

(19) DANMARK



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 166285 B

(21) Patentansøgning nr.: 5613/85

(51) Int.Cl.5

C 08 G 18/78

(22) Indleveringsdag: 04 dec 1985

C 03 C 17/32

(41) Alm. tilgængelig: 07 jun 1986

(44) Fremlagt: 29 mar 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 dec 1984 FR 8418603

(71) Ansøger: \*SAINT-GOBAIN VITRAGE; "Les Miroirs"; 18 Avenue d'Alsace; F-92400 Courbevoie, FR

(72) Opfinder: Ingrid M. \*Musil; DE, Gerhard \*Holzer; DE, Helmer \*Raedisch; DE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(64) Anvendelse af et overtræk af selvhelende polyurethan til ruder, samt rude med et sådant overtræk og plastfolie med et sådant overtræk

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

5613-85

Overtræk af polyurethan med selvhelende egenskaber til ruder af glas og/eller plastmateriale, især disse som udsættes for vejrliget.

Overtrækket dannes ud fra en reaktionsblanding af en trifunktionel isocyanatforbindelse f.eks. dens biureter eller isocyanurater af 1,6-hexamethylendiisocyanat med et indhold af NCO-radikaler på omkring 15 til 25 vægt% og en polyolforbindelse valgt blandt de polyfunktionelle polyesterpolyoler, med et indhold af OH-radikaler på omkring 3 til 12 vægt%.

DK 166285 B

Opfindelsen angår et overtræk af transparent polyurethan med selvhelende egenskaber til ruder af glas og/eller plastmateriale, hvor overtrækket fremstilles udfra en reaktionsblanding, som indeholder en polyfunktionel og i særdeleshed trifunktionel isocyanatforbindelse og en polyfunktionel polyolforbindelse, eventuelt en katalysator og andre hjælpestoffer.

Overtræk af polyurethan med selvhelende egenskaber benyttes især som antisplintringslag i ruder af silikatglas, f.eks. frontruder til biler. Denne anvendelse beskrives f.eks. i de franske patentskrifter 2 187 719 og 2 251 608. Disse lag, som er anbragt på den side af ruden, der vender mod føreren, hindrer den direkte kontakt med de skarpe glassplinter i tilfælde af et brud på ruden. I denne konfiguration er overtrækene beskyttet af glaspladen eller -pladerne mod atmosfærens direkte påvirkning.

Lag af den angivne type er ligeledes benyttet som overtræk til transparente plastmaterialer. De tyske patentskrifter 2 058 504, 2 634 816 og 3 201 849 beskriver en sådan anvendelse. I dette tilfælde tjener polyurethanlaget til at forbedre ridsestyrken hos plastmaterialet. Polyurethanlag af den ovenfor nævnte art har selvhelende egenskaber, det vil sige, at det er lag, hvis overfladedeformationer forsvinder spontant efter et kort tidsrum, der generelt afhænger af temperaturen.

Sådanne selvhelende overtræk af polyurethan kan også finde anvendelse som overtræk på rudeoverflader af glas og/eller plastmateriale, som udsættes for atmosfærens påvirkning, enten for at forbedre ridsestyrken hos plastmaterialerne, eller for at forbedre slidstyrken på glasset. Det er kendt, at disse bløde overtræk også er overordentligt velegnede til mærkbart at forbedre slidstyrken på glasset, f.eks. når der strømmer sand over ruden.

Overtræk af polyurethan er kendt for deres betydelige egenskaber ikke alene hvad angår ridsestyrken og andre nyttige egenskaber, men også hvad angår bibeholdelsen af disse egenskaber, så længe lagene

5 ikke samtidig udsættes for den kombinerede indflydelse af lys, varme og fugt, det vil sige så længe de ikke direkte udsættes for atmosfærens påvirkning, såsom direkte solbelysning og samtidig fugt og regn. Udsættes overtrækkene for naturligt vejrlig har det vist sig,

10 tilsyneladende som en konsekvens af lyspåvirkninger og simultan hydrolytisk angreb fra vandet, at overfladen på overtrækkene angribes i det lange løb. Efter en vis tid er denne degradering af overfladen synlig med det blotte øje, og den fortsætter uden ophold. Som følge

15 deraf er overtrækkene af kendt sammensætning i længden ikke egnede til brug på en ydre rudeoverflade, det vil sige til direkte påvirkning fra atmosfæren.

Fra FR-A-2 216 333 kender man et tokomponentsystem, der er velegnet til dannelselse af polyurethan, som

20 kan bruges som bindemiddel i malingsmaterialer.

Opfindelsen giver anvisning på anvendelsen af et selvhelende, transparent overtræk af polyurethan af den type, der er beskrevet ovenfor, som foruden påkrævede bedre fysiske og mekaniske egenskaber, især ridse- og

25 slidstyrken, udviser en forøget bestandighed overfor vejrliget, i særdeleshed overfor den simultane påvirkning fra lyset og fugt.

Ifølge opfindelsen anvendes overtrækket dannet udefra en reaktionsblanding, der indeholder en isocyanatforbindelse valgt blandt biureter eller trifunktionelle isocyanurater af 1,6-hexamethylendiisocyanat med et indhold af NCO-grupper på 15-25 vægt%, idet reaktionsblandingsens polyolforbindelse er valgt blandt polyfunktionelle polyesterpolyoler med et indhold af OH-

30 grupper på 3-12 vægt%, hvorhos reaktionsblandingen har et ækvivalent NCO/OH-forhold på mellem 0,9 og 1,1.

35

Takket være brug af en isocyanatforbindelse og en polyolforbindelse med en veldefineret kemisk sammensætning opnås overtræk af polyurethan med en ligeledes defineret kemisk struktur, som foruden de nødvendige  
5 fysisk-mekaniske egenskaber vedrørende ridsestyrken og fremstillings- og brugsegenskaber udviser en ønsket bestandighed overfor vejrliget. Det er derfor også hensigtsmæssigt at benytte det på de ydre overflader, som udsættes direkte for vejrliget.

10 Til isocyanatforbindelsen benyttes f.eks. en i det væsentlige trifunktionel polyisocyanurat ud fra 1,6-hexamethyldiisocyanat med et indhold af NCO-ragrunder på omkring 20 til 23 vægt%. Som variant kan der benyttes en i det væsentlige trifunktionel biuret, ud  
15 fra 1,6-hexamethyldiisocyanat med et indhold af NCO-grupper på omkring 21 til 25 vægt%.

Til polyolforbindelsen benyttes, i en fordelagtig udførelsesform for opfindelsen, en svagt forgrenet polyesterpolyol på basis af trimethylolpropan, 1,6-  
20 hexandiol, adipinsyre, orthophtalsyre og isophtalsyre med et indhold af OH-grupper på ca. 3 til 5 vægt%.

Ved en anden fordelagtig udførelsesform benyttes som polyolforbindelse en trifunktionel lactonpolyesterpolyol på basis af trimethylolpropan eller glycerol og caprolacton med et indhold af OH-grupper på  
25 omkring 8 til 12 vægt%.

Valget af en polyesterpolyol er helt overraskende, for det er velkendt blandt fagfolk, at polyesterpolyols resistens overfor hydrolyse normalt er ringe.  
30 Opfindelsen går således imod den almindelige opfattelse.

I modsætning til de reaktionsblandinger, som danner de kendte overtræk af polyurethan, i hvilke et NCO/OH-forhold på 0,8 har vist sig særlig fordelagtigt, benyttes, ifølge opfindelsen, en reaktionsblanding, der  
35 udviser et NCO/OH ækvivalensforhold fra 0,9 til 1,1 og så nær 1 som muligt, det vil sige et støchiometrisk

forhold. De mest fordelagtige egenskaber opnås i så fald i forbindelse med ældningsprøven.

Reaktionsblandingen, der benyttes til fremstilling af overtræk, som anvendes ifølge opfindelsen, kan indeholde additiver såsom udspretningsmidler, organiske opløsningsmidler, lysbeskyttelsesmidler og antiultraviolette midler. Disse additiver tilsættes almindeligvis sammen med polyolforbindelsen. Som udspretningsmiddel kan anføres olier og harpikser af silicone (oxyalkylenpolysiloxaner), fluoroalkyler. Som lysbeskyttelsesmiddel kan anføres sterisk hindrede aminer i mængder fra 0,5 til 2 vægt% i forhold til vægten af polyol. Som antiultraviolet middel kan anføres substituerede benzotriazoler i mængder fra 0,5 til 5 vægt% i forhold til vægten af polyol.

Overtrækket anvendt ifølge opfindelsen kan formes ved påstøbning af reaktionsblandingen som beskrevet fx i EP patentskrifterne 0 132 198 og 0 133 090.

Overtrækket kan endvidere formes ved forstøvning af reaktionsblandingen eller også ved reaktiv indføring i en støbeform. Laget kan eventuelt formes in-situ på den rude, som skal overtrækkes. Det kan eventuelt formes på en bærer, fra hvilken det dernæst fjernes efter eventuelt at være blevet forbundet med et eller flere andre lag af plastmateriale. Den fremkomne folie samles dernæst på underlaget, for at danne den ønskede rude.

Ved overtræk forstås både dette overtræk på et underlag og en separat folie med et eller flere overtrækslag.

Opfindelsen angår også en rude med et overtræk af den ovenfor angivne art, samt også en plastfolie med et sådant overtræk.

Diverse eksempler til fremstilling af overtræk, der anvendes i overensstemmelse med opfindelsen er beskrevet nedenfor.

#### Eksempel 1

Der esterificeres 460 vægtdele 1,6-hexandiol og 70 vægtdele trimethylolpropan med 167 vægtdele adipin-

syre, 56 vægtdele orthophtalsyre og 247 vægtdele isoph-  
talsyre indtil der opnås et indhold af frie OH-grupper  
på omkring 4,3 vægt% og et syretal (DIN 53.402) omkring  
1. Den herved opnåede svagt forgrenede polyesterpolyol  
5 udgør polyolforbindelsen i reaktionsblandingen. Til poly-  
esterpolyol tilsættes 0,1 vægt% fluoroalkylester som ud-  
spredningsmiddel og 1 vægt% bis(1,2,2,6,6-pentamethyl -  
4-piperidyl) sebacatat som lysbeskyttelsesmiddel.

Til fremstilling af reaktionsblandingen opvarmes  
10 100 g i det væsentlige trifunktionel polyisocyanat, det  
vil sige en biuret af 1,6-hexamethylendiisocyanat med  
et indhold af frie NCO-grupper på 23 vægt%, med 216 g  
polyesterpolyol som beskrevet ovenfor til en temperatur  
på 80°C og der omrøres ved denne temperatur igennem  
15 10 minutter. Ækvivalensforholdet NCO/OH i reaktionsblan-  
dingen er omkring 1.

Efter blanding af de to komponenter udsprede  
reaktionsblandingen med en skraber til en lagtykkelse  
af 0,5 mm på plane plader, som forud er opvarmet til  
20 70°C. Til hærkning af laget holdes de overtrukne glas-  
plader ved en temperatur på 90°C gennem et tidsrum på  
30 minutter, f.eks. i en termostatreguleret luftcirku-  
lationsovn.

Efter hærkning af de således fremstillede over-  
25 træk og en konditionering ved 20°C ved en relativ fug-  
tighed på 50% fjernes polyurethanlagene fra glasunder-  
lagene, med det formål at bestemme deres mekaniske  
egenskaber og måle trækstyrke og brudforlængelse af  
folierne efter normen DIN 53455, ligesom E-modulet ef-  
30 ter normen DIN 53457. Desuden bestemmes styrken mod  
forplantning af overrivning ifølge Graves i overens-  
stemmelse med normen DIN 53515. Yderligere bestemmes  
slidstyrken efter normen ECE R-43 og ridsestyrken ifølge  
Erichsen på lagene af polyurethan, som sidder fast på  
35 glaspladerne. Da bestemmelsen af ridsestyrken ifølge  
Erichsen fandt sted, blev der benyttet en eksperimental

opstilling som beskrevet i normen DIN 53799 med undtagelse af, at den benyttede koniske ridsediamant udviste en keglevinkel på 50 grader og en krumningsradius på 15  $\mu\text{m}$  på toppen af keglen. Til vurdering af ridsestyrken angives den højeste vægtpåvirkning af ridsediamanten, hvorved der ikke konstateres nogen vedvarende synlig skade på overfladen.

Vurderingen af polyurethanlagenes overfladetilstand foretages visuelt.

Resultaterne af de mekaniske målinger er samlet i tabel 1 nedenunder. Tabellen viser yderligere for de forskellige mekaniske egenskaber, de intervaller i hvilke de målte værdier bør ligge for, at laget af polyurethan kan tilfredsstille kriterierne for brugsegenskaber og i særdeleshed for de selvhelende egenskaber.

#### Sammenligningseksempel

Der arbejdes på samme måde som i eksempel 1, men som polyolforbindelse anvendes 81,3 g polyetherpolyol med en molekylvægt på omkring 450, fremstillet ved kondensation af 1,2-propylenoxid med 2,2-bis(hydroxymethyl)-1-butanol med et indhold af frie OH-grupper på omkring 11,5, og tilsætning, som katalysator, af 0,05 vægt% polyol i forhold til vægten af polyol af dibutyltindilaurat, og 0,1 vægt% 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl som lysbeskyttelsesmiddel.

Tabel 1

|    |                                  |                                          |                                    |                                                           |                                  |                                        |                          |
|----|----------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|
| 5  |                                  | Træk-<br>styrke<br><br>N/mm <sup>2</sup> | Brud<br>for-<br>læn-<br>gelse<br>% | Styrke mod<br>forplant-<br>ning af<br>overrivning<br>N/mm | E-<br>modul<br>N/mm <sup>2</sup> | Slørhed<br>ved<br>slibe-<br>prøve<br>% | Ridse<br>styrke<br><br>P |
| 10 | Foreskrevne<br>grænseværdier     | 5-40                                     | 60                                 | 5-20                                                      | 2-20                             | 4                                      | 10                       |
|    | Eksempel 1                       | 9,87                                     | 131,1                              | 11,8                                                      | 6,46                             | 2,71                                   | 24                       |
| 15 | Sammenlig-<br>ningsek-<br>sempel | 10,4                                     | 115                                | 6,5                                                       | 13,0                             | 3,5                                    | 12                       |

Tabel 1 viser, at alle de mekaniske egenskaber af laget ifølge eksemplet ligger indenfor de beskrevne grænser.

For at undersøge atmosfærens indflydelse på overfladetilstanden udsættes et vis antal prøveemner frit for vejrliget, i dette tilfælde gennem flere måneder. Efter udløbet af dette tidsrum, var det ikke muligt at konstatere nogen forandring på overfladen af polyurethanlaget. Målingerne af lysgennemskinneligheden viste et ekstremt svagt tab på mindre end 1 %.

For referenceprøven ifølge sammenligningseksemplet er dette tab af lysgennemskinneligheden på mere end 50% til trods for brug af lysbeskyttelsesmidler.

Eksempel 2

Til fremstilling af reaktionsblandingen, blandes kraftigt gennem 10 minutter ved 40°C, 100 g i det væsentlige trifunktionel polyisocyanat indeholdende isocyanuratradi-  
kaler på basis af 1,6-hexamethylendiisocya-



nat med et indhold af frie NCO-grupper på 21,5 vægt%, med 94,2 g trifunktionel polycaprolacton med et indhold af frie OH-grupper på 9,3 vægt%. Forholdet NCO/OH er således 1. Der tilsættes først som additiver polycaprolacton i en mængde på 0,015 vægt% i forhold til vægten af polycaprolacton af dibutyltindilaurat, som katalysator, 0,1 vægt% fluoroalkylester som udspre-  
ningsmiddel og 1 vægt% bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl) som lysbeskyttelsesmiddel. Efter blanding af de to komponenter udbredes reaktionsblandingen med en skraber til en lagtykkelse på 0,5 mm på de plane glasplader, som forud er opvarmet til 70°C. Hærdningen af laget udføres ved 90°C i en termostateret luftcirkulationsovn gennem et tidsrum på 30 minutter.

For at undersøge ældningsindflydelsen under forskellige omgivelserforhold, holdes glaseruderne, som er overtrukket med polyurethanlag, i forskellige omgivelser, hvorefter de mekaniske egenskaber og optiske egenskaber bestemmes. Tabel 2 nedenunder samler måleresultaterne for de mekaniske egenskaber, idet de forskellige emner er blevet underkastet følgende behandlinger:

- Emne A: Måling på polyurethanlaget umiddelbart efter hærdning.
- Emne B: 21 dages opbevarelse i laboratoriet under normale omgivelserforhold.
- Emne C: 2 timers opbevarelse ved 60°C i en luftcirkulationsovn.
- Emne D: 7 dages opbevarelse ved 50°C med en relativ luftfugtighed på 100%.

Tabel 2

| 5  |                              | Træk-<br>styrke   | Brud<br>for-<br>læn-<br>gelse | Styrke mod<br>forplant-<br>ning af<br>overrivning | E-<br>modul       | Slørhed<br>ved<br>slibe-<br>prøve | Ridse<br>styrke |
|----|------------------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------|
|    |                              | N/mm <sup>2</sup> | %                             | N/mm                                              | N/mm <sup>2</sup> | %                                 | P               |
| 10 | Foreskrevne<br>grænseværdier | 5-40              | 60                            | 5-20                                              | 2-20              | 4                                 | 10              |
| 15 | Emne A                       | 24,0              | 119,9                         | 9,5                                               | 8,8               | 2,3                               | 34              |
|    | Emne B                       | 22,4              | 100,8                         | 11,7                                              | 11,8              | 2,1                               | 46              |
|    | Emne C                       | 24,0              | 121,5                         | 13,1                                              | 9,7               | 2,5                               | 41              |
|    | Emne D                       | 29,5              | 114                           | 13,8                                              | 13,1              | 2,15                              | 35              |

Måleresultaterne viser atter, at selv efter meget forskellige accelererede ældningsprøver, ligger de fysisk-mekaniske egenskaber indenfor de foreskrevne grænser, det vil sige, at det ikke var muligt at konstatere nogen signifikant ændring af egenskaberne. Til en anden serie af prøveemner udsættes disse for atmosfæriske omgivelser igennem flere måneder, idet glasruderne, som er forsynet med overtræk, direkte udsættes for den omgivende atmosfære. Efter dette foretages der en visuel vurdering af overtrækkene og desuden udføres lysgennemskinnelighedsmålinger ifølge normen DIN 67530. Den visuelle vurdering viser, at der ikke forekommer nogen synlig ændring på overfladen eller i dybden af overtrækket. Lysgennemskinnelighedsmålingerne viser en ekstrem svag forringelse af overfladelysgennemskinneligheden, omkring 0,5% i sammenligning med de værdier der måles på de samme prøveemner, før de blev udsat for vejrliget.

Overtrækket kan benyttes til alle de anvendelser, som tidligere er beskrevet. Det kan også benyttes i kombination med et lag af polyurethan, som udviser energiabsorberende egenskaber for at danne en folie af  
5 to lag som beskrevet f.eks. i EP patentskrifterne 0 132 198 og 0 133 090; denne folie med to lag kan med fordel benyttes i sikkerheds-laminatruder.

## P A T E N T K R A V

10

1. Anvendelse af et overtræk af transparent polyurethan med selvhelende egenskaber til ruder eller transparente emner af glas og/eller plastmateriale, dannet ud fra en reaktionsblanding, som indeholder en  
15 polyfunktionel isocyanatforbindelse og en polyfunktionel polyolforbindelse, eventuelt en katalysator og andre hjælpestoffer, k e n d e t e g n e t ved, at reaktionsblandingens isocyanatforbindelse er valgt blandt biureter eller trifunktionelle isocyanurater af 1,6-hexamethylendiisocyanat med et indhold af NCO-grupper på 15 til 25 vægt%, at reaktionsblandingens polyolforbindelse er valgt blandt polyfunktionelle polyesterpolyoler med et indhold af OH-grupper på 3 til 12  
20 vægt%, og at reaktionsblandingen har et ækvivalent NCO/OH-forhold på mellem 0,9 og 1,1, fortrinsvis på 1.

2. Anvendelse af et overtræk af polyurethan ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som polyolforbindelse benytter en svagt forgrenet polyesterpolyol på basis af trimethylolpropan, 1,6-hexandiol, adipinsyre, orthophtalsyre og isophtalsyre, med et indhold af OH-grupper på 3 til 5 vægt%.

3. Anvendelse af et overtræk af polyurethan ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som polyolforbindelse benytter en trifunktionel polycaprolacton med et indhold af OH-grupper på 8 til 12  
35 vægt%.

4. Anvendelse af et overtræk af polyurethan  
ifølge et af kravene 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved,  
at reaktionsblandingen indeholder mindst én af de føl-  
gende additiver: et dibutyltindilaurat som katalysator  
5 for reaktionen, en eller flere kemiske forbindelser så  
som silikoneolier, silikoneharpikser, eller fluoroalkyl-  
estere i en mængde på 0,05 til 0,15 vægt% som udspre-  
dingsmidler, 0,5 til 2 vægt% af bis(1,2,2,6,6-pentame-  
thyl-4-piperidyl)sebacatat som lysbeskyttelsesmiddel og  
10 eventuelt ultravioletabsorberende midler, så som substi-  
tuerede benzotriazoler i en mængde på fra 0,5 til 5 vægt%.

5. Rude med et overtræk ifølge et af kravene 1  
til 4.

6. Plastfolie med et overtræk af polyurethan  
15 ifølge et af kravene 1 til 4.

7. Folie ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t  
ved, at laget af polyurethan er kombineret med et poly-  
urethanlag med energiabsorberende egenskaber.