



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 70827

- C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 27 10 1986
- (51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ B 32 B 17/10, 27/04, 27/40,
C 03 C 27/12 // C 09 J 3/16
803664
- (21) Patentihakemus — Patentansökning 25.11.80
- (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 25.11.80
- (23) Alkupäivä — Giltighetsdag 07.06.81
- (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 18.07.86
- (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad
- (86) Kv. hakemus — Int. ansökan 06.12.79
- (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet
Ranska-Frankrike(FR) 7929968
Toteennäytetty-Styrkt

(71) Saint-Gobain Vitrage, 63, rue de Villiers, 92209 Neuilly-S/Seine Cedex,
Ranska-Frankrike(FR)

(72) Gérard Daude, Villeneuve D'Ornon, Philippe Girard, Evreux, Ranska-
Frankrike(FR)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä laminaattilasien valmistamiseksi - Förfarande för tillverkning
av laminatglas

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee liimakerrosta, jota käytetään laminaattien valmistuksessa, erityisesti laminaattilaseihin.

Keksinnön mukainen läpinäkyvä liimakerros on pääasiallisesti salvattua polyuretaania, jota on muodostettu lähemällä aineosista polyoli ja isosyanaatti, jota on ylimäärin, ja salpaavasta aineesta, joka peittää ylimäärin olevat isosyanaattiryhmät.

Keksintö soveltuu laminaattilasien valmistukseen kuljetusvälineisiin, rakennuksiin, suojanaamareihin, suojakilpiin, silmälasihin jne.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett limskikt som användes vid tillverkning av laminater, särskilt laminatglas.

Det genomskinliga limskiktet enligt uppfinningen utgöres huvudsakligen av blockerad polyuretan, som bildats utgående från komponenterna polyol och isocyanat, som tagits i överskott, och ett blockerande ämne som täcker överskottsmängden av isocyanatgrupperna.

Uppfinningen kan tillämpas vid tillverkning av laminatglas för transportmedel, byggnader, skyddsmasker, skyddssköldar, glasögon osv.

Menetelmä laminaattilasien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee jäykkien laminaattien valmistamista yhdistämällä erilaisia kerroksia, ja erityisesti sellaisten laminaattien valmistusta, jotka ovat lasia ja/tai muoviainetta kuten suurikokoisia laminaattilaseja, esimerkiksi autojen ja rakennusten ikkunoita ja pienempikokoisia kuten suonanaamareita, suojakilpiä, silmälaseja jne.

Vaikka seuraava selostus liittyy erityisesti laminaattilasien valmistukseen, se ei sulje pois myös muiden laminaattien valmistusta.

Polyuretaanikerroksen käyttäminen liimakerroksena laminaattilaseissa on tunnettua. Tämä kerros voi toimia ainoastaan liimaavana kerroksena. Sillä voi olla myös tehtävänä absorboida energiaa.

Tätä liimakerrosta voidaan käyttää liittämään yhteen erilaisia levyjä, jotka ovat lasia ja/tai muovimateriaalia.

Esimerkiksi FR-patenttijulkaisussa n:o 2 398 606 tehdään selkoa termoplastisesta polyuretaanikerroksesta, jota käytetään liimaamaan lasi- tai muoviainealustaan muovinaetta oleva itsestään silenevä kerros, eli sellainen kerros, jossa paikalliset painautumat häviävät itsestään lyhyessä ajassa, suunnilleen muutamissa minuuteissa, ja häviämiseen kuluva aika on painautuman laadun ja muovinaeen lämpötilan funktio. Tämä kerros on samanaikaisesti myös ei-haavoittava, toisin sanoen lasiruudun särkyessä kerros peittää terävät lasin reunat ja suojelee kasvoja, silmiä tai muita ajoneuvon matkustajan ruumiinosia, tai silloin kun kyseessä ovat suojalasit, voi suojaava kerros estää terävien lasisirujen kontaktin silmien kanssa.

Itsestään silenevää ja ei-haavoittavaa muoviainetta olevan kerroksen ja alustan liimaaminen toisiinsa tapahtuu kuumuuden ja paineen avulla, esimerkiksi panemalla laminaatti autoklaaviin. Saatu liitos on fysikaalinen liitos silloin kun alusta on lasia. Tämän liitoksen lujuus on yleensä riittävä, mutta se voi kuitenkin vaihdella ja siitä syystä sitä ei voida täysin hallita.

Tämä on erityisen haitallista siinä tapauksessa, että polyuretaanikerroksia käytetään välikerroksina, jotka toimivat energiaa absorboivina kerroksina laminaattilaseissa.

Tämä keksintö koskee näin ollen menetelmää laminaattilasien valmistamiseksi käyttämällä liimakerrosta, joka koostuu pääasiassa salvatusta polyuretaanista, joka on valmistettu polyoliainesosasta, isosyanaattiainesosasta, ketjunpidennysaineesta ja aineesta, joka salpaa ylimääräiset isosyanaattifunktiot, jolloin isosyanaatti-ainesosasta johtuvien NCO-ryhmien kanssa ekvivalenttien ryhmien määrä on suurempi kuin aktiivisen vedyn kanssa ekvivalenttien ryhmien, kuten polyoliainesosasta ja ketjunpidennysaineesta peräisin olevien hydroksyyli-ryhmien määrä, jolle menetelmälle on tunnusomaista se, että laminaattilasi saatetaan lämmön vaikutuksen alaiseksi salvatun polyuretaanin ainakin osittaiseksi vapauttamiseksi, niin että vapautetut isosyanaattifunktiot voivat reagoida niiden lasielementtien kanssa, jotka ovat kosketuksessa liimakerroksen, erityisesti lasia tai muoviainetta olevan monoliitti- tai laminaattialustan kanssa. NCO-ryhmien lukumäärän suhde OH-ryhmien lukumäärään on edullisesti välillä 1,01-3. Etupäässä käytetään melko heikkoa ylimäärää isosyanaattiainesosaa, mistä on etuna, että tarvitaan vain hyvin pieni määrä salpaavaa ainetta, jota voidaan lisäksi käyttää vajaa määrä: sitä vastaava lukusuhte on 1,01-1,5.

Isosyanaatti-aineosana voidaan käyttää alifaattisia, sykloalifaattisia, alifaattis-aromaattisia, ei-valoherkkiä isosyanaatteja, ja ne voivat sisältää urearyhmiä tai vielä isosyanaatti-biureetteja. Voidaan käyttää esimerkiksi alifaattisia kaksiarvoisia isosyanaatteja kuten: 1,6-heksaanidi-isosyanaatti, 2,2,4-trimetyyli-1,6-heksaanidi-isosyanaatti, 2,4,4-trimetyyli-1,6-heksaanidi-isosyanaatti, 1,3-bis-(isosyanaattimetyyli)-bentseeni, bis(4-isosyanaattisykloheksyyli)-metaani, bis-(3-metyyli-4-isosyanaattisykloheksyyli)-metaani, 2,2-bis-(4-isosyanaattisykloheksyyli)-propaani ja 3-isosyanaattimetyyli-3,5,5-trimetyyli-sykloheksyyli-isosyanaatti.

Salvattua polyuretaania valmistettaessa voidaan käyttää polyolihdisteenä polyeetteridioleja tai polyesteridioleja, joiden molekyylimassa on välillä 450-2000 (suuremmat molekyylimassat voivat aiheuttaa polyuretaanin liimauskyvyn heikkenemistä), polykaprolaktoneja, joiden molekyylimassa on välillä 500-2000, polybutadieenejä, joissa on hydroksyyli- tai karboksyyli-ryhmä, yksin tai seoksissa, lyhyen molekyyliketjun omaavia dioleja, joiden molekyylimassa on välillä 50-200, polyakryylidioleja, polykarbonaattidioleja, ja verkkoutumista edistäviä aineita kuten alkoholeja, jotka ovat kolmiarvoisia tai siitä yli, ja joiden molekyylimassa on välillä 62-3000, tai amiineja, joiden molekyylimassa on välillä 200-1000, ja jotka ovat kolmiarvoisia tai siitä yli. Käytetään esimerkiksi polyoleja, joita on saatu moniarvoisten alkoholien reagoimassa alifaattisten dihapojen tai syklisten eettereiden kanssa. Moniarvoisia alkoholeja ovat esimerkiksi: 1,2-etaanidioli (etyleeniglykoli), 1,2-propaanidioli, 1,3-propaanidioli, 1,2-butaanidioli, 1,4-butaanidioli, 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidioli (neopentyyliglykoli), 1,6-heksaanidioli, 2-metyyli-2,4-pentaanidioli, 3-metyyli-2,4-pentaanidioli, 2-etyyli-1,3-heksaanidioli, 2,2,4-trimetyyli-1,3-pentaanidioli, dietyleeniglykoli, tri-

etyleeniglykoli, polyetyleeniglykolit, dipropyleeni-glykoli, tripropyleeni-glykoli, polypropyleeni-glykolit tai 2,2-bis-(hydroksimetyyli)-1,1-propanoli (trimetylo-etaani), 2,2-bis-(hydroksimetyyli)-1-butanoli (trimetylo-lipropaani), 1,2,4-butaanitrioli, 1,2,6-heksaanitrioli, 2,2-bis-(hydroksimetyyli)-1,3-propaanidioli (penta-erytritoli) ja 1,2,3,4,5,6-heksaaniheksoli (sorbitoli), sykloheksaanimetanoli.

Alifaattisia dihappoja ovat esimerkiksi malonihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, suberliinihappo ja sebaasiinihappo.

Kun kyseessä ovat laminaattilasit, käytetään tavallises-ti polyoli-aineosana ainakin yhtä polyeetteripolyolia tai polyesteripolyolia, joka on muodostettu useista dioleista ja ainakin yhtä verkkoa muodostavaa ainetta, kuten alkoholeja, jotka ovat vähintään kolmen arvoisia, tai amiineja, jotka ovat vähintään kolmen arvoisia. Tällä tavoin saadaan liimakerros, joka on optisesti hyvä ja jolla on varsinkin salvattujen isosyanaattiryhmien vapauttamisen jälkeen hyvät liimausominaisuudet.

Salpaavina aineina joko suojelemaan tai peittämään polyuretaanin vapaita isosyanaattiryhmiä, voidaan käyttää seuraavia aineita: fenoli, orto-, meta- tai parakresolit tai niiden seokset, ksylenoli, resorsinoli, hydrokinoni, katekoli, guajakoli, naftolit, alkyyylifenolit, kuten butyyylifenolit, oktyylifenoli, nonyyylifenoli.

2,4-di-isobutyyylifenoli ja sen johdannaiset, 4-hydroksibifenyylit, 6-hydroksitetraliini, bisfenolit kuten isopropylideeni-4,4'-bisfenoli, laktaamit kuten lauryyllaktaami, ϵ -kaprolaktaami, oksiimit kuten metyylietyylioksiimi, asetoksiimi, sykloheksanonioksiimi, hydroksyyliamiini, syaanivetyhappo, natriumbisulfiitti, tertiäärinen butanoli, dietyylimalonaatti, etyyliasetoasetatti, etyyliisanoasetatti, 2,4-pentaanidioni, asetyyliasetoni, difenyyliamiini, monometyylianiiliini, aroyyli-merkaptaanit, alkyyli-merkaptaanit, l-fenyyli-3-metyyli-5-pyratsoloni jne.

Läpinäkyvän liimakerroksen valmistamiseksi tehdään ensin salvatun polyuretaanin liuoksia tai dispersioita. Liuottimena voidaan käyttää orgaanisia liuottimia kuten ketoneja. Orgaanisten liuottimien käyttämisessä on useita haittoja. Nämä liuottimet ovat kalliita, mikä lisää kerroksen omakustannushintaa. Lisäksi ne on poistettava haihduttamalla ja jottei aiheutettaisi haittaa ympäristölle tai vältettäisiin äkillistä palamista, on käytettävä lisälaitteita. Tämän vuoksi käytetään mieluummin polyuretaania, joka dispergoituu tai liukenee veteen.

Liuottaminen tai dispergoiminen veteen saadaan aikaan anionisilla liimoilla käyttämällä happofunktion omaavia dioleja, kationisilla liimoilla käyttämällä dioleja, joissa on typpi-atomi kuten N-metyylidietanoliamiini, N-fenyyldietanoliamiini, dialkyyliaminoetyyliamiini. Näitä liukenemista edistäviä aineita voidaan

käyttää 4-9 paino-% liuoksesta ja etupäässä 4,5-7,5 paino-%. Tavallisesti tehdään hienojakoisia vesiliuoksia tai -dispersioita, jotka sisältävät 10-65 % ja etupäässä 25-50 % kuivauutetta.

Liimakerros voidaan valmistaa in situ toisen yhdistettävän elementin päällä. Tämä liimakerros valaa yhden tai useamman kerran alustan päälle johon se ei kiinnity voimakkaasti, jolloin muodostuu kalvo, joka irrotetaan mainitusta valualustasta ja pannaan yhdistettävien elementtien välikerrokseksi.

Kun liimakerrosta käytetään liittämään yhteen muoviainetta oleva kerros, joka on ominaisuuksiltaan ei-haavoittava ja itsestään silenevä, kuten edellä on mainittu, alustaan joka on joko yhdestä ainoasta kerroksesta muodostunut tai laminoitu, joko lasia tai muoviainetta, voidaan edullisesti valmistaa etukäteen kaksikerroksinen levy seuraavalla tavalla:

Ensiksi valmistetaan ensimmäinen kerros, joka voi olla joko liimakerros tai ei-haavoittava ja itsestään silenevä muovikerros, joka on valmistettu nimenomaan lämpökovettuvasta polyuretaanista. Ja tämän ensimmäisen kerroksen päälle valmistetaan toinen kerros.

Voidaan myös valmistaa ensiksi lämpökovettuva polyuretaanikerros valamalla aineosien seosta valualustalle. Kun monomeerit ovat polymeroituneet ja on muodostunut lämpökovettuva kerros, jonka paksuus voi vaihdella välillä 0,2-0,8 mm, valetaan salvattua polyuretaania sisältävä vesiliuos tai -dispersio ja haihdutetaan vesi pois. Voidaan myös työskennellä päinvastaisessa järjestyksessä. Molemmat kerrokset tarttuvat toisiinsa; liimakerroksen paksuus voi olla välillä 0,01-1 mm johtuen

70827

esimerkiksi halutusta käyttötarkoituksesta ja suurempien paksuuksien ollessa kyseessä, kuten siinä tapauksessa, että kerrosta käytetään energian absorboimiseen, se voi muodostua useammasta peräkkäin valetusta kerroksesta. Kalvo erotetaan valualustalta. Tätä kalvoa voidaan käsitellä ja varastoida helposti, sillä salpaava aine tekee liimakerroksen vain hyvin vähän herkäksi kosteudelle.

Tätä kalvoa käytetään turvalasien valmistukseen, kuten esimerkiksi autojen ikkunoihin, etenkin tuulilaseihin, rakennusten ikkunoihin, suojasilmälaseihin jne.

Kun valmistetaan laminaattilaseja, yhdistetään elementit, joista ainakin toinen on päällystetty liimakerroksella käyttämällä painetta, esimerkiksi puristamalla elementit kalanterin rullien väliin ja kuumentamalla. Kuumuus aiheuttaa määrättyssä lämpötilassa peitettyjen isosyanaattiryhmien vapautumisen, jotka tällöin voivat reagoida yhdistettävien elementtien kanssa, esimerkiksi jäykän levyn kanssa, joka muodostaa lasin alustan ja lämpökovettuvan kerroksen kanssa, jolloin syntyy kemiallinen sidos.

Syanaattiryhmien vapauttaminen voi tapahtua lämpötilassa noin 110°C - 150°C . Tätä lämpötilaa voidaan mahdollisesti muunnella vapautumista edistävän katalysaattorin avulla.

Salvattujen isosyanaattiryhmien vapauttamista edistävänä katalysaattorina voidaan käyttää orgaanisten mono- tai polykarboksyylihapponen ja tertiäärin amiinien tai polyamiinien suoloja, joissa on ainakin yksi tertiäärinen typpi-atomia, amiinien ja aldehydien tai ketonien reaktiotuotteita kuten heksametyleenitetramiinia tai Schiffin emäksiä.

Isosyanaattiryhmien vapautumista edistävinä aineina voidaan käyttää vielä organometalliyhdisteitä ja metallikomplekseja, noin 0,1-1 % salvatun polyuretaanin kokonaismäärästä. Näistä käytetään esimerkiksi organostanniyhdisteitä kuten dialkyyylitina-dikarboksylaatteja, dioktyylitina-dihalogenideja, metalli-asetyyliasetonaatteja, kuten sinkki-asetyyliasetonaattia. Voidaan käyttää myös tertiäärysten amiinien ja organometalliyhdisteiden seoksia.

Liimakerros voi sisältää vielä erilaisia lisäaineita kuten UV-säteitä ehkäiseviä aineita ja oksidoitumista ehkäiseviä aineita, liimausta edistäviä tai sitä ehkäiseviä aineita, pinta-aktiivisia aineita, levittämistä helpottavia aineita, hydrolysoitumista ehkäiseviä aineita kuten polykarbodiimidejä jne. Nämä lisäaineet eivät saa vaikuttaa epäedullisesti muihin liimakerroksen ominaisuuksiin; tämän vuoksi niitä käytetään tavallisesti hyvin pieniä määriä, esimerkiksi UV-säteitä ehkäiseviä aineita 0,1-0,5 % polyuretaanin kokonaispainosta, ja 0,1-0,5 paino-% oksidoitumista ehkäisevää ainetta. Voidaan myös lisätä isosyanaatteja, jotka ovat yli kahden arvoisia, esimerkiksi tri-isosyanaattia kuten 1,6-heksaanidi-isosyanaatin biureettia siten, että saadaan aikaan salvatun polyuretaanin joko osittainen tai voimakkaampi kutistuminen.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää laminaattien valmistukseen, jotka ovat lasia, muoviainetta kuten polycarbonaattia, polyamidia, akryyliä, polyuretaaneja, metalleja, kuten ruostumatonta terästä, alumiinia jne.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi valmistettaessa laminaattilasiasia, joka muodostuu kahdesta lasilevystä, joiden väliin pannaan liimakerros, joka voi toimia energiaa absorboivana kerroksena, jos sen paksuus on noin 0,2 mm ja mahdollisesti sen yli.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää vielä valmistettaessa suojalasia, joka muodostuu yksikerroksisesta alustasta tai laminaattialustasta, joka on joko lasia tai muoviainetta, ja jonka päälle liimataan liimakerroksen välityksellä, joka sisältää salvattua polyuretaania, ei-haavoittava, itsestään silenevä kerros, kuten edellä on selostettu.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää vielä yhdistämään lasilevy polykarbonaattilevyyn. Tällaista lasia voidaan käyttää esimerkiksi luodinkestäväenä lasina.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä:

Esimerkki 1

Valmistetaan salvattua polyuretaania, jossa suhde NCO/OH on 1,5, sekoittamalla polyoli-aineosa, joka valmistetaan lähtemällä 15,7 g:sta (0,0149 mol) polyesteridiolia, jota myy kaupallisella nimellä OXYESTER T 1136 firma VEBA CHEMIE / OXYESTER T 1136 on lineaarinen polyesteridioli, jonka molekyylipaino on n. 1000 ja joka on valmistettu adipiinihaposta ja lineaarisen diolin (1,4-butaanidioli) ja haarautuneen diolin (2-metyyli-1,4-butaanidioli) seoksesta⁷, 18,7 g:sta (0,0149 mol) polykaprolaktonia, esimerkiksi sitä, jota UNION CARBIDE firma myy kaupallisella nimellä NIAX PCP 230, 1,2 g:sta (0,0011 mol) polyesteriä, esimerkiksi sitä, jota myy kaupallisella nimellä DESMOPHEN 1100 firma BAYER, ja 0,15 g:sta (0,0018 mol) 1,4-butaanidiolia; tästä seoksesta poistetaan vettä 1 h ajan 120°C:ssa vakuumissa, ja lisätään sitten isosyanaatti-aineosa, nimittäin 39,4 g (0,147 mol) isoforoni-di-isosyanaattia (IPDI H 3150, jota myy firma HULS). Seosta sekoitetaan 1 h ajan 60°C:ssa typpiatmosfäärissä.

Sen jälkeen lisätään 0,25 % hapettumista ehkäisevää ainetta (IRGANOX 1010) ja 0,15 % UV-valon vaikutusta eh-

käisevää ainetta (TINUVIN 770), joita molempia myy firma CIBA GEIGY, lämpötilassa 55°C. Muodostuneeseen prepolymeriin lisätään, lämpötilassa 60°C, 20 paino-% metyylietyyliketonia ja sen jälkeen salpaavaa ainetta, eli 15,64 g (0,0977 mol) dietyylimalonaa. Reaktio lopetetaan lisäämällä 7,7 g molekyyliketjua pidentävää ainetta, joka on tyyppiä N-metyylidietanoliamiini ja seurataan spektrograafisesti NCO-juovan häviämistä. Saadaan väritöntä massaa.

Valmistetaan vesidispersiota salvatusta polyuretaanista lisäämällä edellä valmistettuun massaan deionisoitua lämmintä vettä, joka on tehty happamaksi lisäämällä kloorivetyhappoa. Saadaan vesidispersiota, jonka kuivavuute on 42 paino-%.

Tätä dispersiota kaadetaan kerroksen päälle, joka on etukäteen muodostettu lämpökovettuvasta polyuretaanista, kuten on selostettu ranskalaisen patentin n:o 2 398 606 julkaisussa. Tämän dispersion levittyminen pinnalle on hyvin hyvä. Vesi haihdutetaan antamalla kerrosten kulkea lämpötunnelin läpi. Tällä tavoin muodostetaan kahden kerroksen muodostama levy, jonka toisella pinnalla on ei-haavoittava ja itsestään silenevä kerros, joka muodostuu pääasiallisesti lämpökovettuvasta polyuretaanista, kun taas toinen puoli muodostuu salvatusta polyuretaanista, joka ei liimaudu normaaleissa lämpötilaolosuhteissa. Salvatun polyuretaanin muodostama kerros on noin 0,03 mm paksu.

Kun se on vedetty pois alustaltaan, voidaan kalvoa käsitellä helposti ja tarvittaessa varastoida.

Levyä voidaan käyttää valmistettaessa esimerkiksi suojatuulilasia. Tätä tarkoitusta varten levy yhdistetään

klassiseen laminaattilasiin, joka muodostuu kahdesta lasilevystä ja välikerroksesta, joka on energiaa absorboivaa kuten esimerkiksi polyvinyylibutyraalia. Jotta saataisiin levy liimautumaan hyvin alustaansa, käytetään kuumuutta ja painetta. Kun niitä kuumennetaan yhdessä saadaan aikaan polyuretaanin salvattujen isosyanaattiryhmien vapautuminen, jolloin ne voivat muodostaa kemiallisen sidoksen alustan kanssa.

Parhaana pidetyssä liittämismenetelmässä muodostetaan preliminäärinen sidos levyn ja alustan välille antamalla niiden molempien kulkea kalanterin rullien välissä tai käyttämällä elastista pullistuvaa membraania, kuten on selostettu ranskalaisen patentin n:o 2 230 599 julkaisussa.

Lopullinen sidos varmistetaan autoklaavisyklin avulla, jossa lämpötila nostetaan aina 150°C :een asti ja pidetään sen jälkeen laminaattia tässä lämpötilassa ja nostetaan painetta 10 baariin asti ja pidetään yllä näitä olosuhteita 30 min ajan. Autoklaavisykli aiheuttaa salvattujen isosyanaattiryhmien vapautumisen.

Saatu lasi on täysin vapaa optisista virheistä kuten kuplista ja sen läpinäkyvyys on erinomainen. Saatu adheesio on hyvä ja se pitää vieläpä vaikeissa olosuhteissakin. Levyn irtautumista ei tapahdu kun levy pannaan kuumaan ilmanalaan, jossa suhteellinen kosteus on 95 %, 15 päivän ajaksi.

Esimerkki 2

Valmistetaan salvattua polyuretaania, jossa suhde NCO/OH on 1,5 sekoittamalla polyoliaineosa, jonka lähtöaineina on käytetty 28 g (0,0266 mol) esterä, jota myy kaupallisella nimellä OXYESTER T 1136 firma

VEBA CHEMIE, 10,2 g (0,0122 mol) polykaprolaktonia, jota myy kaupallisella nimellä NIAX PCP 210 firma UNION CARBIDE, 15,4 g (0,123 mol) polykaprolaktonia, jota myy kaupallisella nimellä NIAX PCP 230 firma UNION CARBIDE, 26,7 g (0,0267 mol) polyeetteriä, jota myy kaupallisella nimellä POLYMEG 1000 firma QUAKER OATS, 3 g (0,0027 mol) polyesteriä, jota myy kaupallisella nimellä DESMOPHEN 1100 firma BAYER, poistetaan polyoli-aineosasta vettä vakuuissa 1 h ajan 100°C:ssa ja lisätään typpi-atmosfäärissä isosyanaatti-aineosa, 60°C:ssa sekoittaen voimakkaasti ja lisätään 67 g (0,25 mol) isoforondi-isosyanaattia (IPDI H 3150, firmasta HULS), sitten 0,3 % laskettuna salvatun polyuretaanin painosta TINUVIN 770:ä ja 0,5 % IRGANOX:ia ja uudestaan 0,36 g (0,0013 mol) IPDI H 3150:ä. Reaktion annetaan jatkua 1 h ajan 60°C:ssa. Tässä lämpötilassa lisätään sitten salpaavaa ainetta, eli 18,9 g (0,16 mol) ε-kaprolaktaamia, jonka annetaan reagoida 1 h ajan, sitten 11,4 g (0,085 mol) dimetylolipropionihappoa. Seurataan IR-säteiden avulla NCO-juovan häviämistä, joka on peräisin vapaista isosyanaatti-ryhmistä.

Liuottaminen tapahtuu lisäämällä lämmintä deionisoitua vettä, joka sisältää 8,6 g Et₃N:ä. Saadaan kirkas liuos, jonka kuivauute on 32 %.

Tämä liuos kaadetaan kuten edellisessä esimerkissä ei-leikkaavan ja itsestään silenevän, edeltäkäs valmistetun kerroksen päälle, niin että muodostuu taipuisa, elastinen ja optisilta ominaisuuksiltaan hyvä kerros.

Valmistettua levyä käytetään suojalevynä turvalasissa. Levyn ja alustan yhdistäminen tapahtuu kalanteroimalla, jota seuraa sykli kuten on selostettu esimerkissä 1. Kun isosyanaattiryhmät on vapautettu, syntyy hyvä adheesio levyn ja lasialustan välille.

Esimerkki 3

Valmistetaan salvattua polyuretaania, jossa suhde NCO/OH on 1,5, samalla tavalla varoen kuten edellisissä esimerkeissä, antamalla seuraavien aineiden reagoida: 74,9 g (0,279 mol) IPDI H 3150, 17,4 g (0,0165 mol) OXYESTER T 1136, 51,7 g (0,0413 mol) NIAX PCP 230, 17,2 g (0,0207 mol) NIAX PCP 210, 3 g (0,0027 mol) DESMOPHEN 1100. Prepolymeeriin lisätään 0,3 % UV-säteitä vastaan suojelevaa ainetta, esimerkiksi sitä, jota myydään kaupallisella nimellä TINUVIN 770 ja 0,5 % oksidoitumista ehkäisevää ainetta, esimerkiksi sitä, jota myydään kaupallisella nimellä IRGANOX 1010, joka on liuotettuna minimimäärään metyylietyyliketonia. Sitten lisätään 22 g (0,194 mol) ε-kaprolaktaamia salpaavaksi aineeksi, jonka annetaan reagoida isosyanaattiryhmien kanssa 2 h ajan 60°C:ssa. Synteesi saadaan päätökseen lisäämällä 12,3 g (0,103 mol) N-metyylidietanoliamiinia molekyyliketjua pidentävänä aineena, jonka annetaan reagoida 60°C:ssa. Seurataan IR-säteiden avulla isosyanaattiryhmien juovan vähittäistä häviämistä.

Tehdään vesidispersio lisäämällä deionisoitua vettä, joka sisältää 3,8 g kloorivetyhappoa. Sekoitetaan voimakkaasti ja saadaan hienojakoinen polyuretaanin dispersio. Dispersion kuivauute on 45 %.

Tätä dispersiota käytetään liimakerroksen muodostamiseen kuten on selostettu edellä olevissa esimerkeissä. Valmistetaan laminaattilasit kuten edellisissä esimerkeissä ja aikaansaadaan salvattujen isosyanaattiryhmien vapauttaminen kuumuuden avulla samalla hetkellä kuin yhdistetään lasilaminaatin elementit toisiinsa autoklaavissa. Laminaattilasissa käytettäessä ovat tämän liiman ominaisuudet verrattavissa edellä olevien esimerkkien liimojen ominaisuuksiin.

70827

Esimerkki 4

Kaadetaan reaktoriin 51,3 g (0,041 mol) NIAX PCP 230, 38,2 g (0,0363 mol) OXYESTER T 1136, 3 g (0,0027 mol) DESMOPHEN 1100, ja poistetaan vettä käyttäen siipipumpua 1 h ajan 100°C:ssa. Sen jälkeen lisätään 60°C:ssa 67,5 g (0,251 mol) IPDI H 3150, jonka annetaan reagoida 1 h ajan. Sen jälkeen lisätään 0,15 % TINUVIN 770, sitten 0,25 % IRGANOX 1010 liuotettuna 5 % metyylietyyliketonia. Lisätään 18,8 g (0,166 mol) ε-kaprolaktaamia salpaavana aineena, 45°C:ssa. Reaktio jatkuu 12 h ajan ympäristön lämpötilassa, sitten 1 h ajan 50°C:ssa. Sen jälkeen lisätään 17,60 g (0,13 mol) dimetylolipropionihappoa 60°C:ssa 3 h aikana. Seurataan IR-säteiden avulla isosyanaattiryhmien vähitellen tapahtuvaa häviämistä.

Muodostetaan liuos salvatusta polyuretaanista lisäämällä lämmintä deionisoitua vettä, joka sisältää 8,6 g Et₃N liukoisuutta edistävänä aineena.

Muodostetaan kahden kerroksen muodostama levy kaatamalla liuos ei-haavoittavan ja itsestään silenevän kerroksen päälle, joka on lämpökovettuvaa polyuretaania. Haihdutetaan vesi pois. Liimakerroksen paksuus on suunnilleen 0,03 mm.

Levyä käytetään laminaattilasien muodostamiseen kuten edellä on selostettu ja salvattujen isosyanaattiryhmien vapauttaminen tapahtuu yhteenliittämisen aikana autoklaavissa. Liiman ominaisuudet osoittautuvat samankaltaisiksi kuin edellisten liimojen ominaisuudet.

Esimerkki 5

Muodostetaan termoplastista salvattua polyuretaania, jossa suhde NCO/OH = 1,5 lähtemällä seuraavista aine-

70827

osista ja noudattaen samanlaisia varotoimenpiteitä
kuin edellä on selostettu:

67,1 g (0,25 mol) IPDI H 3150
80,5 g (0,097 mol) NIAX PCP 210
18,8 g (0,16 mol) ε-kaprolaktaamia
9,4 g (0,07 mol) dimetyyloli-propionihappoa
7,8 g Et₃N

Saadaan vesiliuos, jossa on 35 % kuivauutetta, ja lisätään siihen verkkoutumista edistävää ainetta kuten triolia, tetrolia tai heksolia huomattavasti vähemmän verrattuna isosyanaattiryhmien määrään, jotka voidaan vapauttaa, 0,5 % lopullisen polyuretaanin painosta. Muodostetaan liimakerros kuten edellä on selostettu. Tällä kerroksella on samanlaisia ominaisuuksia kuin edellä selostetuissa kerroksissa.

Esimerkki 6

Valmistetaan salvattua polyuretaania, jossa suhde NCO/OH on 1,5, sekoittamalla polyoli-yhdistettä, joka on valmistettu lähtöaineista: 17,45 g (0,0165 mol) esterä, jota myy kaupallisella nimellä OXYESTER T 1136 firma VEBA CHEMIE 20,74 g (0,0165 mol) polykaprolaktonia, esimerkiksi sitä jota myy kaupallisella nimellä NIAX PCP 230 firma UNION CARBIDE, 1,35 g (0,0012 mol) polyesteriä, esimerkiksi sitä, jota myy kaupallisella nimellä DESMOPHEN 1100 firma BAYER ja 0,16 g (0,0019 mol) 1,4-butaanidiolia, ja seoksesta poistetaan vettä 1 h ajan 120°C:ssa vakuumissa, ja sen jälkeen lisätään isosyanaatti-aineosa, joka on valmistettu 41,93 g:sta (0,156 mol) IPDI H 3150. Seosta sekoitetaan 1 h ajan 60°C:ssa typpiatmosfäärissä.

Sen jälkeen lisätään 0,25 % oksidoitumista ehkäisevää ainetta (IRGANOX 1010) ja 0,15 % UV-säteiltä suojaavaa

ainetta (TINUVIN 770, CIBA GEIGY yhtiöltä) lämpötilassa 55°C . Muodostuneeseen prepolymeeriin lisätään 60°C :ssa 20 paino-% metyylietyyliketonia, sitten salpaavaa ainetta, eli 13,5 g (0,1038 mol) etyyliasetoasetaattia 60°C :ssa. Reaktio päätetään lisäämällä 8 g ketjua pidentävää ainetta, joka on tyyppiä N-metyylidietanoli-amiini ja sen jälkeen seurataan IR-säteiden avulla NCO-juovan häviämistä. Saadaan väritöntä massaa.

Valmistetaan vesiliuos salvatusta polyuretaanista lisäämällä etukäteen valmistettuun massaun lämmintä deionisoitua vettä, joka on tehty happamaksi kloorivetyhapon avulla. Saadaan vesidispersio, jossa kuivauutetta on 36 paino-%.

Sen jälkeen muodostetaan kahden kerroksen muodostama levy kaatamalla dispersiota ei-haavoittavan ja itsestään silenevän kerroksen päälle, joka on lämpökovettuvaa polyuretaania. Vesi haihdutetaan pois ja liimakerros on sen jälkeen 0,03 mm paksu.

Kun tätä liimaa käytetään laminaattilasien valmistamiseen, se osoittaa samanlaisia ominaisuuksia kuin aikaisemmat liimat.

Esimerkki 7

Valmistetaan seuraavalla tavalla salvattua polyuretaania, jossa suhde NCO/OH on 1,5. Sekoitetaan 12,9 g (0,0129 mol) FORMREX ER 131, jota myy tällä nimellä firma WITCO CHEMICAL ja 2,1 g (0,00161 mol) DESMOPHEN 1300 (BAYER), jonka jälkeen poistetaan vettä 1 h ajan 100°C :ssa vakuumissa siipipumpun avulla.

Sitten lisätään 14,4 g (0,0647 mol) IPDI:ä, jota myy kaupallisesti tällä nimellä firma HULS, ja seosta sekoi-

tetaan 1 h ajan 60°C:ssa typpi-atmosfäärissä.

Prepolymeeriin lisätään 4,9 g (0,0433 mol) ε-kaprolaktaamia, sen reagoitua lisätään 3,7 g (0,0276 mol) dimetylolipropionihappoa, joka on ketjua pidentävää ainetta. Seurataan IR-säteiden avulla NCO-juovan häviämistä.

Liuottaminen tapahtuu käyttäen lämmintä deionisoitua H₂O:a, joka sisältää 2,8 g Et₃N:ä. Sekoitetaan voimakkaasti ja saadaan väritöntä salvatun polyuretaanin liuosta.

Samoin kuin edellisissä esimerkeissä muodostetaan kahden kerroksen muodostama levy, jota käytetään laminaattilasin valmistuksessa. Saadun tuotteen ominaisuudet ovat samat kuin edellisillä tuotteilla.

Esimerkki 8

Valmistetaan polyuretaania, jossa suhde NCO/OH on = 1,5 sekoittamalla reaktorissa typpi-atmosfäärissä 532 g (0,532 mol) diolia, jota myy kaupallisella nimellä FORMREZ ER 131 firma WITCO CHEMICAL, 11,6 g (0,141 mol) 1,4-butaanidiolia, josta poistetaan vettä 1 h ajan 100°C:ssa vakuumissa siipipumpun avulla, ja lisätään sitten 556 g (2,504 mol) IPDI:ä, jota myy tällä nimellä firma HULS, ja annetaan reagoida 2 h ajan 60°C:ssa, sen jälkeen suoritetaan salpaaminen käyttämällä 187,6 g ε-kaprolaktaamia; tämä operaatio tapahtuu 1 h aikana 70°C:ssa.

Polymerin synteesi päätetään lisäämällä 65°C:ssa 134,1 g dimetylolipropionihappoa. Seurataan IR-säteiden avulla isosyanaattiryhmien vähittäistä häviämistä.

Liuottaminen tapahtuu lisäämällä polymeeriin 2,26 l lämmintä deionisoitua vettä, joka sisältää 101 g Et₃N.

Sekoitetaan voimakkaasti ja saadaan hyvin hienojakoista polyuretaanin dispersiota.

Kuten edellisissä esimerkeissä muodostetaan kahden kerroksen muodostama levy, jota käytetään laminaattilasin valmistuksessa. Autoklaavin jälkeen on saadulla tuotteella samat ominaisuudet kuin aikaisemmillä tuotteilla.

Esimerkki 9

Valmistetaan polyuretaania, jossa suhde NCO/OH on = 1,5 sekoittamalla reaktorissa 13,4 g (0,0127 mol) OXYESTER T 1136, 12,9 g (0,0129 mol) POLYMEG 1000, 18,2 g (0,0150 mol) NIAX PCP 230, 1,6 g (0,0014 mol) DESMOPHEN 1100, ja seoksesta poistetaan vettä kahden tunnin ajan 100°C:ssa vakuimissa siipipumpun avulla. Sitten lisätään 35,3 g (0,131 mol) IPDI H 3150 pisaroittain, jonka jälkeen seoksen lämpötila nostetaan 50°C:en typpiatmosfäärissä.

Prepolymeeriin lisätään 2 paino-% metyylietyyliketonia sen viskositeetin vähentämiseksi, sitten 9,9 g (0,087 mol) ε-kaprolaktaamia salpaavana aineena.

Salpaamisreaktiota, joka suoritetaan 60°C:ssa, voidaan nopeuttaa käyttämällä 0,1-0,5 paino-% katalyysaattoria ja nostamalla lämpötilaa hetkeksi 100°C:een.

Polyuretaanin synteesi päätetään lisäämällä 6 g (0,045 mol) dimetylolipropionihappoa (DMP) 60°C:ssa.

Liuottaminen tapahtuu käyttämällä lämmintä deionisoitua vettä, joka sisältää 4,52 g Et₃N.

Kuten edellisissä esimerkeissä muodostetaan kahden kerroksen muodostama levy, jota käytetään laminaattilasin valmistukseen. Saadulla tuotteella on samat ominaisuudet.

det kuin aikaisempien esimerkkien tuotteilla.

Esimerkki 10

Sen jälkeen kun on poistettu vettä lähtöaineista 90°C:ssa kahden tunnin ajan vakuumissa 5 mm Hg, lisätään reaktoriin typpi-atmosfäärissä, 134 g (0,127 mol) OXYESTER T 1136, sitten pisaroittain 103 g (0,38 mol) IPDI H 3150. Seoksen lämpötila nostetaan 60°C:een.

Salpaamisreaktio suoritetaan lisäämällä 29 g (0,256 mol) ε-kaprolaktaamia 70°C:ssa kolmen tunnin aikana.

Polymeerisynteesi saadaan päätökseen lisäämällä 16,5 g (0,123 mol) DMP:tä.

Lisätään deionisoitua vettä, joka sisältää 12,45 g Et₃N ja saadaan hienojakoista polyuretaanin dispersiota, jonka kuivauute on 28 % painosta.

Samoin kuin aikaisemmissa esimerkeissä muodostetaan kahden kerroksen muodostama levy, jota käytetään laminaattilasin valmistukseen. Saadulla tuotteella on samantaiset ominaisuudet kuin edellä selostetuilla tuotteilla.

Esimerkit 11-20

Käytetään edellä olevissa esimerkeissä selostettuja vesidispersioita valmistettaessa läpinäkyviä kalvoja, joiden paksuus on suunnilleen 0,5 mm. Tarvittaessa voidaan levyt valmistaa asettamalla päällekkäin useita peräkkäisiä valettuja kerroksia.

Näitä levyjä käytetään energian absorboijina laminaattilaseissa.

Tätä tarkoitusta varten ne voidaan panna kahden jäykän,

70827

lasisen tai muovimateriaalia olevan levyn väliin. Kun niitä yhdistetään ei-haavoittavan ja itsestään silenevän kerroksen kanssa laminaattilasiksi, ne voidaan liittää yhteen ainoaan lasilevyyn, jolloin muodostuu kolmen kerroksen muodostama suoja-laminaattilasi, eli lasilevy, liimakerros, jolla on energiaa absorboivia ominaisuuksia, ja ei-haavoittava ja itsestään silenevä kerros.

Keksinnön mukainen liimakerros aikaansaa hyvän adheesion laminaattien elementtien välille, jotka voivat olla hyvin erilaatuisia, esimerkiksi lasia, muovimateriaalia kuten polykarbonaattia, polyamideja, akryyliä, polyuretaaneja, metallia kuten ruostumatonta terästä, alumiinia jne.

Liimautumisen lujuutta voidaan mitata vetämistestin avulla, joka selostetaan seuraavassa:

Tätä testiä varten valmistetaan ensin laminaatteja, joissa on eri laatua oleva alusta, esimerkiksi lasia, metallia tai muovimateriaalia, jonka päälle pannaan muovilevy, jossa on yksi kerros pääasiallisesti lämpökovettuvaa polyuretaania ja toinen liimakerros, joka on pääasiallisesti keksinnön mukaista salvattua polyuretaania, ja tämä jälkimmäinen kerros on kontaktissa alustan kanssa. Laminaatit pannaan puristukseen korkeassa lämpötilassa, noin 150°C:ssa, minkä vaikutuksesta polyuretaanin isosyanaattiryhmät vapautuvat.

Sitten leikataan kunkin laminaatin päälle 5 cm leveä nauha päällyslevystä: nauhan pää irrotetaan ja siihen kohdistetaan vetovoima kohtisuoraan koepalan pintaa vasten ja vetonopeus on 5 cm/min. Operaatio suoritetaan lämpötilassa 23°C. Todetaan keskimääräinen vetovoima, joka tarvitaan nauhan irrottamiseen.

70827

Riippuen aineosista, joita on käytetty liimakerroksen tekemiseen ja alustan laadusta saadaan adheesiovoimia, jotka ovat suunnilleen 50-100 newtonia tai siitä yli.

Seuraavassa taulukossa ovat ilmoitettuina adheesiovoimat, jotka on mitattu edellä selostetun vetämistestin avulla. Näitä mittauksia on suoritettu erilaisien alustojen suhteen, jotka on ilmoitettu ensimmäisellä rivillä ja jotka on päällystetty ensimmäisessä sarakkeessa esimerkkien mukaan valmistetuilla liimakerroksilla.

Adheesiovoimat on ilmoitettu newtoneina.

Esi- merkin n:o	Alusta	Ruos- tuma- ton teräs	Alu- miini	Poly- karbo- naatti	Poly- ami- di	Polyme- takry- laatti	La si
Esim. 9		>100	>100	50	-	-	>100
Esim. 2		>100	>100	-	80	-	>100
Esim. 5		-	>100	80	80	80	>100
Esim. 10		>100	>100	50	40	80	70
Esim. 4		>100	>100	>100	90	25	>100

Tämä taulukko osoittaa, että adheesiot elementtien välillä keksinnön mukaisen menetelmän avulla valmistetuissa laminaateissa ovat voimakkaat, usein yli 100 newtonia, ja vielä hyvin erilaisia alustoja käytettäessä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä laminaattilasien valmistamiseksi käyttämällä liimakerrosta, joka koostuu pääasiassa salvatusta polyuretaanista, joka on valmistettu polyoliainesosasta, isosyanaattiainesosasta, ketjunpidennysaineesta, ja aineesta, joka salpaa ylimääräiset isosyanaattifunktiot, jolloin isosyanaatti-ainesosasta johtuvien NCO-ryhmien kanssa ekvivalenttien ryhmien määrä on suurempi kuin aktiivisen vedyn kanssa ekvivalenttien ryhmien, kuten polyoliainesosasta ja ketjunpidennysaineesta peräisin olevien hydroksyyli-ryhmien määrä, t u n n e t t u siitä, että laminaattilasi saate-taan lämmön vaikutuksen alaiseksi salvatun polyuretaanin ainakin osittaiseksi vapauttamiseksi, niin että vapautetut isosyanaatti-funktiot voivat reagoida niiden lasielementtien kanssa, jotka ovat kosketuksessa liimakerroksen, erityisesti lasia tai muoviainetta olevan monoliitti- tai laminaattialustan kanssa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että NCO-ryhmien ja OH-ryhmien välinen suhde polyuretaanissa on välillä 1,01 - 3, ja edullisesti välillä 1,01-1,5.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että salvattu polyuretaani sisältää vapautuskatalyy-tin, joka edistää lämmön vaikutuksella tapahtuvaa vapauttamista.

Patentkrav

1. Förfarande för tillverkning av laminatglas med användning av ett limskikt som utgöres huvudsakligen av ett blockerat polyuretan som framställts utgående från en polyolkomponent, en isocyanatkomponent, en kedjeförlängare och ett medel som blockerar överskottet av isocyanatfunktioner, varvid antalet grupper ekvivalenta med NCO-grupperna härrörande från isocyanatkomponenten är större än antalet grupper, som är ekvivalenta med aktivt väte, såsom hydroxylgrupper härrörande från polyolkomponenten och kedjeförlängaren, k ä n n e t e c k n a t av att laminatglaset utsättes för inverkan av värme för att åtminstone delvis avblockera det blockerade polyuretanet på så sätt att de frigjorda isocyanatfunktionerna kan reagera med de glaselement som är i beröring med limskiktet, speciellt med ett monolit- eller laminatsubstrat av glas eller plastmaterial.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att förhållandet mellan NCO-grupperna och OH-grupperna i polyuretanet är mellan 1,01-3, och företrädesvis mellan 1,01-1,5.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att det blockerade polyuretanet innehåller en avblockeringskatalysator som befrämjar avblockeringen som sker under inverkan av värme.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ranska-Frankrike(FR) 2 000 538 (C 09 j 3/00). USA(US) 3 228 820.