnie mieszanin trójmetylosześciometylenodwuamin, najkorzystniej w zakresie wartości liczby lepkościowej 100—160, poliamidy otrzymane z sześciometylenodwuaminy i mieszanin kwasu tereftalowego z kwasem izoftalowym względnie ich estrów alkilowych lub arylowych w stosunku wagowym 60 : 40 lub 90 : 10, najkorzystniej zaś 30 : 70 jeśli chodzi o stosunek wagowy kwasu tereftalowego do kwasu izoftalowego, zwłaszcza w zakresie wartości lepkościowej 100—160; albo poliamidy otrzymane z mieszanin kwasu adypinowego, sześciometylenodwuaminy, p,p'-dwuaminodwucykloheksylometanu i kaprolaktanu najkorzystniej o liczbie lepkościowej 100—160.

Wyżej wymienione liczby lepkościowe oznaczają się w 0,5%-owym roztworze w m-krezolu, w temperaturze 25°C.

Poliamidy stosowane według wynalazku są odporne na udary mechaniczne, mają wysoką wytrzymałość na ciśnienie, zarysowanie i ścieranie, wysoki moduł elastyczności, oraz wykazują doskonałą przyczepność do stosowanej folii poliwinylbutyralowej i dobrą przezroczystość optyczną.

Szczególne zalety posiadają wytworzone z tych poliamidów szkła wielowarstwowe, jak szkła pancerne, przy odpowiedniej kombinacji grubości, ponieważ zespół wielowarstwowy uzyskuje odporność na przebicie pociskiem już przy mniejszej grubości niż płyta masywna z tego samego materiału. Efekt ten jest znany w przypadku pancernego szkła krzemianowego. Jednak szczególna zaleta pancernego szkła organicznego polega na tym, że podczas gdy zgodnie ze współczesnym stanem techniki w przypadku szkieł krzemianowych wymagana jest grubość całkowita 25—27 mm, to taki sam skutek można uzyskać ze szkłem według wynalazku już przy grubości mniejszej o $\frac{1}{5}$ do $\frac{1}{3}$. Dzięki temu oraz dzięki o około połowę mniejszemu ciężarowi właściwemu tworzyw sztucznych można w wielu wypadkach uzyskać korzystną oszczędność na ciężarze w porównaniu z klejonymi szklami krzemianowymi.

W celu uzyskania szczególnie wysokiej odporności na ostrzał oraz w celu osiągnięcia innych skutków, w warstwę poliwinylbutyralu można wprasować włókno lub tkaninę na przykład z przezroczystego tworzywa sztucznego, zwłaszcza z poliamidu, szkła lub metalu.

Płyty poliamidowe, według wynalazku można kleić ze sobą lub jednostronnie, albo dwustronnie ze szkłem krzemianowym.

Zespoły warstwowe szkła krzemianowe sklejone ze szkłem organicznym lub szkło organiczne sklejone ze szkłem organicznym można wytwarzać w znany sposób przy pomocy typowych urządzeń stosowanych w przemyśle produkującym bezpieczne szkła klejone. W celu uzyskania lepszej przyczepności korzystnie jest posługiwać się pośrednią warstwą poliwinylbutyralową o małej zawartości

wilgoci od 0,5 do 0,9% wagowo, najkorzystniej 0,3—0,5% wagowo. Grubość folii poliwinylbutyralowej wynosi 0,1—1,6 mm, najkorzystniej zaś 0,38—0,76 mm. Jako zmiękczacze dla folii poliwinylbutyralowej można stosować: sebacynian dwubutyłowy, adypinian dwu (β -butyksyetyłowy), ftalan dwuoktyłowy, bis-dwuetylooctan glikolu trójetylenowego, najkorzystniej dwu- (2-etyloksan) glikolu trójetylenowego albo dwupelargonian glikolu trójetylenowego, w ilości 20—36% wagowo, najkorzystniej zaś 26—30% wagowo.

Całkowita grubość materiału warstwowego może wynosić 4,5—10 mm w przypadku szkieł bezpiecznych i 18—32 mm w przypadku szkieł pancernych.

Wytwarzanie płyt poliamidowych, co nie stanowi przedmiotu wynalazku, może odbywać się na przykład w ten sposób, że bezpostaciowym poliamidem z kwasu tereftalowego i 2,2,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy, o liczbie lepkościowej 116, wypełnia się płytową formę tłoczną wyposażoną w chłodzenie wodą podgrzaną wstępnie do temperatury 210°C. Równomierne podgrzanie poliamidu aż do uplastycznienia w temperaturze 210°C trwa 1,5 minuty. Bezpośrednio po tym można prasować płyty o grubości 1 do 8 mm zwiększając ciśnienie do 200 kG/cm². Okres przetrzymania pod ciśnieniem i w temperaturze wynosi 0,5 minuty. Następnie formę tłoczną ochładza się do 60°C i płytę prasowaną usuwa.

Według innego sposobu bezpostaciowy poliamid otrzymany z 70% wagowo kwasu izoftalowego i 30% wagowo kwasu tereftalowego oraz sześciometylenodwuaminy, o liczbie lepkościowej 133, poddaje się przeróbce w urządzeniu opisanym powyżej, w temperaturze 195°C oraz pod ciśnieniem 300 kG/cm² na płyty prasowane o grubości 1—8 mm.

Według jeszcze innego sposobu bezpostaciowy poliamid otrzymany z tereftalanu dwumetylu oraz mieszaniny izomerów złożonej z 2,2,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy i 2,4,4-trójmetylosześciometylenodwuaminy, o liczbie lepkościowej 144, poddaje się przeróbce w urządzeniu opisanym powyżej, w temperaturze 220°C oraz pod ciśnieniem 300 kG/cm² na płyty prasowane o grubości 1—8 mm.

Znany jest także sposób, w którym bezpostaciowy poliamid otrzymany z kwasu adypinowego, sześciometylenodwuaminy p,p'-dwuaminodwucykloheksylometanu i kaprolaktanu, o liczbie lepkościowej 132, poddaje się przeróbce w wyżej opisanym urządzeniu, w temperaturze 185°C oraz pod ciśnieniem 200 kG/cm² na płyty prasowane o grubości 1—8 mm.

Płyty masywne o grubości powyżej 8 mm z wyżej opisanych polamidów otrzymuje się przez sklejanie poszczególnych płyt przy pomocy 30% wagowo roztworu odpowiedniego poliamidu w dwumetyloformamidzie w temperaturze 120—160°C, pod ciśnieniem 160 kG/cm² wywieranym przez okres 20—40 min.

Zespoły warstwowe ze szkła organicznego z pośrednią warstwą poliwinylbutyralową wytwarza się przy zawartości wilgoci w folii od 0,4 do 0,5% wagowo, w temperaturze 130—135°C, pod ciśnie-

niem 10–15 kG/cm², stosując prasowanie przez okres 10–30 minut.

Przykład I. Sporządzono zespoły warstwowe ze szkła krzemianowego o grubości 3 mm, folii ze zmiękzonego poliwinylbutyralu o grubości 0,38 mm i poliamidowej płyty prasowanej o grubości 2 mm wykonanej z wyżej wymienionych poliamidów. Szyby z otrzymanego w ten sposób szkła warstwowego, o rozmiarach 30×30 cm, poddane próbie ze spadającą kulą (stalowa kula o wadze 2,5 kg) w temperaturze 20°C wytrzymują uderzenie z wysokości powyżej 5,0 m. Warstwa szkła organicznego nie uległa rozbiciu, a przyczepność folii do szkła organicznego oraz przyczepność odłamków szkła krzemianowego były dobre. Dla porównania poddano próbie typowe szkło warstwowe o takiej samej grubości. W przypadku użycia folii ze zmiękzonego poliwinylbutyralu o grubości 0,38 mm osiągnięto wysokość tylko 1,5 m, zaś przy użyciu folii poliwinylbutyralowej o grubości 0,76 mm wysokość spadku wynosiła 4,2 m.

Przykład II. Sporządzono zespoły warstwowe ze szkła krzemianowego, folii ze zmiękzonego poliwinylbutyralu o grubości 0,76 mm i poliamidowej płyty prasowanej o grubości 2 mm wykonanej z wyżej wymienionych poliamidów. Szyby z otrzymanego w ten sposób szkła warstwowego, o rozmiarach 36×110 cm, poddano próbie ze spadającym ciężarem (manekin naśladujący głowę i ramiona człowieka, o ciężarze 10 kg) w temperaturze 20°C. Szyby te wytrzymywały uderzenie z wysokości powyżej 6,5 m. Warstwa szkła organicznego nie uległa rozbiciu, a przyczepność folii do szkła organicznego oraz przyczepność odłamków szkła krzemianowego były dobre. Dla porównania, tej samej próbie poddano typowe krzemianowe szkło warstwowe. Przy użyciu warstwy zmiękzonego poliwinylbutyralu o grubości 0,76 mm i szyb ze szkła krzemianowego o grubości 3 i 2 mm, próbka o rozmiarze 36×110 cm wytrzymywała uderzenie manekina o wadze 10 kg z wysokości tylko 4,2 m.

Przykład III. Dla badań ostrzałem: kaliber 9 mm, odległość 3 m, kąt ostrzału płyty 90° sporządzono szyby ze szkła wielowarstwowego o rozmiarach 20×20 cm z płyt poliamidowych.

Próbki sztywno zamocowano w uchwycie po dwóch przeciwległych bokach. Ostrzałowemu poddano zespoły wielowarstwowe względnie płyty masywne z następujących przezroczystych poliamidów: poliamidów otrzymanych z kwasu tereftalowego i trójmetylosześciometylenodwuaminy, poliamidów otrzymanych z estrów metylowych kwasu tereftalowego i trójmetylosześciometylenodwuaminy oraz poliamidów z sześciometylenodwuaminy i mieszanin złożonych z kwasu tereftalowego i izoftalowego względnie z ich estrów alkilowych i arylowych.

Przytoczone w poniższej tablicy dane przedstawiają wyniki uzyskane w próbie ostrzałem.

Grubości poszczególnych warstw płyty w mm (kierunek ostrzału z lewa na prawo)	Całkowita grubość płyty mm	Wynik ostrzału
płyta jednolita wykonana z materiału podanego w punktach 1, 2 lub 3	16	czyste przebicie
"	20	utkwienie pocisku na głębokości 10–15 mm; odpryski odłamków
"	24	"
"	32	odbicie pocisku krótkie pęknięcie w miejscu trafienia
płyta warstwowa przy czym poszczególne warstwy wykonane z materiałów podanych w punktach 1, 2 lub 3	20,76*)	utkwienie pocisku na głębokości 4 mm, oddzielenie pierwszej warstwy, bez odprysków odłamków
4+12+4	25,14*)	

*) grubość każdej warstwy folii poliwinylbutyralowej użytej jako materiał wiążący wynosi 0,38 mm.

Przykład IV. Jako wysokowartościowe szkło pancerne o niskim ciężarze i wysokiej odporności na zarysowanie powierzchni sporządzono zespół wielowarstwowy złożony z szyby ze szkła krzemianowego o grubości 2 mm, szyb poliamidowych otrzymanych z kwasu tereftalowego i trójmetylosześciometylenodwuaminy, o grubości 12 i 8 mm oraz drugiej szyby ze szkła krzemianowego o grubości 2 mm. Jako materiał wiążący użyto folie poliwinylbutyralowe o grubości 0,76 mm. Badanie ostrzałem przeprowadzono w sposób opisany w przykładzie III. Pocisk utkwiał pomiędzy dwoma warstwami poliamidowymi. Zewnętrzna warstwa szkła krzemianowego uległa rozbiciu, zaś odłamki szkła pozostały przyczepione do folii poliwinylbutyralowej.

Zastrzeżenie patentowe

Klejone szkło bezpieczne lub pancerne, **znamiennie tym**, że jako środek wiążący poszczególne płyty zawiera folię ze zmiękzonego poliwinylbutyralu, a jako płyty zawiera bezpostaciowy poliamid otrzymany z kwasu tereftalowego a zwłaszcza izoftalowego lub ich estrów i sześciometylenodwuamin lub z kwasu adypinowego, sześciometylenodwuamin, p,p'-dwuaminodwucykloheksametanu, przy czym liczba lepkościowa tego poliamidu ma wartość od 90 do 160.