



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

241797

(11) B₁

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 08 84
(21) PV 6006-84

(51) Int. Cl.⁴

C 08 J 5/18,
B 29 D 7/01

(40) Zveřejněno 22 08 85
(45) Vydáno 10.08.87

(75)
Autor vynálezu

JELÍNEK OTTO ing.;
SLÁDEČEK ANTONÍN, GOTTWALDOV

(54)

Fólie se vzhledem kovového povrchu a způsob její výroby

Řešení se týká fólie se vzhledem kovového povrchu různých odstínů, určené zejména pro výrobu bezpečnostních skel. Tato fólie se vyrábí ze směsi obsahující polyvinylbutyral s obsahem hydroxylových skupin 15 - 30 % hmot., dále na 100 % hmot. směsi 15 - 45 % změkčovadla, 0,1 - 30 % hmot. prášku obsahujícího kovový prvek, případně 0,01 - 20 % hmot. perleťových pigmentů, případně další pigmenty, absorbery UV, antioxidanty a regulátory adheze. Prášek obsahující kovový prvek může být prášek kovu, nebo prášek slitiny kovu o velikosti částic 0,01 - 200 μ m. Směs pro výrobu fólie se připraví smícháním předsměsí obsahujících jednotlivé komponenty směsi a práškový polyvinylbutyral v poměru 3 : 1 až 1 : 10 se zbývající částí polyvinylbutyralu a se změkčovadlem. Po chlazení se směs vytlačuje na vytlačovacím stroji při teplotě 100-240 °C bez použití sít nebo přes síta s oky 1,5 - 20 krát většími, než je největší velikost přidávaných látek.

Vynález se týká fólie se vzhledem kovového povrchu různých odstínů a způsobu její výroby.

Měkčené polyvinylbutyralové fólie se běžně vyrábějí pro použití ve vrstvených bezpečnostních sklech v čirém nebo barevném provedení. Tyto fólie jsou však většinou průhledné nebo průsvitné a tvoří s vrstvami tabulového skla laminát působící jako jednovrstvý materiál čirý, barevný nebo přecházející z čirého do barevného provedení. Při použití vrstvených skel v architektuře má zůstat bezpečnostní charakter těchto laminátů zachován; průhlednost nebo průsvitnost, požadovaná v jiných oblastech použití bezpečnostních skel, však omezuje jejich estetickou působivost jako architektonických prvků.

Nedostatky barevné působivosti těchto fólií ve vrstvených sklech použitých v architektuře odstraňuje fólie se vzhledem kovového povrchu podle vynálezu. Tato polyvinylbutyralová fólie je v ploše neprůhledná nebo průsvitná a vyznačuje se charakteristickým kovovým vzhledem povrchu. Fólie obsahuje drobné částice odrážející dopadající světlo pod různými úhly, což velmi zvyšuje estetickou působivost laminátů vyrobených s použitím této fólie.

Fólie se vzhledem kovového povrchu různých odstínů podle vynálezu, určená zejména pro výrobu vrstvených bezpečnostních skel, je vyrobena ze směsi obsahující polyvinylbutyral s obsahem hydroxylových skupin 15-30 % hmotnostních, stanovených jako polyvinylalkohol, dále na 100 % hmotnostních směsi 14-45 % hmot. změkčovadla, 0,1-30 % hmot. prášku obsahujícího kovový prvek, případně 0,01-20 % hmot. perleťových pigmentů a další pigmenty, absorbery UV záření, antioxidanty a regulátory adheze.

Pro dosažení zbarvení odpovídajícího vzhledu určitého kovu nebo slitiny je možno použít přímo prášek kovu, např. Al, Cu, Sn, Fe, Zn, Au, Ag, nebo prášek slitiny kovů, např. mosazný prášek obsahující Cu a Zn nebo bronzový prášek obsahující Cu a Sn, případně jiné slitiny. Použité prášky mohou mít různou velikost částic v rozmezí 0,01 - 200 μm . Pro dosažení požadovaného odstínu je vhodné použít jemných prášků o velikosti částic 0,01-1,0 μm , pro zvýšení efektu odrazu světla pod různými úhly je vhodné použít hrubších prášků o velikosti částic 1-200 μm . Výhodné je používat hliníkových prášků a odstín upravovat dalšími barevnými přísadami, z nichž lze využít prášků chemických sloučenin obsahujících vázaný kovový prvek, např. CdS (žlutí), Cr_2O_3 (zeleně), ZnO (běloba), Fe_2O_3 (červeně, hněd).

Ke zvýraznění vzhledu je možné použít také 0,01-20 % hmot. perleťových pigmentů přírodních i speciálně vyrobených. Patří sem sloučeniny obsahující kovový prvek vázaný ve formě solí, kyslíčků, případně dalších sloučenin. Výhodné je použít na příklad TiO_2 s anatasovou nebo rutilovou strukturou nebo Fe_2O_3 s hematitovou strukturou, které mohou být vázány na slídový nosič.

Tepelné a světelné stabilizátory je možné aplikovat podle potřeby v rozsahu 0,05-5 % hmotnostních podle předpokládané expozice hotových výrobků.

Vzhledem k použití různých kovových i nekovových přísad dochází v některých případech k odchylkám od optimální adheze sklo-fólie. U aplikací nevyžadujících bezpečnostní vlastnosti není tento fakt důležitý, pokud adheze sklo-fólie dosahuje hodnot zajišťujících zabránění delaminaci. Za tuto hodnotu je možno považovat 2° , u nás i v zahraničí běžně používané zkušební metody vyvinuté firmou Monsanto Pummeltest. Při požadavku bezpečnostního charakteru vrstvených skel (po rozbití vrstveného skla zůstávají větší ostré střepiny skla držet právě vlivem adheze na povrchu fólie) má hodnota adheze dosáhnout 3-6 $^\circ$ Pummeltestu. V tomto případě se používají běžné regulátory adheze (např. kyselina křemičitá). Tloušťku

fólie je možné zvolit podle požadovaných vlastností v rozsahu 0,1-3,0 mm, s výhodou 0,5-1,0 mm.

Jedním z běžně používaných způsobů výroby měkčených fólií z polyvinylbutyralu je vytlačování na jednošnekových nebo vícešnekových strojích. Směs se připravuje ve dvou stupních, v horké a studené míchačce. Po nasypání odváženého množství polymeru a ostatních přísad do horké míchačky a zamíchání na určitou teplotu se přidá změkčovaadlo a směs se dále míchá. Po ochlazení ve studené míchačce přichází směs do vytlačovacího stroje. Ve vytlačovacím stroji prochází přes filtr s jemnými sítí a plochou širokoštěrbinovou vytlačovací hlavou, v níž se vytváří fólie. Tento způsob výroby polyvinylbutyralové fólie má několik nevýhod. Při míchání všech komponent směsi v míchačce současně dochází ke vzniku tvrdých zrn v tavenině. Ve vytlačovacím stroji mohou zrna v důsledku tlaku taveniny protrhnout síta pro zachycování nečistot a ve fólii se mohou objevit jako nerozlišovatelné částice. Dále způsobují místní zablokování štěrbin vytlačovací hlavy, zabráňují vytékání taveniny a jsou příčinou podélného rozřezávání fólie nebo výrazných tloušťkových poruch. Vlivem omezené průchodnosti sítí dochází ke značnému snížení výkonu výrobní linky.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob výroby měkčených polyvinylbutyralových fólií se vzhledem kovového povrchu podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v přípravě směsí pro výrobu těchto fólií v několika stupních a ve vytlačování směsi za upravených technologických podmínek.

Směs pro vytlačování se připraví mícháním předsměsi nebo několika předsměsí se zbytkem polyvinylbutyralového prášku a se změkčovadlem. Předsměsi se připraví smícháním polyvinylbutyralového prášku a jedné, v některých případech i dvou nebo více komponent směsi. Poměr přidávané komponenty a polyvinylbutyralového prášku je 3:1 až 1:10.

Při míchání předsměsí se zbylou částí polymerního prášku a změkčovadlem se postupuje tak, že se odvážený polyvinylbutyralový prášek míchá s výhodou při otáčkách 300-800 min⁻¹, a postupně

se přidávají předsměsi, nejlepe od největších do nejmenšího množství. Po přidání všech předsměsí se směs míchá s výhodou při ot. $600-2\,000\text{ min}^{-1}$ a při dosažení teploty $30-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ se přidá změkčovaadlo. Dále se směs míchá na konečnou teplotu $35-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ a před vytlačováním se pak ochladí na teplotu $30-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Směs se vytlačuje na jednošnekovém nebo vícešnekovém vytlačovacím stroji při teplotách $100-240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzhledem ke zvýšené sypné hmotnosti je třeba snížit otáčky šneku na $95-30\%$ hodnoty otáček při výrobě běžné neplněné polyvinylbutyralové fólie, to znamená na př. z 25 na 20 min^{-1} .

Snížení otáček šneku by mohlo způsobit snížení výkonu vytlačování, zejména při nastavení šterbiny vytlačovací hlavy na hodnotu menší než je požadovaná tloušťka fólie. Výkonu srovnatelného s běžnou výrobou neplněné polyvinylbutyralové fólie se dosáhne snížením odporu vytlačované taveniny nastavením šterbiny vytlačovací hlavy na hodnotu stejnou nebo větší, než je požadovaná tloušťka fólie, s výhodou na $1-1,5$ násobek požadované tloušťky fólie.

Dalšího zvýšení výkonu výrobní linky se dosáhne vytlačováním bez sít. Je-li nutné použít síta, je třeba volit velikost ok větší než je největší velikost částic kovového prášku nebo jiných pevných látek obsažených ve směsi. Velikost ok sít musí být $1,5-20$ krát větší než velikost těchto částic, aby částice jednotlivých komponent směsi sítím prošly, ale případné nečistoty větších rozměrů byly zachyceny.

Bližší podstatu vynálezu mají objasnit následující příklady.

Příklad 1

Pro výrobu polyvinylbutyralové fólie s požadovaným bronzovým odstínem a jemným zrněním byla použita tato směs:

	% hmot. směsí
polyvinylbutyral	60,5
(obsah hydroxylových skupin $20,5\%$ hmot.)	
trietylenglykol-di-2-etylbutyrát	29,0

bronzový prášek (2 PP1, výr. Pramet Podštejn)	10,0
velikost částic 0,055 μm	
UV absorbér benztriazolového typu	0,3
antioxidant ze skupiny substituovaných fenolů	0,2

Bronzový prášek je jedním z těch, které po určitém čase podléhají oxidaci a způsobují změnu odstínu zbarvení v dražích vrstvených skel. Proto je vhodné okraje vrstvených skel vzduchotěsně uzavřít nebo použít při aplikaci vhodný okrajový profil nebo uchycovací rám v místě hran pro překrytí.

Příklad 2

Pro výrobu polyvinylbutyralové fólie s požadovaným bronzovým odstínem a se zvýrazněným efektem odrazu světla na malých ploškách byla použita následující směs:

	% hmot. směsi
polyvinylbutyral	70,00
(obsah hydroxylových skupin 18,2 % hmot.)	
dihexyladipát	25,00
hliníkový prášek o velikosti částic 0,1 μm	2,00
hliníkový prášek o velikosti částic 150 μm	1,00
žlutý pigment PVEcht gelb	0,23
červený pigment PVEcht-rot	0,27
oranžový pigment Sicoplast Orange	0,10
saze ISAF	0,30
UV absorbér benztriazolového typu	0,30
regulátor adheze-kyselina křemičitá	1,00

Příklad 3

Pro výrobu polyvinylbutyralové fólie s požadovaným měděným odstínem a velmi jemným zrněním byla použita následující směs:

241797

	% hmot. směsi
polyvinylbutyral	64,35
(obsah hydroxylových skupin 21,1 % hmot.)	
dietylenglykol-di-2-etylperargonát	29,00
měděný prášek PCu-E2 (ČSN 420802-částice 100 μm)	3,00
červený pigment PVEcht-rot	0,15
saze ISAF	0,20
UV absorbér benztriazolového typu	0,30
regulátor adheze-kyselina křemičitá	3,00

Příklad 4

Pro výrobu polyvinylbutyralové fólie s požadovaným modře metalyzovaným odstínem a jemným zrněním byla použita následující směs:

	% hmot. směsi
polyvinylbutyral	65,50
(obsah hydroxylových skupin 20,5 % hmot.)	
trietylenglykol-di-2-etylbutyrát	29,00
čínový prášek (výrobce ZVL Mokrač-částice 40 μm)	1,00
železný prášek MC-30 (ČSN 418004-částice 45 μm)	2,00
modrý pigment PVEcht-blau	0,03
zelený pigment PVEcht-grün	0,03
saze ISAF	0,01
UV absorbér benztriazolového typu	0,30
regulátor adheze-kyselina křemičitá	1,50

Příklad 5

Pro výrobu polyvinylbutyralové fólie s požadovaným mosazným odstínem byla použita následující směs:

	% hmot. směsi
polyvinylbutyral	65,5
(obsah hydroxylových skupin 18,2 % hmot.)	
dihexyladipát	26,0
mosazný prášek (ON 420820-částice 40 μm)	8,0
UV absorbér benztriazolového typu	0,3
antioxidant ze skupiny substituovaných fenolů	0,2

Mosazný prášek byl vyroben ze slitiny obsahující 90 % mědi a 10 % hmot. zinku.

Příklad 6

Pro výrobu polyvinylbutyralové fólie s požadovaným zlatým odstínem a jemným zrněním byla použita následující směs:

	% hmot. směsi
polyvinylbutyral	56,90
(obsah hydroxylových skupin 21,1 % hmot.)	
dietylglykol-di-2-ethylpelargonát	28,00
hliníkový prášek o velikosti částic 0,1 μ m	3,00
zlatý perleťový pigment	10,00
žlutý pigment PVEcht-gelb	0,23
červený pigment PVEcht-rot	0,07
oranžový pigment Sicoplast Orange	0,10
saze ISAF	0,40
UV absorbér benztriazolového typu	0,30
regulátor adheze-kyselina křemičitá	1,00

Zlatý perleťový pigment je tvořen Fe_2O_3 v hematitové struktuře vázaným na slídový nosič.

Příklad 7

Směs pro výrobu polyvinylbutyralové fólie uvedená v příkladu 6 byla připravena mícháním následujících předsměsí se zbývajícím částí polymeru a změkčovadlem:

Předsměs I	% hmot.	poměr přísad k polymeru
hliníkový prášek	3,00	
zlatý perleťový pigment	10,00	2,6:1
polyvinylbutyral	5,00	
Předsměs II		
žlutý pigment	0,20	
červený pigment	0,07	
oranžový pigment	0,10	1:6,5
saze	0,40	
polyvinylbutyral	5,00	

Předsměs III	% hmot.	poměr přísad k polymeru
UV absorbér	0,30	
regulátor adheze	1,00	1:1,5
polyvinylbutyral	2,00	

Do horké míchačky byla navážena zbylá část polyvinylbutyralu (t.j. 44,9 % hmot. z celkového množství směsi) a při ot. 400 min⁻¹ byly postupně přidány předsměsi I, II a III. Po přepnutí na druhý stupeň otáček (800 min⁻¹) a dosažení teploty 35 °C bylo přidáno změkčovaadlo a směs byla domíchána na 45 °C. Potom byla ochlazená ve studené míchačce při 150 min⁻¹ na 26 °C.

Fólie byla vytlačována na jednošnekovém vytlačovacím stroji Ø 90 mm, délky 24 D při otáčkách 20 min⁻¹ a teplotách 150, 165, 160 a 160 °C a teplotě vytlačovací hlavy 160 °C. Štěrbina vytlačovací hlavy byla nastavena na 0,70 mm a vhodnou odtahovou rychlostí bylo dosaženo výsledné tloušťky fólie 0,65 mm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fólie se vzhledem kovového povrchu různých odstínů, zejména pro výrobu bezpečnostních skel, vyznačená tím, že je vyrobena ze směsi obsahující polyvinylbutyral s obsahem hydroxylových skupin 15-30 % hmotnostních, stanovených jako polyvinylalkohol, dále na 100 % hmotnostních směsi 15-45 % hmot. změkčovadla, 0,1-30 % hmot. prášku kovu nebo slitiny kovu o velikosti částic 0,01-200 μm , s výhodou 0,05-150 μm , případně 0,01-20 % hmot. perleťových pigmentů, případně další pigmenty, absorbéry UV, antioxidanty a regulátory adheze.
2. Způsob výroby fólie podle bodu 1 vyznačený tím, že směs pro výrobu této fólie se připraví smícháním předsměsi nebo předsměsí, obsahujících jednotlivé komponenty směsi a práškový polyvinylbutyral v poměru 3:1 až 1:10, se zbylou částí prášku polyvinylbutyralu a se změkčovadlem a tato směs se vytlačuje při teplotách 100-240 $^{\circ}\text{C}$.
3. Způsob výroby fólie podle bodu 2 vyznačený tím, že při přípravě směsi se polyvinylbutyralový prášek míchá s výhodou při otáčkách 300-800 min^{-1} a postupně se k němu přidávají předsměsi, potom se zvýší intenzita míchání s výhodou na ot. 600-2000 min^{-1} a při dosažení teploty 30-60 $^{\circ}\text{C}$ se přidá změkčovadlo, dále se směs míchá na konečnou teplotu 35-120 $^{\circ}\text{C}$ a před vytlačováním se ochladí na teplotu 30-10 $^{\circ}\text{C}$.
4. Způsob výroby fólie podle bodu 2 vyznačený tím, že při vytlačování fólie se používají síta o velikosti ok 1,5-20 krát větších, než je největší velikost částic přidávaných látek.