(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 155216 B

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: 5490/81

(22) Indleveringsdag: 10 dec 1981

(41) Alm. tilgængelig: 12 jun 1982

(44) Fremlagt: 06 mar 1989

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 dec 1980 FR 8026270

(51) Int.Cl.[4] C 03 C 27/12
B 32 B 17/10

(71) Ansøger: *SAINT-GOBAIN VITRAGE; rue de Villiers 63; Neuilly sur Seine, FR

(72) Opfinder: Claude *Bourelier; FR, Gerard *Daude; FR, Roger *Orain; FR

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Lamineret sikkerhedsrude og formstoflamel til dens fremstilling

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

5490-81

Lamineret sikkerhedsrude omfattende en monolitisk eller lamineret bærer af glas eller formstofmateriale, et mellemlag af formstofmateriale med energiabsorberende egenskaber baseret, ifølge opfindelsen, på et polyurethan-polyurinstof, hvilket lag er belagt med et blødt ridsebestandigt formstoflag, navnlig på basis af en termohærdelig polyurethan.
Endvidere en lamel af formstofmaterialer til anvendelse ved fremstilling af laminerede ruder og ejendommelig ved, at den ene af dens overflader i det væsentlige består af et polyurethan-polyurinstof med en i det væsentlige lineær molekylstruktur og et indhold af urinstofgrupper af størrelsesordenen 1-20 vægt%, mens den anden overflade i det væsentlige består af et formstofmateriale med selvhelende egenskaber, navnlig på basis af en termohærdelig polyurethan.
Den laminerede rude er velegnet til for eksempel motorkøretøjer og bygninger.

DK 155216 B

Opfindelsen angår en lamineret rude af den i krav 1's indledning angivne art og ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte. Endvidere angår opfindelsen en lamel af formstofmaterialer til anvendelse ved fremstilling af laminerede ruder.

Laminerede ruder er tidligere foreslået. I fransk patentskrift nr. 2.134.255 er beskrevet en lamineret rude omfattende en glaslamel, et lag af formstofmateriale med energiabsorberende egenskaber, for eksempel en plastificeret polyvinylbutyral, og en hård eller blød beskyttende belægning, navnlig, i tilfælde af en blød belægning på basis af aliphatisk polyurethan.

Det er med tiden konstateret, at en rude med den hårde tynde belægning ikke var tilfredsstillende. Selvom den bløde belægning viste bedre bio-mekaniske egenskaber, er det konstateret, at der efter en vis tid varierende fra nogle dage til flere måneder skete en løsnen af laminatets elementer, navnlig et tab af adhæsionsegenskaber mellem mellemlaget og glasset tillige med en forringelse af optiske egenskaber med dannelse af uklare zoner, hvilken forringelse hovedsageligt skyldtes en genoptagning af fugtighed i laget af plastificeret polyvinylbutyral. I fransk patentskrift nr. 2.134.119 er det derfor foreslået at anbringe et lag, der danner en antidampbarriere, mellem laget med de energiabsorberende egenskaber og det bløde ridsebestandige lag.

Ifølge en nyere udvikling er det i fransk patentskrift nr. 2.398.606 foreslået at anvende en termoplastisk polyurethan som mellemlag med energiabsorberende egenskaber i en lamineret rude. I dette tilfælde bevarer ruden sine optiske egenskaber, og adhæsionen mellem elementerne forbliver god under anormale temperatur- og fugtighedsbetingelser, men rudens bio-mekaniske egenskaber og navnlig brudmodstanden falder brat under disse anormale temperatur- og fugtighedsbetingelser.

Det er for at modvirke tab i adhæsion også foreslået at anbringe endnu en glaslamel mellem laget

med energiabsorberende egenskaber og et blødt, selvhelende antisønderbrydningslag.

Den herved tilvejebragte struktur for laminerede ruder er imidlertid kompleks, da den udviser mindst 4 lag. Ved at forøge antallet af lag har man samtidigt forøget vanskelighederne i henseende til adhæsionen mellem de forskellige lag indbyrdes, således at fremstillingsmetoden for disse laminerede ruder, og navnlig den indbyrdes samlig af elementerne, er blevet kompliceret og kostbar.

Ifølge opfindelsen er den tilvejebragt en lamineret rude, der ved brug af kun tre lag er chokbestandig inden for store temperatur- og fugtighedsområder, undgår sønderbrydning som følge af sprængning af ruden ved brud på denne og er modstandsdygtig over for ydre midler.

En lamineret rude ifølge opfindelsen omfatter en monolitisk eller lamineret bærer af glas eller formstofmateriale, et transparent mellemlag af god optisk kvalitet af termoplastisk materiale med energiabsorberende egenskaber og et ridsebestandigt og selvhelende belægningslag af formstofmateriale, navnlig af polyurethan, i det følgende betegnet termohærdelig polyurethan, og ruden er ejendommelig ved, at mellemlaget er baseret på et polyurethan-polyurinstof med en i det væsentlige lineær molekylstruktur og med et indhold af urinstofgrupper af størrelsesordenen 1-20 vægt%, hvilket polyurethan-polyurinstof er dannet ud fra en polyolkomponent, en isocyanatkomponent, idet forholdet mellem isocyanatgrupper NCO og hydroxygrupper OH er større end 1, og mindst én diamin, der kan reagere med de overskydne isocyanatgrupper, der ikke har reageret med hydroxygrupperne, hvorhos polyurethan-polyurinstoffets molekylvægt er større end 10.000 og fortrinsvis beliggende mellem 20.000 og 200.000. Ved selvhelende lag forstås et lag, hos hvilket lokale aftryk forsvinder spontant efter en kort tid, af størrelsesordenen fra nogle sekunder til nogle minutter, hvilken forsvindingshastighed er en funktion af aftrykkets art og temperaturen af formstofmaterialet.

Ifølge en udførelsesform for opfindelsen består ruden af en enkelt stiv lamel af glas eller formstofmateriale, belagt med det transparente polyurethan-polyurinstoflag, der selv er belagt med det bløde lag af formstofmateriale, navnlig af termohærdelig polyurethan. Ved anvendelse som forrude i motorkøretøjer kan glaslamellen have en tykkelse på ca. 1-5 mm, polyurethan-polyurinstoflaget en tykkelse på ca. 0,2-1 mm og i almindelighed af størrelsesordenen 0,3 mm, og det termohærdelige polyurethanlag en tykkelse på 0,2-0,8 mm og i almindelighed af størrelsesordenen 0,3 mm.

En af fordelene ved denne rudestruktur ifølge opfindelsen er, at den gør det muligt at benytte mindre tykkelser for det energiabsorberende mellemlag, end hvis dette samme lag var anbragt mellem to stive glaslameller. I sidstnævnte tilfælde kan glassplinter stammende fra brud på ruden gennemskære mellemlaget, når dette har en tykkelse på kun nogle tiendedele millimeter.

Ifølge en anden udførelsesform for opfindelsen kan de omhandlede ruder, til brug som skudsikre ruder, omfatte en lamineret bærer af glas eller formstofmateriale belagt med de allerede nævnte to lag, nemlig polyurethan-polyurinstof-laget og det selvhelende lag.

Fremstillingen af det på området for opfindelsen anvendte polyurethan-polyurinstof kan ske ved præpolymermetoden, dvs. ved at omsætte et overskud af isocyanatkomponenten med polyol-komponenten (ved polyol-komponent forstås alle de hydroxylerede forbindelser, der indgår i fremstillingen) til dannelse af en præpolymer med endestillede frie isocyanatgrupper, som bringes til at reagere med kædeforlængende midler, der her er diaminerne.

De fysiske og bio-mekaniske egenskaber af polyurethan-polyurinstoffet kan eventuelt modificeres ved tilsætning af mono- eller plurifunktionelle reaktanter, såsom trioler, isocyanater, f.eks. triisocyanater, eller isocyanat-biureter, der medfører en partiel tværbinding.

Udgangsforbindelserne vælges således, at der opnås en molekylvægt over 10.000 og fortrinsvis beliggende mellem 20.000 og 200.000.

De egnede diisocyanater, der indgår i polyurethan-polyurinstof-kompositionen, er navnlig aliphatiske, cycloaliphatiske eller aliphatisk-aromatiske isocyanater, der ikke er lysfølsomme, eller isocyanat-biureter. Der kan for eksempel anvendes aliphatiske difunktionelle isocyanater, såsom 1,6-hexandiisocyanat, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 2,4,4-trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 1,3-bis(isocyanatmethyl)benzen, bis(4-isocyanatcyclohexyl)methan, bis(3-methyl-4-isocyanatcyclohexyl)methan, 2,2-bis(4-isocyanatcyclohexyl)propan og 3-isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, 1,4-butandiisocyanat, 1,2-hexandiisocyanat, 1,12-dodecandiisocyanat, 1,3-cyclobutandiisocyanat, 1,3-cyclohexandiisocyanat, 1,4-cyclohexandiisocyanat eller blandinger af disse isocyanater.

Polyol-komponenten kan være fremstillet ud fra polyetherdioler eller polyesterdioler, polythioetherdioler, polyacetaldioler, polyesteramiddioler, med en molekylvægt beliggende mellem 300 og 4000, polycaprolactoner med en molekylvægt beliggende mellem 500 og 2000, polybutadiener med hydroxy- eller carboxyl-funktion, alene eller i blanding, korte dioler med molekylvægt beliggende mellem 50 og 300, og tværbindende midler, såsom alkoholer med en funktionalitet større end eller lig 3, med en molekylvægt beliggende mellem 800 og 3000, eller aminer med en funktionalitet større end eller lig 3, med en molekylvægt beliggende mellem 200 og 1000.

Der anvendes for eksempel polyoler vundet ved at omsætte polyfunktionelle alkoholer med aliphatiske disyrer eller cycliske ethere. De polyfunktionelle alkoholer er for eksempel 1,2-ethandiol (ethylenglycol), 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,2-butandiol, 1,4-butandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propandiol (neopentylglycol), 1,6-hexandiol, 2-methyl-2,4-pentandiol, 3-methyl-2,4-pentandiol, 2-ethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentandiol,

diethylenglycol, triethylenglycol, polyethylenglycoler, dipropylenglycol, tripropylenglycol, polypropylenglycoler eller 2,2-bis(hydroxymethyl)-1-propanol (trimethylolethan), 1,2,4-butantriol, 1,2,6-hexantriol, 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (pentaerythritol) og 1,2,3,4,5,6-hexanhexol (sorbitol) eller cyclohexandimethanol.

De aliphatiske disyrer er for eksempel malon-, malein-, fumar-, rav-, adipin-, suberin-, azelain-, sebacin-, phthal- eller isophthal-syre eller phthalsyre-, tetrahydrophthalsyre-, hexahydrophthalsyre-, tetrachlorphthalsyre-, endomethylentetrahydrophthalsyre-, glutarsyre- eller maleinsyre-anhydrid.

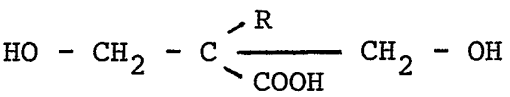
Særligt egnede dihydroxypolyestre er ligeledes de kendte dihydroxypolycarbonater, der for eksempel kan være vundet ved at omsætte dioler, såsom 1,3-propandiol, 1,4-butandiol og/eller 1,6-hexandiol, 3-methylpentandiol-1,5, diethylenglycol, triethylenglycol eller tetraethylenglycol, med diarylcarbonater, for eksempel diphenylcarbonat, eller phosgen.

Egnede dihydroxypolyethere er ligeledes de kendte forbindelser af denne type, der kan fremstilles for eksempel ved polymerisation af epoxider, såsom ethylenoxid, propylenoxid, butylenoxid, tetrahydrofuran, styrenoxid eller epichlorhydrin, med sig selv, f.eks. i nærværelse af BF_3, eller ved tilsætning af disse epoxider, eventuelt i blanding eller efter hinanden, til udgangsforbindelser, der udviser reaktive hydrogenatomer, såsom vand, alkoholer eller aminer, f.eks. 1,2-ethandiol, 1,3-propandiol eller 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propan eller anilin.

Egnede kædeforlængende midler af diamin-type er fortrinsvis aliphatiske, cycloaliphatiske eller blandede aliphatisk-cycloaliphatiske diaminer med primære aminogrupper og med en molekylvægt på 60-300. Ikke-begrænsende eksempler på sådanne forbindelser er ethylendiamin, tetramethylendiamin, hexamethylendiamin, 4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 1,4-diaminocyclohexan, 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan eller 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan (isophorondiamin). Navnlig

foretrækkes 4,4'-diaminodicyclohexylmethan eller isophorondiamin.

Med henblik på at forbedre eller regulere visse egenskaber af det vundne polyurethan-polyurinstof kan der til kompositionen sættes forskellige additiver. Således kan der til forbedring af adhæsionen anvendes adhæsionsfremmendemidler, såsom trialkoxylsilaner, hvor alkoxy har 1-4 C-atomer, såsom glycidyloxypropyltrimethoxysilan, γ-aminopropyltrimethoxysilan, 3,4-epoxycyclohexylethyltrimethoxysilan, aminoethyltrimethoxysilan og forbindelser med laterale carboxygrupper, som man kan lade indgå i sammensætningen af polyolkomponenten. Der kan således anvendes carboxylsyrer med formlen:



hvor R er et hydrogenatom eller en C_1-C_4-alkylgruppe. Eksempelvis kan nævnes dimethyloleddikesyre, α,α-dimethylolpropionsyre eller α,α-dimethylol-n-valerianesyre. Anvendelse af en polyolkomponent omfattende sådanne syrer er beskrevet for eksempel i fransk patentskrift nr. 2.336.321.

Der kan tilsættes spredningsmidler, såsom siliconeolier, opløsninger af urinstof-formaldehydharpiks, phenolharpikser og celluloseestre, klæbemidler, såsom polyesterharpikser baseret på phthalsyre, stabiliseringsmidler mod ultraviolet lys, såsom benzophenoner, salicylater, cyanoarylater og benzotriazoler.

Til det efter omsætning af de forskellige komponenter vundne polyurethan-polyurinstof kan der eventuelt sættes plurifunktionelle isocyanater, såsom triisocyanater eller isocyanat-biureter. Denne tilsætning tillige med tilsætningen af et adhæsionsfremmende middel kan foregå, mens polyurethan-polyurinstoffet bringes i opløsning med henblik på at tilvejebringe et lag ved udhældning. Nævnte tilsætning kan også foregå direkte i ekstruderingsapparatet på ekstruderingstidspunktet. Nævnte til-

sætning af isocyanat, eventuelt i kombination med tilsætningen af et adhæsionsfremmende middel, såsom en alkoxysilan, og eventuelt tilsætning af et spredningsmiddel, fører til et lamineret slutprodukt, hvis gode optiske egenskaber bevares, selv efter at produktet har været udsat for meget hårde ydre betingelser, såsom to timer i kogende vand.

Molekylvægten af polyurethan-polyurinstofferne anvendt i de lamінerede ruder ifølge opfindelsen skal være større end 10.000 og fortrinsvis være på mellem 20.000 og 200.000, som ovenfor anført.

Det bløde selvhelende ridsebestandige lag af termohærdeligt formstofmateriale er for eksempel det lag, der er beskrevet i de franske patentskrifter nr. 2.187.719 og nr. 2.251.608, hvilket selvhelende lag under normale temperaturbetingelser har en høj elastisk deformationsevne, et lille elasticitetsmodul (lavere end 2000 daN/cm^2 og fortrinsvis lavere end 1200 daN/cm^2) og en brudforlængelse på over 60% med mindre end 2% plastisk deformation og fortrinsvis en brudforlængelse på over 100% med mindre end 1% plastisk deformation. De foretrukne lag af denne type er termohærdelige polyurethaner med et elasticitetsmodul på ca. 25-200 daN/cm^2 og en forlængelse på ca. 100-200% med mindre end 1% plastisk deformation.

Eksempler på monomere, der egner sig til fremstilling af disse termohærdelige polyurethaner, er dels aliphatiske difunktionelle isocyanater, såsom 1,6-hexandiisocyanat, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 2,4,4-trimethyl-1,6-hexandiisocyanat, 1,3-bis(isocyanatmethyl)-benzen, bis(4-isocyanatcyclohexyl)methan, bis(3-methyl-4-isocyanatcyclohexyl)methan, 2,2-bis(4-isocyanatcyclohexyl)propan og 3-isocyanatmethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, samt biureter, isocyanurater og præpolymere af disse forbindelser med en funktionalitet på 3 eller mere, og dels polyfunktionelle polyoler, såsom forgrenede polyoler, f.eks. polyesterpolyoler og polyetherpolyoler vundet ved omsætning af polyfunktionelle alkoholer, navnlig 1,2,3-propantriol (glycerol), 2,2-bis(hydroxymethyl)-1-

propanol (trimethylolethan), 2,2-bis(hydroxymethyl)-1-butanol (trimethylolpropan), 1,2,4-butan-triol, 1,2,6-hexan-triol, 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (pentaerythritol) og 1,2,3,4,5,6-hexanhexol (sorbitol), med aliphatiske disyrer, såsom malonsyre, ravsyre, glutarsyre, adipinsyre, suberinsyre og sebacinsyre, eller med cycliske ethere, såsom ethylenoxid, 1,2-propylenoxid og tetrahydrofuran.

Molekylvægten af de forgrenede polyoler er fortrinsvis på ca. 250-4000 og navnlig ca. 450-2000. Blandinger af forskellige monomere polyisocyanater og polyoler kan anvendes. En særligt foretrukken termohærdelig polyurethan er den, der er beskrevet i fransk patentskrift nr. 2.251.608.

Fremstillingen af polyurethan-polyurinstoffer kan ske som beskrevet i ovennævnte franske patentskrift nr. 2.366.321.

De præpolymere med NCO-grupper fremstilles i almindelighed ved reaktionstemperaturer på ca. 80-150°C. Reaktionens forløb følges ved titrering af NCO-grupper. Efter dannelse af den præpolymere foretages en kædeforlængelse med det kædeforlængende middel (diamin) enten i smeltetilstand eller i opløsning. Den kædeforlængende reaktion kan også på særligt fordelagtig måde gennemføres i opvarmede ekstruderingsapparater. I almindelighed opretholdes under kædeforlængelsen en temperatur på 120-300°C, fortrinsvis 150-250°C.

Det adhæsive lag kan dannes in situ på ét af de elementer, der skal samles, dvs. enten den stive, monolitiske eller laminerede bærer eller det bløde lag af selvhelende termohærdeligt formstofmateriale. Nævnte lag kan også dannes på en bærer, til hvilken det ikke hæfter kraftigt, til dannelse af en lamel, der kan fjernes fra nævnte bærer, og som derefter kan anbringes mellem de elementer, der skal samles.

Det adhæsive lag kan ekstruderes eller udhældes ad én eller flere gange ved brug af en opløsning eller dispersion på basis af organiske væsker eller vand.

Der kan på følgende måde fremstilles en tolags-lamel.

Der fremstilles et første lag, der kan være enten det adhæsive lag eller laget af selvhelende formstofmateriale dannet navnlig af en termohærdelig polyurethan. På dette første lag dannes det andet lag.

Der kan således først fremstilles et lag af termohærdelig polyurethan ved at udhælde blandingen af komponenter på en udhældningsbærer. Efter polymerisation af de monomere og dannelse af et termohærdeligt lag med en tykkelse, der kan variere mellem 0,2 og 0,8 mm, udhældes en opløsning eller dispersion indeholdende polyurethan-polyurinstoffet, og opløsningsmidlerne fordampes. Denne udhældning gentages eventuelt flere gange til opnåelse af en passende tykkelse. Udhældningsbæreren fjernes fra lamellen. Denne lamel kan let håndteres og lagres.

Det er også muligt at ekstrudere polyurethan-polyurinstof-laget på det bløde termohærdelige lag.

Man kan også gå frem omvendt, dvs. først fremstille polyurethan-polyurinstoflaget.

Til fremstilling af den laminerede rude samles rudens elementer ved anvendelse af tryk, for eksempel ved klemning mellem kalandervalser, og ved indvirkning af varme.

Det er muligt at forbedre elementernes sammenbinding yderligere ved at underkaste den laminerede rude for et autoklav-ophold, for eksempel 1 time ved en temperatur på ca. 100-140°C og ved et tryk på ca. 3-15 bar.

Den af opfindelsen omfattede lamel af formstofmaterialer til anvendelse ved fremstilling af laminerede ruder er af typen bestående af et transparent lag af god optisk kvalitet af termoplastisk materiale med energiabsorberende egenskaber, og et ridsebestandigt og selvhelende formstoflag, navnlig af termohærdelig polyurethan, og lamellen er ejendommelig ved, at laget af termoplastisk materiale med engergiabsorberende egenskaber er baseret på polyurethan-polyurinstoffet anvendt i mellemlaget i den i krav 1 omhandlede laminerede rude.

Opfindelsen beskrives nærmere gennem følgende eksempler på fremstilling af laminerede ruder ifølge opfindelsen under anvendelse af et mellemlag af polyurethan-polyurinstof.

Eksempel 1

Der blev fremstillet et polyurethan-polyurinstof på følgende måde:

I en beholder omrørtes i 12 timer ved 60°C under nitrogen 70 kg (31,2 mol) af et polyadipat af 1,4-butandiol med endestillede OH-grupper og en gennemsnitlig molekylvægt på ca. 2200, og 34,7 kg (156,3 mol) isocyanat-3-isocyanatmethyl-3,3,5-trimethylcyclohexan (isophorondiisocyanat)(IPDI). Derefter blev der tilsat 7,5 kg (83,3 mol) 1,4-butandiol og 1,4 kg (10,45 mol) dimethylolpropionsyre, og der blev omrørt i yderligere 2 timer ved 100°C. Herefter fandtes et indhold af frie NCO-grupper på 2,2%.

Gennem separate ledninger indførtes kontinuerligt 600 g pr.sekund (0,313 mol) af den ovenfor vundne NCO-præpolymere og 26,6 g/sekund (0,313 mol) isophorondiamin (IPDA) i tilførselstragten af et opvarmet ekstruderingsapparat med dobbelt skrue. Forholdet mellem skruernes længde og diameter var ca. 40.

Temperaturerne af det smeltede produkt langs skruerne gik fra 120° til 200°C. Det smeltede produkt blev bratkølet i et vandbad og derefter befriet for vedhængende vand med komprimeret luft, før det blev granuleret. Det forelå i form af en farveløs harpiks med transparens som glas. Indholdet af grupper -NH-CO-NH- var på 2,46 vægt%.

Der blev fremstillet en termohærdelig polyurethan ud fra nedennævnte monomere, der først blev afgasset ved omrøring under reduceret tryk for at undgå dannelse af blærer i det lag, der skulle dannes:

(A) 1000 g af en polyether med en molekylvægt på ca. 450 vundet ved kondensation af 1,2-propylenoxid med 2,2-bis(hydroxymethyl)-1-butanol og med et indhold af frie hydroxygrupper på ca. 10,5-12%.

(B) 1000 g af et biuret af 1,6-hexandiisocyanat med et indhold af frie isocyanatgrupper på ca. 21-24%.

Forud for blanding af de monomere blev der først i den monomere (A) inkorporeret 23 g af en antioxidant, nemlig 2,6-di(t.butyl)-4-methylphenol, og 0,5 g af en katalysator, nemlig dibutyltindilaurat.

Ovennævnte homogene blanding af monomere blev udhældt på en glasbærer belagt med et antiklæbende separationsmiddel. Separationsmidlet kan for eksempel være et modificeret additionsprodukt af ethylenoxid svarende til den almene formel:

$$R_1 - X - (C_2H_4O)_n - R_2$$

hvor:

R_1 er en alkylgruppe med 8-18 C-atomer eller en alkylaryl-gruppe med 6-12 C-atomer i den laterale kæde,

R_2 er en af følgende grupper:

SO_3M

PO_3M_2

$CO-CH(SO_3M)-CH_2COOM$

$CO-C_6H_4-COOM$

hvor M er et alkalimetal,

X er en af følgende grupper: O, NH, CO-O eller CO-NH, og

n er et helt tal beliggende mellem 1 og 100.

De monomere blev polymeriseret under indvirkning af varme til dannelse af et fast termohærdeligt polyurethanlag med en tykkelse på ca. 0,3 mm og med selvhelende egenskaber.

Derefter blev de ovenfor vundne granuler af polyurethan-polyurinstof ekstruderet med et ekstruderingsapparat med to skruer. Ekstruderingen foregik ved en temperatur for massen på ca. 200°C.

Ved hjælp af en dyse med stor åbning blev der dannet en lamel med en tykkelse på ca. 0,3 mm, hvilken lamel, mens den endnu havde en forhøjet temperatur af størrelsesordenen 180°C, anbragtes direkte på den ovenfor fremstillede lamel af termohærdelig polyurethan. Samlingen af de to lameller foregik ved passage mellem valser, idet valsen i kontakt med polyurethan-polyurinstof-lamellen blev afkølet og eventuelt havde en overfladestruktur

med henblik på at bibringe polyurethan-polyurinstoflaget en kornet overflade.

Efter afkøling kunne tolags-lamellen oprulles til lagring, efter at det ene af de to lag var belagt med en beskyttelseslamel af for eksempel polyethylen.

Til fremstilling af ruden blev tolags-lamellen samlet med den monolitiske eller laminerede bærer af glas eller formstofmateriale. Denne samling kan som ovenfor nævnt foregå i to trin, nemlig et første trin bestående i en præliminær samling opnået ved passage af elementerne mellem to kalandervalser, og et andet trin bestående i anbringelse af det laminerede produkt i en autoklav, hvor det i ca. 1 time udsættes for et tryk på ca. 10 bar ved en temperatur på ca. 135°C.

På denne måde blev der fremstillet prøver med et format på 30 cm x 30 cm bestående af en glasplade med en tykkelse på 2,5 mm, et lag polyurethan-polyurinstof med en tykkelse på 0,3 mm og et ridsebestandigt termohærdeligt polyurethanlag med en tykkelse på 0,3 mm. Disse prøver blev undersøgt som nedenfor angivet.

Eksempel 2

Der anvendtes samme fremgangsmåde som beskrevet i Eksempel 1 med den undtagelse, at der ikke indledningsvis blev fremstillet en tolags-lamel. I dette eksempel blev de tre i den laminerede rude indgående elementer, eventuelt efter tilskæring, samlet samtidigt i en enkelt kalanderingsoperation eventuelt efterfulgt af en autoklavbehandling.

Eksempel 3

Der anvendtes samme fremgangsmåde som beskrevet i Eksempel 1 med den undtagelse, at der ikke indledningsvis blev fremstillet en tolags-lamel. Til fremstilling af laminatet anvendtes følgende fremgangsmåde:

Der blev fremstillet et præliminært sammensat produkt af glaslamellen og laget af polyurethan-polyurinstof. Hertil anvendtes for eksempel den i og for sig kendte fremgangsmåde bestående i på samlingstidspunktet,

på den side af polyurethan-polyurinstoflaget, der ligger modsat den overflade, der er i kontakt med bæreren, at anbringe en struktur, for eksempel en glaslamel forsynet med et separationsmiddel, hvilken lamel herefter aftrækkes, hvorefter det vundne tolags-laminat samles med lamellen af termohærdelig polyurethan ved kalandering efterfulgt af en autoklavbehandling.

Eksempel 4

Der blev fremstillet en opløsning af den ifølge Eksempel 1 vundne polyurethan-polyurinstofharpiks ved at bringe harpiksen i opløsning ved hjælp af en blanding af tre opløsningsmidler anvendt i lige mængder, nemlig én del tetrahydrofuran til én del xylen og én del methylethylketon. Til opløsningen indeholdende 10 vægt% harpiks blev der sat 2 vægt% af et spredningsmiddel bestående af en 1 vægt%'s opløsning af en siliconeolie i xylen, derefter 0,2% af et adhæsionsfremmende middel, nemlig glycidoxypropyltrimethoxysilan, og 0,5 vægt% af et triisocyanat, nemlig et biuret af 1,6-hexandiisocyanat med et indhold af frie isocyanatgrupper på ca. 21-24%.

Den vundne opløsning blev hældt på laget af termohærdelig polyurethan vundet ved den i Eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde. Flere successive påhældninger med fordampning af opløsningsmidlerne efter hver påhældning er i almindelighed nødvendig for at få et lag med en tykkelse på ca. 0,3 mm.

Der vandtes et tolags-laminat, der blev samlet med en glasbærer som i Eksempel 1.

Eksempel 5

Der blev fremstillet et polyurethan-polyurinstof på følgende måde:

Af en polyester af adipinsyre, 1,6-hexandiol og neopentylglycol, OH-indeks 65,9, blev 153 g (0,09 mol) dehydratiseret i 30 minutter ved 120°C i vandstrålevakuum. Derefter blev der til det smeltede produkt sat 1,34 g (0,01 mol) dimethylolpropionsyre og, efter passende blanding, 66,6 g (0,3 mol) isophorondiisocyanat (IPDI), og

det hele blev omrørt i 3 timer ved 90°C under nitrogen. Der fandtes et indhold af frie NCO-grupper på 7,84%.

Til den præpolymere blev der derefter sat 600 g methylenchlorid. Chargen blev med henblik på afkøling henstillet med omrøring og under nitrogen ved stuetemperatur, og der blev dråbevis i løbet af 30 minutter tilsat en opløsning af 34 g (0,2 mol) isophorondiamin (IPDA) i 320 dele methylenchlorid og 80 dele methanol.

Der vandtes en transparent og farveløs opløsning. Tørstoffets indhold af grupper -NH-CO-NH- var 9,1%, og ligesom i Eksempel 4 blev den vundne opløsning hældt på laget af termohærdelig polyurethan, og den vundne tolagslamel blev samlet med en glasbærer.

Eksempel 6

Til den i Eksempel 5 vundne opløsning blev der sat 2 vægt% af et spredningsmiddel bestående af en 1 vægt%'s opløsning af en siliconeolie i xylen, derefter 0,2 vægt% glycidoxypropyltrimethoxysilan og 0,5 vægt% af et biuret af 1,6-hexandiisocyanat med et indhold af frie isocyanatgrupper på ca. 21-24%.

Ligesom i eksemplerne 4 og 5 blev den vundne opløsning hældt på laget af termohærdelig polyurethan, og den vundne tolags-lamel blev samlet med en glasbærer.

Eksempel 7

Der blev fremstillet en opløsning af et polyurethanpolyurinstof på følgende måde:

Af en polyester af adipinsyre og ethylenglycol blev 200 g (0,1 mol) dehydratiseret i 30 minutter ved 120°C i vandstrålevakuum. Der blev derefter på én gang tilsat 44,4 g (0,2 mol) IPDI. Blandingen blev omrørt i 30 minutter ved 120°C under nitrogen. Den vundne præpolymere havde et NCO-indeks på 3,28%.

Til den præpolymere blev der derefter sat 600 g toluen. Chargen fik under omrøring og under nitrogen lov at afkøle til stuetemperatur, og der blev dråbevis i løbet af 30 minutter tilsat en opløsning af 17 g (0,1 mol) IPDA i 370 g toluen og 410 g isopropanol.

Tørstoffernes indhold af grupper -NH-CO-NH- var 4,44%.

Til den vundne opløsning blev der sat et spredningsmiddel, en silan og et triisocyanat som beskrevet i Eksempel 6.

Den resulterende opløsning blev hældt på laget af termohærdelig polyurethan, og den vundne tolags-lamel blev samlet med en glasbærer.

Eksempel 8

Der blev fremstillet en opløsning af et polyurethan-polyurinstof på følgende måde:

Af polyesteren fra Eksempel 5 blev 170 g (0,1 mol) dehydratiseret i 30 minutter ved 120°C i vandstrålevakuum. Der blev derefter på én gang tilsat 44,4 g (0,2 mol) IPDI. Blandingen blev omrørt i 30 minutter ved 120°C under nitrogen. Den vundne præpolymere havde et NCO-indeks på 3,98%.

Til den præpolymere blev der derefter sat 600 g toluen. Chargen fik under omrøring og under nitrogen lov at afkøle til stuetemperatur, og der blev dråbevis i løbet af 30 minutter tilsat en opløsning af 17 g (0,1 mol) IPDA i 210 g toluen og 340 g isopropanol.

Tørstoffernes indhold af grupper -NH-CO-NH- var 5,01%.

Til den vundne opløsning blev der sat et spredningsmiddel, en silan og et triisocyanat som beskrevet i Eksempel 6.

Den resulterende opløsning blev hældt på laget af termohærdelig polyurethan, og den vundne tolags-lamel blev samlet med en glasbærer.

De ifølge eksemplerne 1-8 fremstillede laminerede ruder udviste alle den for anvendelse til automobilruder nødvendige optiske kvalitet. Denne optiske kvalitet blev bevaret i de fleste tilfælde, selv under meget hårde betingelser i henseende til fugtighed og temperatur. Den eventuelle tilsætning af henholdsvis isocyanat-biuret

og alkoxysilan forbedrer yderligere de laminerede ruders adfærd ved testen i kogende vand. Den laminerede rude fra Eksempel 5 viste således blærer efter at have været nedsænket i 2 timer i kogende vand, mens den laminerede rude fra Eksempel 6 var helt fri for blærer.

Prøvernes modstand mod fald af kugler varierede lidt med temperaturen. Kurven i Fig. 1 sammenligner variationen af denne modstand med den, der gælder for en klassisk lamineret rude fremstillet af to glaslameller med en tykkelse på 3 mm og et mellemliggende lag af polyvinylbutyral med en tykkelse på 0,76 mm.

Temperaturen er angivet som abscisse, mens faldhøjden for kuglen i meter er anført som ordinat. Kurverne viser de værdier fra hvilke de laminerede ruder blev gennemtrængt. De fuldt optrukne kurver repræsenterer chokmodstanden hos ruder ifølge opfindelsen, idet kurven I angår en rude med et polyurethan-polyurinstoflag med en tykkelse på 0,3 mm, og kurven II angår en rude med et polyurethan-polyurinstoflag med en tykkelse på 0,6 mm. Stregkurven repræsenterer chokmodstanden hos den klassiske laminerede rude.

Det bemærkes, at chokmodstandene ved en temperatur på ca. 20°C er praktisk taget ækvivalente for ruderne med et mellemlag af samme tykkelse.

Mens chokmodstanden hos den klassiske rude falder brat ved lav og ved høj temperatur, bevarer den under de samme betingelser meget korrekte værdier i tilfælde af laminater ifølge opfindelsen, hvilket blandt andet gør det muligt at anvende tyndere mellemlag end til de klassiske laminater.

Målinger af adhæsionen mellem mellemlaget og på den ene side bæreren af glas eller af stift formstofmateriale, såsom polycarbonat, polymethylmethacrylat, og på den anden side det ridsebestandige lag af termohærdelig polyurethan viser, at disse adhæsioner er gode, og at de bevares også under meget variable betingelser for temperatur og fugtighed.

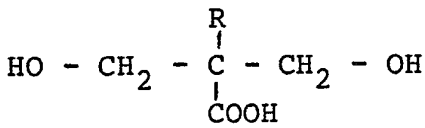
P A T E N T K R A V

1. Lamineret rude omfattende en monolitisk eller lamineret bærer af glas eller formstofmateriale, et transparent mellemlag af god optisk kvalitet af termoplastisk materiale med energiabsorberende egenskaber og et ridsebestandigt og selvhelende belægningslag af formstofmateriale, navnlig af termohærdelig polyurethan, k e n d e t e g n e t ved, at mellemlaget er baseret på et polyurethan-polyurinstof med en i det væsentlige lineær molekylstruktur og med et indhold af urinstofgrupper af størrelsesordenen 1-20 vægt%, hvilket polyurethan-polyurinstof er dannet ud fra en polyolkomponent, en isocyanatkomponent, idet forholdet mellem isocyanatgrupper NCO og hydroxygrupper OH er større end 1, og mindst én diamin, der kan reagere med de overskydne isocyanatgrupper, der ikke har reageret med hydroxygrupperne, hvorhos polyurethan-polyurinstoffets molekylvægt er større end 10.000 og fortrinsvis beliggende mellem 20.000 og 200.000.

2. Lamineret rude ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polyurethan-polyurinstoffet er reaktionsproduktet mellem en præpolymer, vundet ud fra en polyolkomponent og en i overskud anvendt isocyanat-komponent, og mindst én diamin.

3. Lamineret rude ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at laget af polyurethan-polyurinstof indeholder mindst ét adhæsionsfremmende middel valgt blandt trialkoxysilaner og forbindelser med laterale carboxygrupper.

4. Lamineret rude ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at det adhæsionsfremmende middel er valgt blandt dihydroxycarboxylsyrer med formlen:



hvor R er et hydrogenatom eller en alkylgruppe med 1-4 C-atomer.

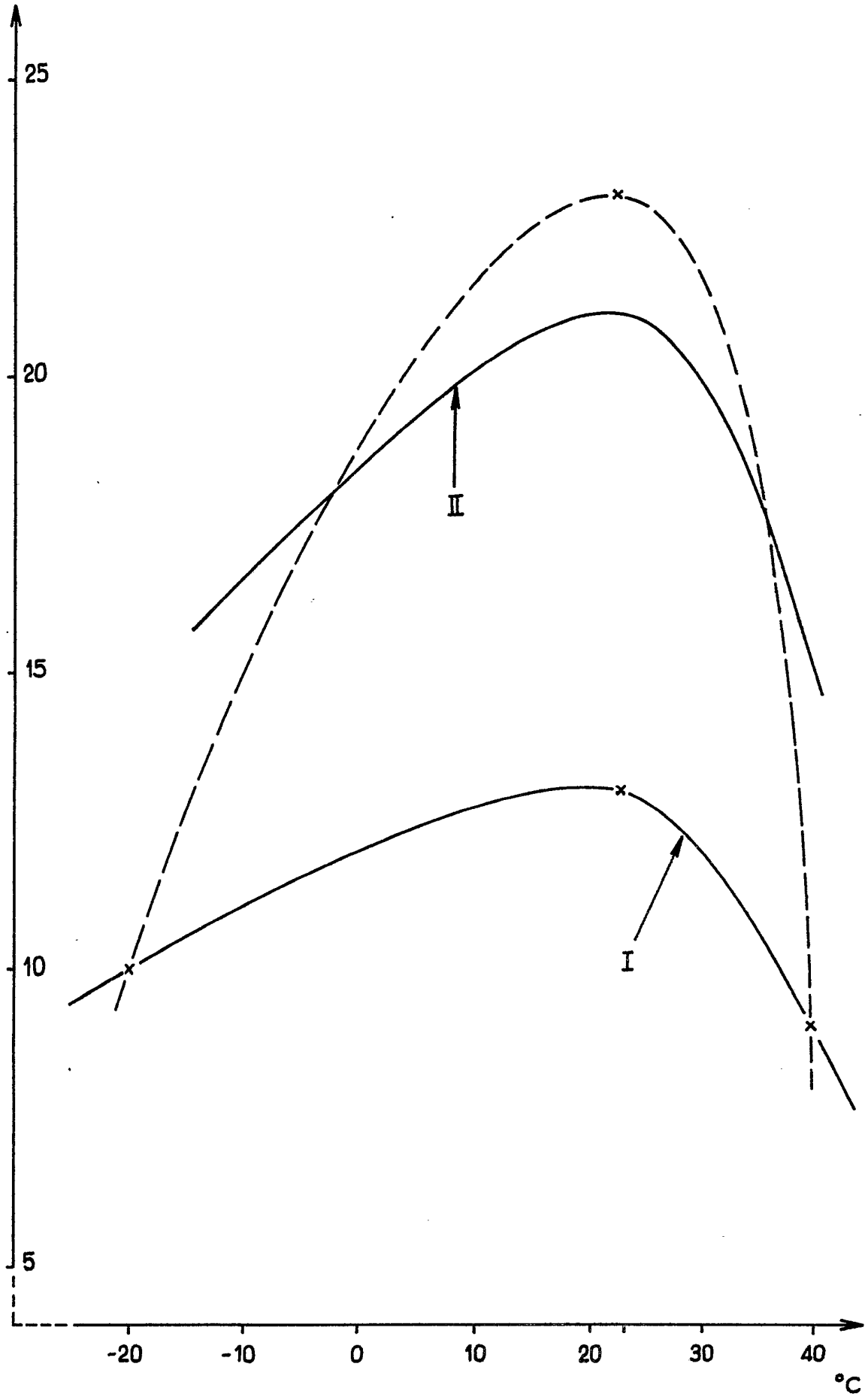
5. Lamineret rude ifølge et hvilket som helst af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at komponenterne i polyurethan-polyurinstoffet omfatter forbindelser med funktionalitet højere end 2, såsom trioler, triisocyanater eller isocyanat-biureter, hvilke forbindelser fremkalder en partiel tværbinding af polyurethan-polyurinstoffet, der bevarer sin termoplastiske karakter.

6. Lamineret rude ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at laget af polyurethan-polyurinstof indeholder mindst ét triisocyanat, såsom et isocyanat-biuret.

7. Lamineret rude ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at laget af polyurethan-polyurinstof indeholder mindst ét spredningsmiddel.

8. Lamineret rude ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at bæreren er en glaslamel, polyurethan-polyurinstof-laget har en tykkelse på ca. 0,2-1 mm, fortrinsvis på ca. 0,3 mm, og det selvhelende belægningslag har en tykkelse på ca. 0,2-0,8 mm, fortrinsvis på ca. 0,3 mm.

9. Lamel af formstofmaterialer til anvendelse ved fremstilling af lamin erede ruder, bestående af et transparent lag af god optisk kvalitet af termoplastisk materiale med energiabsorberende egenskaber, og et ridsebestandigt og selvhelende formstoflag, navnlig af termohærdelig polyurethan, k e n d e t e g n e t ved, at laget af termoplastisk materiale med energiabsorberende egenskaber er baseret på polyurethan-polyurinstoffet ifølge krav 1.


25
20
15
10
5
II
I
-20
-10
0
10
20
30
40
°C