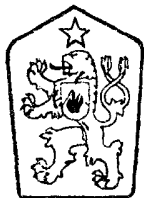


ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

**251100**  
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 31 10 77  
(21) [PV 6903-85]  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 10 76  
(26 50 120)  
Německá spolková republika  
(40) Zveřejněno 12 06 86  
(45) Vydáno 15 08 88

(51) Int. Cl.<sup>4</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) Způsob výroby vrstveného bezpečnostního skla

1

2

Tabule z křemičitého skla se z jedné nebo obou stran spojí pod tlakem s fólií z částečně acetalizovaného polyvinylalkoholu, například polyvinylbutyralu, pomocí silicium-funkčních a/nebo siliciumgranofunkčních silanů rozpuštěných v rozpouštědle, případně spolu s lekovým pojivem, rozpouštědlo se odstraní zahřátím a celek se slisuje při teplotě 120 až 200 °C.

Vynález se týká způsobu výroby vrstveného bezpečnostního skla.

Pod pojmem vrstvené bezpečnostní sklo se rozumí sklo z jedné nebo několika tabulí křemičitého skla, spojených pružnou fólií z organické hmoty. Když se tabule rozbije, ulpívají úlomky skla na fólii a nevzniknou volné, ostré střepiny. Taková skla se používají v různých odvětvích, např. ve stavebnictví na okna, dveře, přepážky, krytiny k ochraně proti proražení, vloupání, střelbě, a v motorových vozidlech slouží především jako čelní skla.

Jsou známá vrstvená bezpečnostní skla, v nichž jsou tabule křemičitého skla spojeny fóliemi obsahujícími polyvinylchlorid nebo polyvinylbutyral. Přilnavost fólie ke sklu a tedy kvalita vrstveného skla se zjišťuje takzvanou úderovou zkouškou, popsanou v čl. patentu č. 211 359, která udává přilnavost ve stupnici od 0 do 10. K nastavování přilnavosti mezi polyvinylbutyralovými fóliemi a skleněnou tabulí podle účelu použití vrstveného skla se podle německého spisu DAS číslo 24 10 153 přidává do polyvinylbutyralu před nebo během jeho zpracování na fólii předem stanovené množství silanu. Silan se přidává v samostatném pracovním pochodu a je stejnoměrně rozložen v celé hmotě plastu, takže jeho spotřeba je poměrně velká.

Vynález odstraňuje tuto nevýhodu a jeho předmětem je způsob výroby vrstveného bezpečnostního skla, při kterém se alespoň jedna tabule křemičitého skla pod tlakem spojí z jedné nebo z obou stran s fólií z částečně acetalizovaného polyvinylalkoholu, například polyvinylbutyralu, pomocí silanů při teplotě 120 až 200 °C. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se silany rozpustí v rozpouštědle, popřípadě spolu s lakovým pojivem, roztok se nanese nejmeně na jednu styčnou plochu spojovaných vrstev a před slisováním se rozpouštědlo při zvýšené teplotě odstraní, přičemž roztok obsahuje silany v hmotnostní koncentraci 0,0001 až 7 %, s výhodou 0,0005 až 5 %.

Při tomto postupu se spotřeba silanu podstatně sníží. Mimoto má nanášení silanu v roztoku na styčné plochy překvapivý účinek, že totiž obsah vody ve změkčeném polyvinylbutyralové fólii ztrácí prakticky vliv na žádanou přilnavost ke sklu. Je známo, že lepivost polyvinylbutyralových fólií ke sklu je tím menší, čím vyšší je obsah vody. Při snížení obsahu vody lepivost naproti tomu vzroste. Při úpravě povrchů polyvinylbutyralových fólií roztoky silanů zvyšujícími přilnavost je hodnota přilnavosti konstantní v širokém rozmezí až k vysokým obsahům vody, a při úpravě silany snižujícími přilnavost je hodnota konstantní v širokém rozmezí až k nízkému obsahu vody.

Dále je známo, že změkčené polyvinylbutyralové fólie mají obecně velmi vysokou

přilnavost ke sklu, která je žádaná ve stavebnictví, například pro stavební sklo — okenní tabule. U vrstvených bezpečnostních tabulí pro čelní skla v motorových vozidlech musí být naopak přilnavost fólie na sklo kontrolovaně snížena. Když se totiž tabule nárazem rozbije, dojde při velmi vysoké přilnavosti k proražení tabule ve středu nárazu, aniž by se odtrhlo větší množství skla. Při velmi špatné přilnavosti je sice předmět, například padající těleso, fólií elasticky zachycen, ale tříštivý účinek je velmi vysoký.

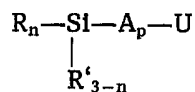
Při nehodě s rozbitím čelního skla nárazem hlavy má fólie svou roztažností jednak pomalu odbourávat kinetickou energii a jednak má roztržité sklo držet na fólii ještě tak dobře, aby nedošlo k nebezpečnému poranění úlomky. Proto musí být v těchto případech přilnavost upravena na optimální definovanou hodnotu nárazové zkoušky, která obecně leží mezi 2 a 5.

Podle vynálezu lze použít silany nebo směsi silanů zvyšující přilnavost a/nebo silany nebo směsi silanů snižující přilnavost. Obecně působí siliciumorganofunkční silanu zvýšení přilnavosti, zatímco siliciumfunkční silany způsobí její snížení.

Pod pojmem siliciumfunkční silany se rozumí takové, u nichž funkční skupiny, jako například halogen nebo alkoxylové skupiny, jsou vázány přímo na atom křemíku. Takové skupiny jsou všeobecně snadno hydrolyzovatelné.

Siliciumorganofunkční silany jsou bifunkční. Kromě nejméně jedné hydrolyzovatelné skupiny, která má reagovat ve spoji se skleněnou plochou, musí obsahovat nejméně jednu funkční skupinu, která je přes jeden nebo několik atomů uhlíku vázána na křemík a která je reaktivní, například v důsledku amino- nebo epoxyskupiny nebo dvojných vazeb.

Podle vynálezu se s výhodou použije siliciumorganofunkčních silanů obecného vzorce I



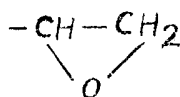
kde

R značí hydrolyzovatelný zbytek jako Cl, OR, přičemž R' je alkylový zbytek obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, popřípadě heteroatomy jako —O— nebo —S—, nebo acylový zbytek,

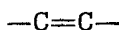
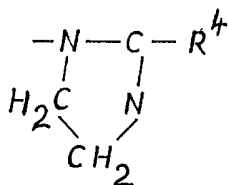
R' značí alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku,

A znamená dvojjazyčný alkylenový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, který může být popřípadě rozvětvený a

Z značí zbytek obsahující funkční skupinu, přičemž jako funkční skupiny přicházejí v úvahu například



nebo

nebo halogen nebo  $\text{NR}^2\text{R}^3$  nebo

kde

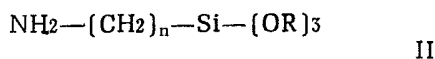
$\text{R}^2$  znamená vodík nebo aminoalkyl obsahující 2 až 8 atomů uhlíku v alkylu,

$\text{R}^3$  je vodík nebo  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$  značí vodík,  $\text{CH}_3$  nebo  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,

$n$  je 1 až 3 a

$p$  je 0 nebo 1.

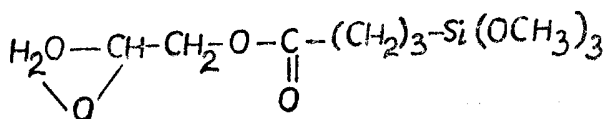
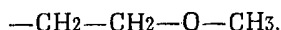
Vhodné aminosilany jsou například vzorce II



v němž

$n$  je 2 až 6 a

$\text{R}$  je alkyl obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, rozvětvený nebo nerozvětvený a popřípadě přerušeny atomy kyslíku, jako je například

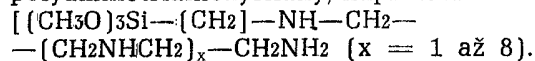


Jako epoxysilan, v němž epoxyskupina je součástí cykloalifatického kruhu, budiž zmíněn  $\beta$ -3,4-epoxycyklohexyl-ethyltrimethoxysilan.

Z uvedených sloučenin je jako siliciumorganofunkční silan zvyšující adhezi výhodný  $\gamma$ -imidazolypropyltriethoxysilan a  $\gamma$ -glycidylpropyltrimethoxysilan.

Siliciumorganofunkční silany s nenasycenými vazbami  $\text{—C=C—}$ , například silany obsahující vinylovou, propenyllovou, akrylovou nebo methakrylovou skupinu, se podle vy-

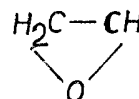
Lze uvést například  $\gamma$ -aminopropyl- a  $\gamma$ -ethyl-trialkoxysilany, u nichž jsou atomy vodíku aminoskupiny, popřípadě nahrazeny amino- nebo polyaminoalkylovým zbytkem, například  $[\text{—CH}_2\text{—(CH}_2\text{—NHCH}_2\text{)}_x\text{CH}_2\text{—}]\text{NH}_2$  ( $x = 1$  až 8). Vhodné jsou rovněž  $\beta$ -aminoethyl- $\gamma$ -oxypropylmethyldialkoxysilany nebo polyaminotrialkoxysilany, například



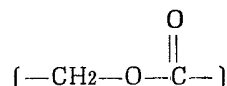
Vhodné iminosilany jsou například vzorce  $\text{NH[CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si(OR)}_3]$ , ve kterém  $\text{R}$  má stejný význam jako ve vzorci II.

Výhodné jsou  $\gamma$ -imidazolypropyltrialkoxysilany, jak jsou popsány například v německém spise DOS č. 2 420 801, zejména  $\gamma$ -imidazolypropyltriethoxysilan.

U silanů obsahujících epoxyskupiny je epoxyskupina



vázána buď přes etherovou skupinu ( $\text{—CH}_2\text{—O—}$ ) nebo esterovou skupinu



s alkylensilylovým zbytkem. Je však také možné, aby byla přímo nebo přes cykloalifatický kruh spojena s alkylenovým zbytkem, nebo aby byla součástí takového cykloalifatického zbytku. Takových silanů, jejichž výroba je v něm. spise DOS č. 1 061 321, se dá rovněž použít. Obzvláště vhodné silany obsahující etherové můstky jsou glycidylpropyltrimethoxy- nebo triethoxysilany. Z epoxysilanů obsahujících esterové můstky lze uvést sloučeninu vzorce

nálezu použijí spolu s látkou poskytující radikály, protože jen tehdy působí zvýšení adheze. Bez přídavku sloučenin tvořících radikály se adheze nejen nezvyšuje, ale dokonce nepatrně snižuje.

Jako látek tvořících radikály lze použít sloučenin obvyklých při radikálové polymeraci olefinicky nenasycených sloučenin, s výhodou peroxidů, například dikumylperoxidu.

Sloučeniny tvořící radikály se obecně po-

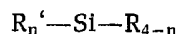
užívají v hmotnostním množství 0,01 až 1 %, s výhodou 0,01 až 0,5 %, vztaženo na hmotnost rozpouštědla nebo dále uvedeného laku. Příklady těchto silanů jsou vinyltrialkoxysilany jako například vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan,  $\gamma$ -methakryloxypropyl-trialkoxysilany, zvláště -trimethoxy- nebo triethoxysilan, vinyl-tris- $\beta$ -methoxy-ethoxysilan, vinyl-triacetoxysilan apod.

U vrstvených bezpečnostních skel, u nichž je žádoucí velmi dobrá přilnavost mezi křemičitým sklem a měkkou fólií, se podle vynálezu používají pouze siliciumporganofunkční silany. Těchto vrstvených bezpečnostních skel s velmi dobrou přilnavostí vrstev lze m. j. použít ve stavebnictví, například jako okenních tabulí, pancéřového skla nebo v prvcích parapetů nebo v dělicích stěnách.

Vrstveného skla s definovanou přilnavostí ve střední oblasti stupnice adheze se používá v dopravě, například jako zasklívacího materiálu motorových vozidel, kolejových vozidel, zemědělských vozidel, lodí, letadel atd. V těchto oblastech použití se může přilnavost přizpůsobená účelu použití regulovat změnou druhu a množství silanu. Přitom se musí samozřejmě vzít v úvahu také přilnavost změkčených plastických fólií neupravených silanem. Kombinací silanů zvyšujících adhezi se silany snižujícími adhezi se může například nastavit zcela určitá přilnavost.

Jestliže je přilnavost fólie neupravené silanem pro určitý účel použití příliš vysoká, potom se může podle vynálezu použít k její úpravě jako jediná taková silanová složka, která snižuje přilnavost, například siliciumpfunkční silan nebo směs takových silanů.

Jako siliciumpfunkčních silanů se podle vynálezu používá silanů obecného vzorce



ve kterém

$R'$  značí stejné nebo různé, nenasycené, popřípadě rozvětvené alkylové zbytky, obsahující 1 až 18 atomů uhlíku,

$R$  znamená halogen, s výhodou Cl nebo stejné nebo různé nasyčené alkoxylové skupiny obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, které jsou popřípadě přerušeny heteroatomy, jako  $-O-$  nebo  $-S-$ , nebo acylový zbytek, který je s atomem křemíku spojen přes atom kyslíku, a

$n$  je 1 až 3, s výhodou 1.

Jako příklady lze uvést propyltriethoxysilan, propyltrimethoxysilan, isopropyldimethoxyethoxysilan,  $n$ -butyl nebo isobutyl-triethoxy-, případně trimethoxysilan, isobutyl-triacetoxysilan apod.

Jak bylo uvedeno, rozpustí se silany, popřípadě jejich směsi v rozpouštědlech a získaný roztok se nanáší na styčné plochy máčením, nastříkáním nebo podobnými jednoduchými metodami. Po nanesení se rozpouš-

tředlo odstraní před spojením jednotlivých vrstev.

Silany se používají v takových rozpouštědlech, ve kterých jsou dobře rozpustné a která se po úpravě fólií dají odpařit. Dále musejí rozpouštědla dobře smáčet fólie, aniž by je rozpouštěla. Takové vlastnosti mají například aromatické uhlovodíky jako toluen, xylen, lehké benziny nebo též nižší alkylestery nižších alifatických karboxylových kyselin, jako například ethyl- nebo butylacetát. Hmotnostní koncentrace silanů v rozpouštědlech činí 0,0001 až 7 %, s výhodou 0,0005 až 5,0 %, vztaženo na rozpouštědlo. Siliciumporganofunkční silany se používají obecně v hmotnostním množství 0,0001 až 2 % a s výhodou 0,05 až 1 %.

Siliciumpfunkční silany se obvykle používají v hmotnostním množství 1 až 10 %, s výhodou 2 až 7 %.

Výhodně se silan rozpustí nebo disperguje v rozpouštědle spolu s lakovým pojivem. Jako laky přicházejí v úvahu vedle sloučenin uvedených v čs. patentu č. 211 359 také takové, které obsahují pojivo s volnými skupinami  $OH-$  a/nebo  $COOH$ . Zlepšený účinek se ukazuje obzvláště při použití silanů obsahujících epoxidové skupiny.

Jako pojivo s reaktivními skupinami je v citovaném čs. patentu uveden částečně zmýdelněný kopolymer vinylchlorid-vinylacetát. Mimoto přicházejí v úvahu například tyto kopolymery:

vinylchlorid-hydroxyalkylakrylát, vinylchlorid-vinylacetát — nenasycené karboxylové kyseliny, například kyselina maleinová, akrylová nebo methakrylová, nebo vinylchlorid — nenasycený alkylester karboxylové kyseliny — nenasycené kyseliny karboxylové. Protože reaktivní skupiny, zejména skupiny  $COOH$  ovlivňují světelnou a teplotní stabilitu, kombinují se takové kopolymery s výhodou s jinými inertními pojivy. Předpokladem je, že jsou s reaktivními kopolymery slučitelné. Jako inertní pojiva lze uvést například kopolymery vinylchlorid-vinylacetát nebo vinylchlorid alkylester kyseliny karboxylové nebo chlorované přírodní nebo syntetické kaučuky. Velmi vhodným pojivem je změkčený polyvinylbutyral, odpovídající s výhodou složení fólie.

K netěkavým složkám laků obsahujících silany se počítají vedle reaktivních a/nebo inertních polymerů také změkčovadla, stabilizátory a jiné pomocné látky. Změkčovadla se řídí v druhu a množství podle změkčené fólie z plastické hmoty. Celková hmotnost netěkavých složek laku obsahujícího silan činí 1 až 20 %, s výhodou 2,0 až 15 %.

Jako netěkavé složky v lacích přicházejí v úvahu taková organická rozpouštědla nebo směsi rozpouštědel, v nichž se netěkavé složky rozpustí a po odpaření zanechají čiré filmy. Podíl změkčovadla může být 10 až 65 hmot. dílů na 100 hmot. dílů polymeru.

Hmotnostní koncentrace silanů v lacích se pohybuje mezi 0,0001 až 10 %, s výhodou mezi 0,0005 až 5 %, vztaženo na lakový systém. Siliciumporganofunkční silany se používají obvykle v hmotnostním množství 0,0001 až 2 %, s výhodou 0,0005 až 1 %, siliciumfunkční silany obvykle v množství 0,5 až 7 %, s výhodou 1 až 5 %. Přitom silany obsahující epoxidové skupiny jsou v laku obsaženy v hmotnostním množství 0,01 až 5 %, s výhodou 0,01 až 2 %, silany obsahující aminoskupiny v množství 0,0001 až 2 %, s výhodou 0,0005 až 1 %.

Použití silanů v laku z polymerů shora uvedených skupin umožňuje také nastavit žádanou hodnotu přilnavosti ve střední oblasti stupnice přilnavosti: když v pojivu nejsou skupiny OH nebo COOH, neovlivňuje siliciumporganofunkční silan obsahující epoxyskupiny prakticky hodnotu úderové zkoušky. Jakmile však pojivo obsahuje i jen malé množství polymerů s hydroxylovými nebo karboxylovými skupinami, zvýší organofunkční silan obsahující epoxyskupiny a obsažený v laku hodnotu úderové zkoušky. Při konstantním množství silanů v laku se může tímto způsobem dokonce upravit definovaná a žádaná přilnavost změnou poměru inertních a reaktivních poživ.

Při způsobu podle vynálezu se roztoky silanů nanasou nejméně na jednu styčnou plochu jednotlivých vrstev, přičemž fólie změkčené plastické hmoty se vede například přímo z role roztokem, ve kterém je obsažen silan v dané koncentraci; potom se rozpouštědlo odpaří. Takto upravené fólie nejsou lepkavé a dá se s nimi zacházet jako s neupravenými fóliemi.

Místo fólií lze upravovat stejným nebo podobným způsobem skleněné tabule, ovšem s tou nevýhodou, že silan vytvoří po odpaření rozpouštědla na skleněném povrchu vlhký film, který se může popřípadě vypálit vhodným tepelným zpracováním.

S výhodou se však v tomto případě použije silan rozpuštěný v rozpouštědle spolu s lakovým pojivem. Lak obsahující silan se nanese v tenké vrstvě na skleněné tabule z jedné nebo z obou stran, například máčením, stříkáním apod., načež při následujícím sušení laku vznikne organofilní skleněný povrch. Nanášení laku může být plynulé, například nástřikem, natíráním nebo natištěním s následným sušením v průběžné peci.

Lak obsahující silany se může také podle vynálezu nanášet na fólie z plastické hmo-

ty. Nanášení se může provádět jako u silanů rozpuštěných v rozpouštědle, například v máčecích lázních, nástřikováním nebo natíráním, potom ždímáním mezi válci a nakonec sušením v průběžné peci. Po nanesení roztoků silanu nebo laku obsahujícího silan na povrch jedné z lepených vrstev a po odstranění rozpouštědla se spojované fólie v žádaném uspořádání položí na sebe, popřípadě po předběžném spojení při zvýšené teplotě, přičemž se laminát účelně odvzdušní. Potom se provede konečné spojování za zvýšené teploty a tlaku, například v autoklávu za tlaku 1 až 1,5 MPa a teplotě 130 až 150 °C.

Podle vynálezu se vrstvená bezpečnostní skla vyrábějí zejména za použití povrchově zušlechťených skleněných tabulí. Vhodné silany se volí podle chemické struktury hořejší vrstvy na skleněných povrchově zušlechťených tabulích s přihlédnutím k přilnavosti použité fólie a popřípadě použitého laku, s výhodou podle předběžné zkoušky. Tabule z křemičitého skla mohou být tvrzené, netvrzené, rovinné, ohnuté, potišťené nebo na povrchu napařené, barvené, leptavé a povrchově tvarované a mohou případně obsahovat drátěnou vložku. Fólie ze změkčeného polyvinylbutyralu může být bezbarvá, barevná, průhledná nebo neprůhledná, potišťená a upravená způsobem podle vynálezu, a může obsahovat vložené dráty, drátěnou síť, tkaninu nebo předměty, například solární články.

K objasnění vynálezu slouží následující příklady.

#### Příklady 1 až 19.

Změkčená polyvinylbutyralová fólie s vysokou přilnavostí ke sklu (kvalita pro stavební sklo, hodnota úderové zkoušky 10) byla upravena máčením v roztocích, sestávajících z toluenu jako rozpouštědla a z různých silanů v různých koncentracích. Potom bylo rozpouštědlo odstraněno odpařením při teplotě místnosti. Různě upravené fólie byly vysušeny na obsah vody 0,45 %, položeny mezi dvě skleněné desky a zahřáty natolik, že na povrchu skla byla naměřena teplota 90 °C. Teplý svazek byl k odstranění vzduchu veden mezi gumovými válci. Vyrobený předlaminát byl potom upravován v autoklávu při tlaku 1, 2 MPa a teplotě 140 °C po dobu 3 hodin, čímž vzniklo bezvadné vrstvené sklo. Přilnavost fólií ke sklu byla určována úderovou zkouškou při -20 °C.

| Příklad číslo | Silan % hmot. | Úderová zkouška při -20 °C | Příklad číslo | Silan % hmot. | Úderová zkouška při -20 °C |
|---------------|---------------|----------------------------|---------------|---------------|----------------------------|
| 1             | 0             | 10                         | 10            | 0,1 MEMO      | 4                          |
| 2             | 0,5 ATAO      | 10                         | 11            | 1 MEMO        | 0                          |
| 3             | 1 ATAO        | 10                         | 12            | 5 MEMO        | 0                          |
| 4             | 2 ATAO        | 7                          | 13            | 0,1 SIFO      | 1                          |
| 5             | 3 ATAO        | 5                          | 14            | 5 SIFO        | 0                          |
| 6             | 5 ATAO        | 3                          | 15            | 0,1 GLEMO     | 3                          |
| 7             | 5,5 ATAO      | 1                          | 16            | 1 GLEMO       | 0                          |
| 8             | 6 ATAO        | 1                          | 17            | 0,1 ACTMO     | 3                          |
| 9             | 7 ATAO        | 1                          | 18            | 1 ACTMO       | 1                          |
|               |               |                            | 19            | 5 ACTMO       | 0                          |

ATAO = isobutyltrimethoxysilan

MEMO =  $\gamma$ -methakryloxypropyltrimethoxysilan

SIFO = diethylester kyseliny 2-(triethoxysilyl)ethylfosfonové

GLEMO = 4-[methyl-3'-(trimethoxysilyl)-propoxy]-1,3-dioxolan

ACTMO = [1-(polyethylen-propylenglycol)-3-(trimethoxysilylpropyl)-acetát

#### Příklady 20 až 27

Změkčená polyvinylbutyralová fólie s vysokou přilnavostí ke sklu (kvalita stavebního skla, hodnota úderové zkoušky 10) byla upravena roztokem z 3,0, případně 5,5 % hmot. isobutyltrimethoxysilanu (ATAO) v toluenu; po odpaření rozpouštědla na různé obsahy vody byla silanem upravená fólie klimatizována.

Fólie byly potom položeny mezi dvě skleněné desky a svazek byl k odstranění vzduchu veden při teplotě místnosti mezi dvojicí gumových válců a potom zpracováván 1,5 hodiny v autoklávu při tlaku 1, 2 MPa a teplotě 170 °C, takže vzniklo bezvadné vrstvené sklo. Ke srovnání bylo vyrobeno vrstvené sklo s neupravenou polyvinylbutyralovou fólií stejné kvality a stejného obsahu vody. Výsledky jsou patrné z následující tabulky.

| Příklad číslo | ATAO % hmot. | Obsah vody % hmot. | Hodnota úderové zkoušky při -20 °C neupravená fólie | zkoušky při -20 °C upravená fólie |
|---------------|--------------|--------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 20            | 5,5          | 0,31               | 10                                                  | 1                                 |
| 21            | 5,5          | 0,41               | 10                                                  | 1                                 |
| 22            | 5,5          | 0,64               | 7                                                   | 1                                 |
| 23            | 5,5          | 0,82               | 4                                                   | 1                                 |
| 24            | 3,0          | 0,32               | 10                                                  | 5                                 |
| 25            | 3,0          | 0,41               | 10                                                  | 5                                 |
| 26            | 3,0          | 0,61               | 7                                                   | 2                                 |
| 27            | 3,0          | 0,82               | 4                                                   | 1                                 |

#### Příklady 28 až 30

Příklady 1 až 19 byly opakovány s tím

rozdílem, že kromě toluenu byl k přípravě 5% roztoku isobutyltrimethoxysilanu (ATAO) použit benzen a xylen.

| Příklad číslo | Rozpouštědlo | Hodnota úderové zkoušky při -20 °C neupravená fólie | upravená fólie |
|---------------|--------------|-----------------------------------------------------|----------------|
| 28            | toluen       | 10                                                  | 3              |
| 29            | benzen       | 10                                                  | 4              |
| 30            | xylen        | 10                                                  | 4              |

#### Příklady 31 až 49

Analogicky k příkladům 1 až 19 byla použita změkčená polyvinylbutyralová fólie s

kontrolovanou přilnavostí ke sklu (kvalita pro čelní skla, hodnota úderové zkoušky 2), byla upravena máčením v roztoku silanu a zpracována na vrstvené sklo:

| Příklad číslo | Silan % hmot. | Hodnota úderové zkoušky při -20 °C |
|---------------|---------------|------------------------------------|
| 31            | 0 IMEO        | 2                                  |
| 32            | 0,0005 IMEO   | 2                                  |
| 33            | 0,001 IMEO    | 3                                  |
| 34            | 0,002 IMEO    | 3                                  |
| 35            | 0,004 IMEO    | 6                                  |
| 36            | 0,006 IMEO    | 6                                  |
| 37            | 0,008 IMEO    | 7                                  |
| 38            | 0,01 IMEO     | 10                                 |
| 39            | 0,02 IMEO     | 10                                 |
| 40            | 0,03 IMEO     | 11                                 |
| 41            | 0,04 IMEO     | 10                                 |
| 42            | 0,001 AMEO    | 2                                  |
| 43            | 0,005 AMEO    | 6                                  |
| 44            | 0,01 AMEO     | 6                                  |
| 45            | 0,05 AMEO     | 10                                 |
| 46            | 0,006 GLYMO   | 3                                  |
| 47            | 0,03 GLYMO    | 4                                  |
| 48            | 0,09 GLYMO    | 5                                  |
| 49            | 0,6 GLYMO     | 5                                  |

IMEO =  $\gamma$ -imidazolypropyltriethoxysilan

AMEO =  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilan

GLYMO =  $\gamma$ -glycidylpropyltrimethoxysilan

#### Příklady 50 až 53

Změkčená polyvinylbutyralová fólie s kontrolovanou přilnavostí ke sklu podle příkladů 31 až 49 byla upravena roztokem 0,01 % hmot.  $\gamma$ -imidazolypropyltriethoxysilanu

{IMEO} v toluenu a po odpaření rozpouštědla byla klimatizována na různý obsah vody.

Výroba vrstveného skla byla prováděna způsobem popsaným v příkladech 20 až 27.

| Příklad číslo | Obsah vody % hmot. | Hodnota úderové zkoušky při -20 °C |                |
|---------------|--------------------|------------------------------------|----------------|
|               |                    | neupravená fólie                   | upravená fólie |
| 50            | 0,31               | 3                                  | 10             |
| 51            | 0,41               | 3                                  | 10             |
| 52            | 0,64               | 3                                  | 10             |
| 53            | 0,82               | 2                                  | 10             |

#### Příklady 54 až 59

K výrobě bezpečnostního skla byla použita změkčená polyvinylbutyralová fólie s vysokou přilnavostí ke sklu (kvalita pro stavební sklo, hodnota úderové zkoušky 10) a

skla s napařeným kovem, přičemž napařené strany skla byly kladeny dovnitř. Polyvinylbutyralové fólie byly upraveny roztokem silanu v toluenu a klimatizovány na obsah vody 0,45 %.

| Příklad<br>číslo | Vrstva na<br>skle |   | Silan<br>% hmot. | Hodnota úderové zkoušky při<br>—20 °C |                   |
|------------------|-------------------|---|------------------|---------------------------------------|-------------------|
|                  |                   |   |                  | neupravená<br>fólie                   | upravená<br>fólie |
| 54               | AURESIN           | ® | 50/36 5 AMEO     | 1                                     | 7                 |
| 55               | AURESIN           | ® | 58/42 5 AMEO     | 1                                     | 5                 |
| 56               | METALLIC          |   | 50/47 5 AMEO     | 1                                     | 2                 |
| 57               | AURESIN           | ® | 50/36 5 GLYMO    | 1                                     | 3                 |
| 58               | AURESIN           | ® | 55/42 5 GLYMO    | 1                                     | 4                 |
| 59               | METALLIC          |   | 50/47 5 GLYMO    | 1                                     | 3                 |

AMEO =  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilan

GLYMO =  $\gamma$ -glycidylxypropyltrimethoxysilan

#### Příklady 60 až 67

K výrobě vrstveného skla byla použita změkčená polyvinylbutyralová fólie s vysokou přilnavostí ke sklu a povrchově povlečené sklo jako v příkladech 54 až 59, ale byl použit lak obsahující silan. K tomu byl připraven roztok z 2 % hmot. změkčeného

polyvinylbutyralu a 1 % hmot. silanu. Jako rozpouštědlo sloužila směs 1:4 dioxanu a methylisobutylketonu. Tímto lakem obsahujícím silan byly upraveny polyvinylbutyralové fólie (příklady 60 až 63), popřípadě povlečené sklo (příklady 64 až 67). Před spojením byla polyvinylbutyralová fólie klimatizována na obsah vody 0,45 %.

| Příklad<br>číslo | Vrstva<br>na skle |   | Silan | Hodnota úderové zkoušky při<br>—20 °C |                   |
|------------------|-------------------|---|-------|---------------------------------------|-------------------|
|                  |                   |   |       | neupravená<br>fólie                   | upravená<br>fólie |
| 60               | Calorex           | ® | IMEO  | 6                                     | 10                |
| 61               | Parello           | ® | IMEO  | 6                                     | 10                |
| 62               | Calorex           | ® | GLYMO | 6                                     | 10                |
| 63               | Parello           | ® | GLYMO | 6                                     | 10                |
|                  |                   |   |       | neupravené<br>sklo                    | upravené sklo     |
| 64               | Calorex           | ® | IMEO  | 6                                     | 10                |
| 65               | Parello           | ® | IMEO  | 6                                     | 10                |
| 66               | Calorex           | ® | GLYMO | 6                                     | 10                |
| 67               | Parello           | ® | GLYMO | 6                                     | 10                |

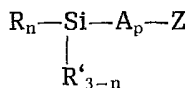
IMEO =  $\gamma$ -imidazolylpropyltriethoxysilan

GLYMO =  $\gamma$ -glycidylxypropyltrimethoxysilan

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby vrstveného bezpečnostního skla, při kterém se alespoň jedna tabule křemičitého skla pod tlakem spojí z jedné nebo z obou stran s fólií z částečně acetalizovaného polyvinylalkoholu, například polyvinylbutyralu, pomocí silanů při teplotě 120 až 200 °C, vyznačený tím, že se silany rozpustí v rozpouštědle, popřípadě spolu s lakovým pojivem, roztok se nanese nejmeně na jednu styčnou plochu spojovaných vrstev a před slisováním se rozpouštědlo při zvýšené teplotě odstraní, přičemž roztok obsahuje silany v hmotnostní koncentraci 0,0001 až 7 %, s výhodou 0,0005 až 5 procent.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije siliciumporganofunkčních silanů obecného vzorce I



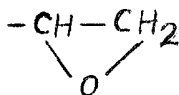
kde

R značí hydrolyzovatelný zbytek jako Cl, OR<sup>1</sup>, přičemž R<sup>1</sup> je alkylový zbytek obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, popřípadě heteroatomy jako —O— nebo —S—, nebo acylový zbytek,

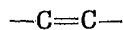
R' značí alkyl s 1 až 18 atomy uhlíku,

A znamená dvojbazný alkylenový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku, který může být popřípadě rozvětvený a

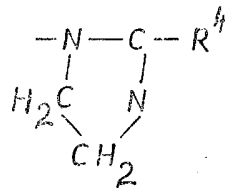
Z značí zbytek obsahující funkční skupinu, přičemž jako funkční skupiny přicházejí v úvahu například



nebo



nebo halogen nebo NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> nebo



kde

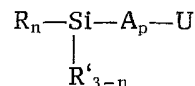
R<sup>2</sup> znamená vodík nebo aminoalkyl obsahující 2 až 8 atomů uhlíku v alkylu,

R<sup>3</sup> je vodík nebo R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> značí vodík, CH<sub>3</sub> nebo C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

n je 1 až 3 a

p je 0 nebo 1.

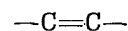
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije silanu obecného vzorce



ve kterém

R, R', A, n, p mají shora uvedený význam a

Z znamená zbytek obsahující skupinu



spolu s látkou poskytující radikály.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije siliciumpfunkčního silanu nebo směsi různých siliciumpfunkčních silanů.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že lakové pojivo obsahuje reaktivní skupiny OH a/nebo COOH.

6. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že množství silanů, obsahujících epoxidové skupiny, v rozpouštědle s lakovým pojivem je 0,01 až 5 % hmot., s výhodou 0,01 až 2 % hmotnosti.

7. Způsob podle bodu 5, vyznačený tím, že množství silanů, obsahujících aminoskupiny, v rozpouštědle s lakovým pojivem je 0,0001 až 2 % hmotnosti, s výhodou 0,0005 až 1 % hmotnosti.