

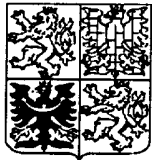
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 657

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1178-93**

(22) Přihlášeno: **20. 12. 90**

(30) Právo přednosti:
21. 10. 91 US 91/779763
17. 12. 91 WO 91US/9109483

(40) Zveřejněno: **15. 12. 93**
(Věstník č. 12/93)

(47) Uděleno: **05. 08. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 10. 99**
(Věstník č. 10/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US91/09483**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 92/11137**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
B 32 B 17/10
B 32 B 31/00
C 08 J 7/04

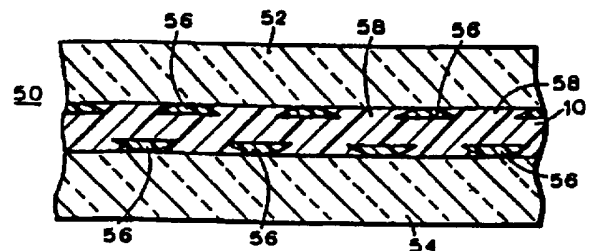
(73) Majitel patentu:
MONSANTO COMPANY, St. Louis, MO, US;

(72) Původce vynálezu:
Farmer Peter Harrington, Longmeadow, MA, US;
Laporte Peter Daniel, South Hadley, MA, US;
Simon Robert Herbert Melvin, Longmeadow, MA, US;

(74) Zástupce:
Kania František ing., Barvičova 23, Brno, 60200;

(54) Název vynálezu:
Laminovaný zasklívací panel

(57) Anotace:
Laminovaný zasklívací panel, který dosahuje velké rázové houževnatosti, a jehož vrstvení zahrnuje v uvedeném sledu vrstvu (52) skla, vrstvu (10) měkké fólie obsahující parciální polyvinylbutyral a další vrstvu (54) skla. Po povrchu alespoň jedné z těchto vrstev (10, 52, 54) jsou rozptýleny vložené členy (12) pro odolání adhezi k vrstvě (10, 52, 54), s níž jsou v kontaktu, přičemž plocha bez vložených členů (12) u alespoň jedné z těchto vrstev má vysokou adhezní afinitu k vrstvě (10, 52, 54), s níž je v kontaktu.



CZ 285 657 B6

Laminovaný zasklívací panel

Oblast techniky

5

Vynález se týká laminovaného zasklívacího panelu, který dosahuje větší rázové houževnatosti, a jehož vrstvení zahrnuje v uvedeném sledu: vrstvu skla, měkčenou vrstvu obsahující parciální polyvinylbutyral a další vrstvu skla.

10

Dosavadní stav techniky

Zasklívací vrstvené bezpečnostní panely propouštějící světlo, ať už jsou použity v oknech, jako čelní skla vozidel, ve světlících, prosklených střeších, průhledných bezpečnostních bariérách, výkladních skříních, zářámovaných obrazech a nebo pro jiné podobné účely, představují dobře známý produkt. Jsou tvořeny jedním nebo více pevnými, průsvitnými pláty, jako jsou třeba tabule skla, zkombinovanými do vrstveného laminátu s umělohmotnou fólií typu měkčeného polyvinylbutyralu, která rozptyluje mechanické nárazy. Rovněž tak jsou dobře známy postupy, jimiž se pečlivě upravuje pevnost spojení mezi umělohmotnou fólií a pevným podkladovým panelem na požadovanou úroveň, neboť byla-li by příliš vysoká, došlo by k nežádoucímu protržení fólie následkem mechanického nárazu a naopak, byla-li by příliš nízká, mohla by se zase fólie snadno rozpojovat či odlupovat a úlomky pevného panelu po uvolnění, pakliže by se jednalo o sklo, by mohly zranit osobu přítomnou v blízkém prostoru.

Doposud, jak je všeobecně známo, se pevnost zmiňovaného spojení obvykle regulovala, například podle U.S. patentu č. 3 249 488 pro měkčený polyvinylbutyral přidáním aditiv do směsi na výrobu fólie, jejichž chemickým účinkem se měnila žádoucím způsobem adhezivita fólie; např. se používaly soli a zásady alkalických kovů a kovů alkalických zemin, soli kovů odvozené od organických karboxylových a aromatických kyselin a pod. Tyto přísady s chemickým antiadhezním účinkem, které jsou ve velmi malých množstvích obsaženy ve fólii, všeobecně v podílech menších než 0,5 hmotnostních %, působí na molekulární úrovni, a, v případě polyvinylbutyralu, u něhož je vazba na sklo příliš pevná, s největší pravděpodobností snižují pevnost spojení tím, že na skle a/nebo umělohmotné fólii zaujímají místa, která by se k sobě za normálních okolností připojila. Uvedené přísady jeví značnou afinitu vůči vodě a vyžadují, aby se s veškerou opatrností zabránilo absorpci vody, protože jinak by se průsvitná fólie zamlžila. Vzhledem k tomu, že jsou aditiva zastoupena v tak malých množstvích, je nesnadné přesně kontrolovat jejich koncentraci, zejména pak v průmyslovém měřítku. Jelikož se předpokládá, že aditiva reagují se sklem, ovlivňuje pevnost spojení také kolísající kvalita skleněného povrchu, která často není reprodukovatelná. Z uvedeného plyne, že by bylo žádoucí najít způsob usměrňování adheze umělohmotné fólie k pevným podkladovým tabulím, s nimiž vytváří laminované bezpečnostní zasklívací panely, při němž by nebylo nutno spoléhat na chemické přísady.

Mimoto je známo, že měkčená polyvinylbutyralová fólie má tu nevýhodnou vlastnost, že se ve více skladovaných vrstvách navzájem slepuje, přičemž v této souvislosti se někdy hovoří o vytváření bloku, a to při teplotách okolí, které se běžně vyskytují ve skladech u laminovacích provozů. Aby se zabránilo slepování, jsou prováděna nákladná preventivní opatření, např. se fólie přemísťuje a skladuje za nízkých teplot v chlazených prostorách, nebo se prokládá polyethylenovým filmem nebo se mezi kontaktními povrchy popráší bezvodým kyselým uhličitánem sodným. Potiže související s vytvářením slepencového bloku u měkčené polyvinylbutyralové fólie představovaly a nadále představují problém, jehož vyřešení by bylo velmi žádoucí.

Podstata vynálezu

5 Bylo dosaženo zlepšení umožňujících překonat nedostatky dřívějšího způsobu regulování adheze umělohmotné fólie v laminovaných bezpečnostních zasklívacích panelech a zvýšit odolnost vůči vytváření slepeného bloku v případě, že je umělohmotnou fólií měkčený polyvinylbutyral.

10 Jak vyplývá z uvedeného, je hlavním předmětem tohoto vynálezu laminovaný zasklívací panel, který dosahuje velké rázové houževnatosti, a jehož vrstvení zahrnuje v uvedeném sledu vrstvu skla, vrstvu měkčené fólie obsahující parciální polyvinylbutyral, a další vrstvu skla. Podstatou
 15 vynálezu přitom je, že po povrchu alespoň jedné z těchto vrstev jsou rozptýleny vložené členy pro odolání adhezi k vrstvě, s níž jsou v kontaktu, přičemž plocha bez vložených členů u alespoň jedné z těchto vrstev má vysokou adhezí afinitu k vrstvě, s níž je v kontaktu. Vložené členy jsou ve výhodném provedení vynálezu tvořeny soustavou výstupků, které mají s výhodou mezi sebou mezery, jsou vytvořeny z odlišného umělohmotného materiálu vůči vrstvě změkčené fólie a mohou být rozmístěny uspořádaně.

20 Tyto výstupky pokrývají od 10 až do 60 % povrchové plochy té vrstvy, ze které vyčnívají, přičemž vyčnívají minimálně 0,013 mm nad povrch vrstvy. Index lomu umělé hmoty, z níž jsou vyrobeny, je stejný jako index lomu parciálního polyvinylbutyralu. Výstupky mohou být opatřeny obě strany vrstvy z měkčené fólie obsahující polyvinylbutyral. V dalším výhodném provedení mohou být výstupky nanесeny na některé z vrstev skla. Tyto výstupky jsou v dalším výhodném provedení tvořeny zesíťovaným polyuretanem a na čtverečním centimetru povrchu vrstvy je uspořádáno asi 38 až 3800 výstupků.

25 Účelem vynálezu je zajistit možnost mechanické, na rozdíl od chemické, regulace adheze mezi vrstvami laminovaného zasklívacího panelu v makroskopickém měřítku, to jest takové, která by byla pozorovatelná pouhým okem nebo při nevelkém zvětšení.

30 Specifickým záměrem je v podstatě, při využití regulované adheze kontaktních ploch, zdvojnásobit odolnost vůči mechanickým rázům u zasklívacího panelu, zejména pokud se ho použije jako bezpečnostního zasklívacího panelu, jenž je vyroben z fólie obsahující aditivum i pro chemickou regulaci adheze.

35 Dalším cílem vynálezu je vytvoření laminovaného zasklívacího panelu obsahujícího fólii, vyznačující se výše uvedenou schopností zdokonalené regulace adheze.

Dalším cílem je poskytnout stejná zlepšení i u fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu a dále omezit tendenci této fólie k slepování během manipulace před vlastním laminováním.

40 Dalším cílem je zlepšit rázovou pevnost laminovaného zasklívacího panelu, zejména pro použití jako bezpečnostního zasklívacího laminovaného panelu, při takových úrovních adheze mezi vrstev ke sklu, jaké jsou běžně vyžadovány k zajištění vyhovujících parametrů těchto skleněných bezpečnostních laminátů.

45 Ještě dalším účelem vynálezu je nabídnout způsoby, jakými lze dosáhnout v předchozím uvedených cílů.

Další cíle tohoto vynálezu budou zčásti zřejmé a zčásti vyplynou z následujícího popisu a nároků.

Přehled obrázků na výkrese

Vynález bude dále podrobněji vysvětlen pomocí přiložených výkresů, kde obr. 1 je zvětšeným, průřezovým pohledem na fólii podle tohoto vynálezu, obr. 2 je průřezem laminátu, na němž je ukázáno rozhraní mezi fólií z obr. 1 a sklem; obr. 3 je průmětem ilustrujícím rozložení výčnělků odolných vůči adhezi během technologického mezistupně, než jsou aplikovány na povrch fólie, obr. 4 a 5 jsou průřezovými pohledy podobnými obr. 1, které dokládají příznivou vlastnost fólie podle tohoto vynálezu nevytvářet slepené bloky z více vrstev, a obr. 6 je graf ilustrující vyšší rázovou pevnost laminovaného zasklívacího panelu podle tohoto vynálezu.

10

Příklady provedení vynálezu

Jak je ukázáno na připojených výkresech, obr. 1 ukazuje vrstvu 10 měkčené fólie pro laminovaný zasklívací panel 50 (obr. 2), opatřenou vloženými členy 12 na alespoň jednom ze svých velkých bočních povrchů, například na povrchu 14, nejvhodněji však obou povrchů, které jsou schopny nepřilnout k pevnému podkladu, jako např. skleněné tabuli, v takovém zasklívacím panelu 50, u něhož je vrstva 10 měkčené fólie opatřená vloženými členy 12 nanesená na uvedený panel 50 způsobem, který bude popsán v dalším. Celá plocha povrchu fólie 14 bez zmiňovaných rozptýlených vložených členů 12 má obvykle vysokou adhezní afinitu k pevné tabuli bezpečnostního zasklívacího panelu 50.

15

20

Aby měla potřebné funkční vlastnosti v zasklívacím panelu 50, musí být umělohmotná fólie opticky čirá, když je v panelu 50, to jest musí vykazovat méně než asi 4 % a nejlépe méně než 2 % zákal, a musí být schopna vytvořit za působení tlaku a tepla pevné spojení s pevnou podkladovou tabulí a fungovat jako vrstva rozptylující mechanickou energii nárazů v zasklívacím panelu 50. Jako příklady umělých hmot použitelných pro tento účel lze uvést poly(ethylenvinylacetat), poly(ethylenvinylacetatvinylalkohol), poly(ethylenmethyl metakrylat-akrylovou kyselinu), polyuretan, měkčený polyvinylchlorid, atd. Měkčený polyvinylbutyral a konkrétněji parciální polyvinylbutyral obsahující asi 10 až 30 hmotnostních procent hydroxylových skupin ve formě polyvinylalkoholu se považuje za nejvhodnější. Takový druh měkčeného polyvinylbutyralu je dobře známý a obsahuje dále asi 0 až 2,5 hmotnostních % octanu vyjádřeného jako polyvinylacetan s bilancí vyjádřenou butyralem jakožto polyvinylbutyral. Tloušťka vrstvy 10 měkčené fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu, viz obr. 1, činí přibližně 0,25 až 1,5, nejlépe však kolem 0,35 až 0,75 mm. Tento druh fólie je komerčně dostupný od Monsanto Company pod označením Saflex^R fólie a od E.I. du Pont de Nemours a spol. jakožto Butacit^R, to jest fólie z polyvinylbutyralové pryskyřice.

25

30

35

I když se dává přednost transparentnímu sklu, jako pevný prvek v laminovaném zasklívacím panelu 50 může být použita průhledná umělohmotná tabule, např. polykarbonat, poly(methyl metakrylat), poly(ethylen tereftalat) a pod.

40

Vložené členy 12 v provedení znázorněném na obrázku sestávají ze soustavy ve svislém směru mělce vyklenutých, adhezi odolávajících výstupků 16, rozložených navzájem s mezerami přetržitým, rozptýleným způsobem na povrchu 14 vrstvy 10 měkčené fólie. I když to není zásadně nepostradatelný rys pro dosažení optimální regulace adheze, je vhodné, aby výstupky 16 vytvářely na povrchu 14 vrstvy 10 měkčené fólie pravidelný vzor detailně znázorněný na obr. 3.

45

Rozsah pokrytí povrchu 14 vrstvy 10 měkčené fólie výstupky 16 může být různý v závislosti na předpokládaném použití zasklívacího panelu 50. Všeobecně je nejběžnější, že výstupky 16 pokrývají 10 až 60 %, nejvhodněji však 20 až 45 % povrchu 14 vrstvy 10 měkčené fólie, z níž vyčnívají. Při zakrytí méně než 10 % plochy u vrstvy 10 měkčené fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu není znatelný žádný účinek pro omezení adhezivitu vůči sklu, zatímco při pokrytí více než 60 % plochy se adheze sníží až nadměrně. U vrstvy 10 měkčené fólie

50

z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu o tloušťce 0,76 mm, která je považována za nevhodnější, se počet výstupků 16 zvolí nejlépe takový, aby zaručoval průměrnou zlomovou výšku při 21 °C mezi asi 4,5 až 11 m, měří-li se odolnost vůči rázovému namáhání u laminátu tvořeného dvěma skly v souladu s postupem, jenž je v tomto textu popsán dále. V početním vyjádření se výstupky 16 vyskytují s četností od asi 38 do 3800 výstupků na cm² plochy fólie. V závislosti na velikosti, jednotlivé výstupky 16 obvykle vyčnívají asi 0,013 mm nad povrch 14. Výstupky 16 nemusí být jednotlivě přesně stejných rozměrů a mohou být libovolně tvarovány, to jest být kuželovité, eliptické, podélné, oválné, pravouhlé, čtvercovité nebo mít jiný obdobný tvar. Zobrazený tvar je kruhovitý v příčném průřezu a považuje se za nevhodnější. Výstupky 16 jsou drobné a podobají se tečkám, průměr 20 a výška 18, viz obr. 1, nevhodnějšího kruhovitěho průřezového tvaru při reprezentativním pokrytí asi 22 % plochy 14 povrchu vrstvy 10 měkčené fólie činí zpravidla 0,2 mm pro průměr 20 a 0,03 mm pro výšku 18, přičemž se na jednom cm² plochy vrstvy 10 měkčené fólie nachází 650 výstupků 16.

Materiál výstupků 16 může být zvolen různý, musí však vykazovat slabou nebo žádnou adhezi k povrchu pevné tabule v zasklívacím panelu 50 a přitom lnout k povrchu vrstvy 10 měkčené fólie alespoň natolik, aby se nedal náhodnou manipulací před laminováním odstranit. Aby byl uvedený požadavek splněn, všeobecně postačuje pevnost v odlupování na rozhraní mezi vrstvou 10 měkčené fólie alespoň 20 kPa. Výstupky 16 mohou být z anorganického materiálu, jako je sklo, napařeného kysličníku křemičitého, sol gelu atd. U zobrazené realizace vynálezu jsou výstupky 16 tvořeny umělohmotným materiálem, který se liší od materiálu fólie. Reprezentativní použitelné plasty jsou melaminy, nezesíťovaný polyuretan, polyvinylformal, polyvinylchlorid, poly(methylmetakrylat), polykarbonat a zesíťované plasty jako např. zesíťovaný polyvinylbutyral, epoxidy a pod. Jestliže je vrstva 10 měkčené fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu, pak je zvláště vhodným materiálem pro výstupky 16 zesíťovaný polyuretan, jak bude popsáno v dalším. Nevhodnější je, jsou-li výstupky 16 číré a bezbarvé a v laminovaném zasklívacím panelu 50 zůstanou vizuálně nepostřehnutelné. Aby byl tento požadavek splněn, musí se index lomu materiálu výstupků 16 a zejména nevhodnější formy výstupků 16 ze zesíťovaného polyuretanu v podstatě shodovat s indexem lomu vrstvy 10 měkčené fólie, zejména pak měkčeného parciálního polyvinylbutyralu, který je nevhodnější pro vrstvu 10 měkčené fólie použít. Alternativní formy vložených členů 12, které se dají u vynálezu použít, zahrnují reaktivní kapaliny, které po nanesení na povrch vrstvy 10 měkčené fólie nastříkáním nebo obdobnou metodou způsobí na ošetřených plochách chemickou změnu vedoucí k potlačení adheze fólie k pevnému článku v zasklívacím panelu. Rovněž by se dal chemicky modifikovat povrch vrstvy 10 měkčené fólie ozářením za použití vhodné masky nebo naprogramováním ozařovacího paprsku tak, aby navodil zesíťování povrchu fólie nebo jej chemicky modifikoval.

Nyní se odkazuje na obr. 2, kde vícevrstevný, laminovaný zasklívací panel 50 se zpravidla při obvyklém postupu vytváří spojováním prvků za podmínek zvýšené teploty a tlaku kolem 140 °C, 1135 kPa po dobu 30 min, s nimiž jsou obeznámeni odborníci v oboru, tak, aby se pevně spojily povrchy pevných vrstev, například vrstev 52, 54 skleněných tabulí, s plochou vrstvy 10 měkčené fólie z obr. 1 obklopující rozptýlené výstupky 16. Skutečné seskupení výstupků 16, když se za působení tepla a tlaku zkombinují s měkčeným parciálním polyvinylbutyralem a vytvoří se sklem laminát, není přesně známo, ale v současnosti se předpokládá, že je přibližně takové, jak ukazuje obr. 2, i když není vyloučeno, že by se mohlo od ilustrace na obr. 2 poněkud odchylovat. Zvýšeným tlakem při laminovací operaci jsou výstupky 16 mírně zatlačeny do laminátu, ve srovnání s tlakem neexponovaným seskupením na obr. 1, a pro názornost jsou na obr. 2 ukázány jako stlačené výstupky 56. U doložené realizace vynálezu, kde je polyuretanová směs záměrně obarvena sazemi, aby se tak usnadnilo pozorování, jsou stlačené výstupky 56 v laminátu stále ještě pozorovatelné. Pokud by však byly vyrobeny z jiného materiálu, nebo vystaveny jiným podmínkám autoklávování, mohly by být takové stlačené výstupky 56 ještě více nebo úplně zploštěny, což by zvláště nevedlo, pokud by zůstala zachována jejich adhezi odolávající funkce.

Během formování laminátu v autoklávu do struktury znázorněné na obr. 2 se vrstva 10 měkčené fólie z parciálního polyvinylbutyralu při zvýšené teplotě roztavuje a roztéká kolem stlačených výstupků 56, přičemž zaplňuje všechny dutiny a vytváří tak souvislou styčnou plochu. Hmota stlačených výstupků 56 ze zesíťovaného polyuretanu nemá žádnou nebo jen slabou přilnavost k povrchu vrstev 52, 54 skleněných tabulí a proto mechanicko-fyzikálně zabraňuje rozložení ploše vrstvy 10 měkčené fólie, z níž stlačené výstupky 56 vyčnívají, přilnout k vrstvám 52, 54 skleněných tabulí. Jinými slovy, převažující plochy vrstvy 10 měkčené fólie mezi stlačenými výstupky 56 obvykle přilnou v mezerách 58 na obr. 2 k povrchu skleněných tabulí, přičemž dojde k interakci mezi hydroxylovými skupinami parciální polyvinylbutyralové pryskyřice s povrchem skla. Popsané makroskopické rušení adheze se liší od toho, k čemu dochází na úrovni atomů nebo molekul při použití přísad ovlivňujících chemickou adhezi. Vazná síla, pokud existuje, na kontaktním povrchu mezi sklem a stlačenými výstupky 56, je vždy nižší, než vazná síla mezi sklem a mezerami 58 mezi stlačenými výstupky 56, resp. plochou bez stlačených výstupků 56.

Vynález skýtá ještě jednu výhodu v případě, kdy jsou stlačené výstupky 56 z materiálu nepropustného pro změkčovadlo ve vrstvě 10 měkčené fólie. Odpadní fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu, odříznutá z hotových laminovaných dílců po autoklávování, se často nedá znovu použít vzhledem k přílišné tuhosti, protože z ní bylo vytlačeno příliš mnoho změkčovadla, když byla vystavena v autoklávu zvýšeným teplotám. Jestliže jsou stlačené výstupky 56 vyrobeny z bariérového materiálu, jako je zesíťovaný polyuretan, nemělo by při použití doporučeného překrytí povrchu fólie 20 až 45 % dojít k významné ztrátě změkčovadla z nelaminované vrstvy 10 měkčené fólie během autoklávování a tudíž ani ztrátám daným odpadem fólie. Tento případ nastává zejména tehdy, jestliže se indexy lomu v podstatě kryjí, jak je uváděno v předchozím, protože stlačené výstupky 56 při doporučeném procentu překryvu představují pouze 0,1 až 1,2 % celkové hmotnosti vrstvy 10 měkčené fólie tloušťky 0,76 mm.

Jak je znázorněno na obr. 2, sestává laminovaný zasklívací panel 50 alespoň z jedné, vhodněji však dvou vrstev 52, 54 skleněných tabulí z pevného průsvitného materiálu jako je sklo, nalaminovaných na vmezeřenou vrstvu 10 měkčené fólie, opatřenou na povrchu nespojitě rozptýlenými vloženými členy 12 v podobě velkého množství stlačených výstupků 56, nespojených nebo jen slabě navázaných na vrstvy 52, 54 skleněných tabulí, přičemž povrch vrstvy 10 měkčené fólie bez stlačených výstupků 56, to jest plochy mezer 58, je pevně spojen s povrchem skleněných tabulí.

Obr. 3 ukazuje uspořádané seskupení výstupků 16 pokrývajících z jedné strany asi 22 % povrchu vrstvy 10 měkčené fólie, což je s úspěchem používané nejobvyklejší řešení. Aby se dal zjistit materiál výstupků 16 a bylo patrné jejich vzájemné rozmístění, byly do polyuretanu použitého na výrobu výstupků 16 přimíšeny saze, což není ukázáno na obr. 3.

Obr. 4 a 5 ilustrují příznivý účinek vynálezu při zabraňování vzniku slepeného bloku z více vrstev 10 měkčené fólie, pakliže se jedná o fólii z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu, to jest nejvhodnějšího materiálu pro laminování. Ve zcela konkrétním případě, jestliže je vrstva 10 měkčené fólie v návinu nebo naskládaná v plátech jeden na druhém, povrchy výstupků 16 na sebe náhodným způsobem tupě doléhají v místě 60, a protože jsou takové výstupky inertní vzhledem k tomu, že je jejich adhezivita při vzájemném dotyku nebo při kontaktu s povrchem jiné vrstvy 10 měkčené fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu nízká nebo vůbec žádná, zaručují lepší odolnost materiálu vůči blokování neboli vůči tendenci vrstvy 10 měkčené fólie k slepování. Na vyobrazeném příkladném provedení vynálezu je inertnost zabezpečena zesíťovanou strukturou polyuretanu.

U příkladného provedení vynálezu na obr. 5 výstupky 16, vyskytující se pouze na jedné straně vrstvy 10 měkčené fólie, znemožňují slepení, případně vytvoření bloku tím, že doléhají na plošky povrchu 62 protilehlé vrstvy 10 měkčené fólie, která je bez výstupků 16. U příkladných

provedení vynálezu dle obr. 4 a 5 jsou výstupky 16 opět z téhož doporučeného zesíťovaného polyuretanu, jak je uváděno u obr. 1, 2 a proto odolávají adhezi vůči sklu v laminovaném zasklívacím panelu 50 obdobně jak je popsáno s odvoláním na obr. 2.

- 5 Výstupky 16 mohou být naneseny na povrch vrstvy 10 měkčené fólie právě tak nastříkáním jako kteroukoliv jinou známou technikou potisku, např. knihtiskem, hlubotiskem, rotačním hlubotiskem, bodovou a/nebo tryskovou tiskárnou a pod. Knihotisk je popsán v dalším textu v příkladech.
- 10 Povrch 14 vrstvy 10 měkčené fólie nemusí být zcela pokryt vloženými členy 12 a ani způsob rozmístění nemusí být stejný jako u výstupků 16. Může být výhodné ponechat určité plochy vyčleněny, aby si uchovaly vysokou adhezi a záměrně je ponechat na vrstvě 10 měkčené fólie bez výstupků, nebo změnit jejich rozložení tak, aby zůstalo více nepokryté plochy vrstvy 10 měkčené fólie mezi výstupky 16 při ukládání. Navíc, pokud se výstupky 16 opatřují obě strany
- 15 vrstvy 10 měkčené fólie, může být způsob rozmístění na obou stranách stejný, ale také odlišný, podle toho, co je výhodnější z hlediska optimálního chování materiálu. Konfigurace výstupků 16, jejich rozložení na povrchu vrstvy 10 měkčené fólie a stupeň zakrytí povrchové plochy se dají obvykle pohodlným způsobem navolit prostřednictvím vzoru hlubotiskové desky, která se používá k nanesení výstupků 16 tak, aby bylo dosaženo potřebné úrovně adheze k pevnému
- 20 laminačnímu podkladu nebo aby byla zaručena odolnost vůči slepování vrstvy 10 měkčené fólie do jednoho bloku.

Namísto a nebo navíc k tomu, že se vloženými členy 12 schopnými odolávat adhezi opatří vrstva 10 měkčené fólie, je jimi možno alternativně pokrýt i povrch alespoň jednoho pevného

25 tabulového prvku pro zasklívací panel 50, a sice tu stranu, která bude v kontaktu s vrstvou 10 měkčené fólie. Například, u běžného trojvrstevného laminátu tvořeného sklem /mezivrstvou/ sklem, může být velký počet rozptýlených výstupků 16, jak byly popsány v předchozím, na kterémkoliv ze dvou nebo i obou povrchových plochách skla, které se dotýkají mezivrstvy a jakoby ji mezi sebou zapouzdřují.

30 K ukládání rozptýlených vložených členů 12, popsaných v předchozím, na sklo, je možno použít známých tiskařských nebo nastříkovacích technik. Jestliže se použije potiskování, nesmí být povrch pro potisk tak tvrdý, aby vznikalo nebezpečí, že sklo praskne. Těmto požadavkům vyhovují postupy sítotisku nebo gumotisku, známé odborníkům z tohoto oboru. U flexografie se

35 obvykle používá pružná typografická gumová deska upevněná na otáčivém válci. Toto řešení má tu důležitou výhodu, že dovoluje provést beztlaký dotykový vtisk z pružné desky a usnadňuje tak potisk tvrdých či pevných povrchů. Pro nejhodnější příkladné provedení vložených členů 12 by byl potiskovaný povrch tvořen soustavou zvednutých výstupků 16 původně ponořených a nesoucích povlak, který má být přenesen na povrch skla. Flexografie je podrobněji popsána

40 v "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", str. 568, 569, sv. 11, John Wiley and Sons, Inc. copyright 1969. Jestliže je pevný panel kruhovitě, kuželovitě nebo podobně zakřivený, kontaktní technika potiskování pro měkký povrch, tak, jak byla právě popsána, by měla uspokojivě fungovat. Jestliže je zakřivení panelu složené z více křivek, to jest vyžaduje určitý stupeň napínání ploché, umělohmotné mezivrstvy, má-li sledovat povrch skla, což je situace,

45 která může běžně nastat u čelních okenních skel pro moderní vozidla, bude nutno použít ukládání pomocí nekontaktních technik. Jednou z takových nekontaktních technik je elektrostatický tisk. Konkrétně použitelný systém je popsán v patentu U.S. 4 749 125, vydaném 7. června 1988, jehož obsah je zde formou odkazu začleněn. Stručně vysvětleno, systém popsáný v patentu sestává z nádržky na tekutý povrstvovací materiál a plášť, jehož stěny vytvářejí komoru opatřenou

50 podélnou výstupní šterbinou na předním konci, který je pružně stlačitelný. Kapalný nanášecí materiál se zavádí do komory ze zásobníku regulovatelnou rychlostí při nízkém hydrostatickém tlaku. Vložka ve šterbině komory částečně zabraňuje toku kapaliny šterbinou. Vložka a velikost stlačení šterbiny určují šířku a tvar otvoru šterbiny. Podložka a kapalina jsou přes plášť elektricky připojeny ke zdroji vysokého napětí a kapalina vytváří cibulku kolem šterbiny

v pouzdře. Impulzem z vysokonapěťového zdroje je kapalina rozptýlena jako jedna nebo více elektrických proudových drah nebo ve formě velkého množství elektricky nabitých kapiček na přijímacím povrchu zakřiveného skleněného podkladu posunovaného na uzemněném dopravniku. Je zbytečné dodávat, že právě popsaný systém je rovněž použitelný pro nanesení rozptýlených vložených členů 12 na umělohmotnou mezivrstvu namísto na pevnou tabuli laminovaného zasklívacího panelu.

Rozptýlené vložené členy 12 schopné nepřilnout při laminování k pevné komponentě, například sklu, by pokud možno měly mít index lomu co nejpodobnější indexu lomu umělohmotného materiálu tvořícího fóliovou mezivrstvu. Jinak, pokud se týče adheze, by taková zařízení na použité pevné tabuli neměla mít žádnou nebo jen nízkou adhezi k povrchu plastické fólie a současně vykazovat takovou adhezi k pevné skleněné tabuli, aby odolaly náhodnému namáhání při manipulaci před laminováním a nedaly se tak odstranit. V dalších ohledech, pokud jde o popis pevnosti v odtrhnutí, rozsah zakrytí plochy a výčet použitelných materiálů obsažený v předcházejícím textu při charakterizování výstupků pro fólii, platí všechny údaje ve stejném rozsahu i pro sklo.

Nejvhodnější formou vložených členů 12 na vnitřní straně skleněné vrstvy, to jest ploše obrácené k vrstvě 10 měkčené fólie, jsou výstupky 16 ze zesíťovaného poluretanu typu popsaného dále v příkladu 4.

Připravuje-li se laminát s uvedenými výstupky 16 na skle, dispergovaný polyuretan se obvykle nanese na povrch skla, poté vytvrdí a vlastní laminování následuje teprve po odvzdušnění rozhraní za známých podmínek při zvýšené teplotě a tlaku.

Parciální polyvinylbutyralová pryskyřice se připravuje známými postupy acetalizace ve vodě nebo v rozpouštědle, kdy se nechává polyvinylalkohol zreagovat s butyraldehydem za přítomnosti kyselého katalyzátoru, a poté katalyzátor neutralizuje, pryskyřice stabilizuje a vysuší. U nejvhodnějšího příkladného provedení vynálezu má parciální polyvinylbutyral pryskyřice nízký titr, jak je definováno v dalším textu, pod 10, a nejvhodněji ještě méně než 5, čehož lze docílit tím, že se nepoužijí nebo že se významně omezí použití chemických přípravků pro regulování adheze při přípravě parciální polyvinylbutyralové pryskyřice.

Parciální polyvinylbutyralová pryskyřice musí být změkčena přibližně 20 až 80, nejlépe však 25 až 45 díly změkčovadla na 100 dílů pryskyřice. Použitelná změkčovadla jsou popsána v patentu U.S. 4 654 179 sloupec 5, řádky 56-65, jehož obsah je zde začleněn formou odkazu. Za nejvhodnější změkčovadlo se považuje dihexyladipat.

Fólie ze změkčeného parciálního polyvinylbutyralu se připravuje na vytlačovacích systémech známých odborníkům v oboru tím způsobem, že se roztavený polymer protlačuje ve vodorovném směru dlouhou a na výšku úzkou hubicí, jejíž délka a šířka se v zásadě shodují s parametry vytlačované fólie. Jinou možností nabízí použití systému lisovacích válců, kde se roztavený polymer z průtlačnice nechá stékat na speciálně upravený povrch válce otáčejícího se v těsné blízkosti výstupu tak, aby na jedné straně roztaveného polymeru byl hrubý povrch pro odvzdušnění. Jestliže je u tohoto systému povrch válce opatřen drobnými výčnělky a prohlubeninami, bude povrch fólie vytvořen z polymeru, který stekl na válec, hrubý, se stejnými nepravidelnostmi, jaké vykazuje reliéf válce. Další podrobnosti o konstrukci takového systému lisovacích válců jsou uvedeny v patentu U.S. 4 035 549, sloupec 3, řádek 46 až sloupec 4 řádek 44, jehož obsah je zde začleněn formou odkazu.

Kromě změkčovadla může fólie z parciálního polyvinylbutyralu obsahovat další příměsi pro zlepšení parametrů, jako jsou barviva, činidla pro zabezpečení stálosti materiálu na světle, antioxidantní prostředky a pod.

Vynález je dále popsán prostřednictvím následujících příkladů, které mají ilustrovat možnosti použití, avšak nejsou nikterak zamýšleny jako vymezení nebo ohraničení vynálezu. Pokud nebude uvedeno jinak, množství jsou v hmotnostech.

5 Pro získání výsledků zpracovaných do tabulek u Příkladů byly použity následující zkoušky:

A) Adheze působící proti odtrhnutí

10 Touto zkouškou se měří pevnost spojení mezi změkčeným parciálním polyvinylbutyralem a sklem. Nejprve se po dobu 30 minut při teplotě 105 °C kondicionuje adhezně povrstvená hliníková fólie. Za použití standardních postupů laminování se připraví speciální lamináty obsahující fólii podle vynálezu, která má být otestována, nahrazením jednoho kusu skla, jaký je použit u standardního laminátu majícího dvě skleněné vrstvy, kondicionovanou hliníkovou fólií. 15 Tloušťka vrstvy měkčeného parciálního polyvinylbutyralu podrobovaného zkoušce je standardizována na hodnotu 0,76 mm. Adhezně povrstvená hliníková fólie se přiloží na jednu stranu fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu tak, aby bylo pojivo obráceno k umělohmotné fólii a vrstva zkušební skla se nacházela na druhé straně polyvinylbutyralu. Dva takto seskupené lamináty se umístí lícem hliníkových fólií k sobě a protáhnou odvodušňovacími válci. Lamináty se pak položí jednotlivě s fólií vespod do teplovzdušné sušárny, kde se nechají při teplotě 105 °C 20 pět minut. Zahřáté lamináty se pak znovu přiloží k sobě, stejně jako předtím protáhnou válci a poté autoklávuji při teplotě 146 °C při 1275 kPa po 30 min. Po autokláfování se za použití speciální dvoukotoučové řezačky provede skrz fólii a vrstvu měkčeného parciálního polyvinylbutyralu 4 cm široký řez. Do skla na jednom konci laminátu se pak vyřízne drážka a sklo se přelomí. Vnější okraj hliníkové fólie a plátu měkčeného parciálního polyvinylbutyralu na každé 25 straně 4 cm pásu se zařízne v místě zlomení skla. Pro stanovení hodnoty do protokolu se testují alespoň tři vzorky konkrétního druhu měkčeného parciálního polyvinylbutyralu. V době, kdy jsou vzorky pro zkoušku adheze uloženy, připravuje se ze stejného kusu měkčeného parciálního polyvinylbutyralu ve formě fólie standardní laminát pro analýzu vlhkosti. Před vlastním provedením zkoušky adheze působící proti odtrhnutí se vzorky přes noc kondicionují při teplotě 30 21 °C. Během testování pevnosti spoje se vzorek tvořený sklem, hliníkovou fólií a umělohmotnou fólií uchytlí do drapáků přístroje Instron peel tester s rychlostí pohybu křížové hlavy 12,7 cm/min a přímo se zaznamenává naměřená síla, kterou je nutno vynaložit k oddělení umělohmotné fólie od skla. Průměr různých zaznamenaných maximálních hodnot je reprezentativní hodnotou pro daný vzorek.

35

B) Rázová houževnatost

1) Průměrná výška proražení - lamináty z dvouvrstevného skla o rozměrech 30,5 x 30,5 cm x 0,76 mm byly připraveny laminováním za podmínek popsanych výše a poté byly ve vodorovné poloze uloženy do podpěrného rámce. Při udržování konstantní teploty prostředí 21 °C byla 40 z určité výšky shozena 2,27 kg těžká koule na střed laminátu. Pod zkoušeným laminátem byly s definovaným odstupem nainstalovány dvě magnetické cívky. Když koule prorazila laminát, následně padala přes magnetická pole cívek a jelikož tím byla pole rušena, horní cívka vybavila sepnutí časového spínače na "ZAP", zatímco spodní cívka jej zase vypnula. Při znalosti času 45 potřebného k překonání vzdálenosti mezi cívkami lze vypočítat rychlost koule. Vypočtená zbytková rychlost koule je známým způsobem závislá na energii pohlcené laminátem a absorbovaná energie v kilometrech za hodinu má zase vztah k průměrné výšce proražení. Naměřená hodnota MBH představuje aritmetický průměr opakovaného spadnutí koule z různých výšek.

50 2) Adheze po roztlučení měří adhezi umělohmotné fólie ke sklu. Lamináty z dvouvrstevného skla připravené výše popsáním způsobem pro zkoušku MBH byly kondicionovány na teplotu -17 °C a ručně do nich bylo bušeno jednolibrovým kladivem, to jest kladivem o hmotnosti 454 g, aby se sklo roztříštilo na kusy. Veškeré rozbité sklo, které nezůstalo přilnuté k fólii, pak bylo odstraněno. Množství skla, které zůstalo lpět k fólii pak bylo vizuálně srovnáváno se souborem

standardů známé stupnice, přičemž čímž vyšší číslo měl standard, tím více skla zůstávalo lpět na vrstvě polyvinylbutyralu, to jest při hodnotě 0 na fólii nebylo žádné sklo, zatímco při hodnotě 10 zůstává sklo připojené na 100 % povrchu polyvinylbutyralové vrstvy. Hodnota adheze po roztlučení se nevyjadřuje v žádných jednotkách. K žádoucí míře rozptylu nárazem dochází při hodnotě adheze po roztlučení 3 až 7, nejlépe pak 4 až 6. Při hodnotě nižší než 3 dochází k uvolnění příliš velkého množství skla, zatímco při hodnotách nad 7 je všeobecně adheze příliš vysoká a tím zase nedostatečná odolnost laminátu vůči nárazům (nízká absorpce rázové energie).

C) Titr

10

Touto zkouškou se měří zásaditost parciální polyvinylbutyralové pryskyřice. Alkalita se přitom stanovuje rozpuštěním sedmi gramů parciální polyvinylbutyralové pryskyřice nebo fólie a změkčovadla v 250 cm³ chemicky čistého methanolu a titrováním za použití automatického titrátoru s 0,005 molární kyseliny chlorovodíkové na výslednou hodnotu pH 4,2. Titr vypočítaný z této titrace představuje počet ml 0,01 M kyseliny chlorovodíkové potřebné k neutralizování 100 g pryskyřice.

15

D) Blokování (vytváření slepencových bloků z navrstvených listů fólie)

20

Touto zkouškou se měří tendence fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu přilnout k sobě samé. Pro každý zkušební vzorek byly připraveny pásy fólie, která měla být otestována, a sice o rozměrech 3,8 cm x 15 cm a 2,5 cm x 15 cm. Ke stanovení tendence k blokování pro určitý vzorek materiálu bylo požadováno 6 zkušebních vzorků. Pruhy byly kondicionovány při teplotě 37 °C po dobu 2 hodin. Přes pruh o šířce 3,8 cm byl položen 2,5 cm široký pruh tak, aby se příslušné povrchy překrývaly a tyto pruhy byly protaženy dvouválcovým lisem, přičemž jednou procházely s užším páskem nahoře a podruhé s širokým páskem nahoře. Tři zkušební vzorky byly položeny na skleněnou tabuli o rozměrech 15,2 cm x 15,2 postříkanou teflonem a pokryty druhou podobnou skleněnou tabulí jakožto podkladem pro tři zbývající zkušební vzorky. Poslední vrstva zkušebních vzorků byla zakryta dvěma tabulemi skla a takto vytvořená hranička byla zatížena 8 kg závažím po dobu 30 minut. Zkušební vzorky byly odloupnuty od skleněných tabulí a kondicionovány při 23 °C při 50 % relativní vlhkosti po dobu 30 minut, poté byly vystaveny působení atmosféry v místnosti po dobu 15 minut. Každý zkušební vzorek byl rozpojován v přístroji Instron při rychlosti posuvu křížové hlavy 51 cm/min, 13 cm/min rychlost posuvu registračního papíru, 1,3 cm oddálení upínacích čelistí. Zaznamenává se průměrná síla potřebná k rozpojení pruhů v každém vzorku a pak se do protokolu zapisuje průměrná hodnota pro šest vzorků. Procento zakalení - ASTM D1003-61 (znovu schváleno 1977) - postup A - za použití přístroje na měření zakalení. Modelu Hunterlab D25.

35

40 Příklad 1

Příprava polyuretanu

Polyuretan byl připraven z následujících složek.

45

| Složka | g |
|---|---------------------|
| methylen bis (4-cyklohexylisokyanát) | 15,79 |
| ¹ polyether triol | 14,05 |
| ² polyether-nastavený-triol | 15,26 |
| ³ ethoxylovaný trimethylol propan (zesíťovací prostřed.) | 5,34 |
| dibutyl cín diacetat | 0,02 hmotnostních % |
| Dow Corning 57 (egalizační činidlo) | 0,03 hmotnostních % |

50

¹ Niax LG-168, mol, hmotnost = 1000, od Union Carbide Corp., Danbury, Ct, syntetizovaný kondenzováním glycerinu a propylenoxidu.

² Niax 11β27, mol, hmotnost = 6200, od Union Carbide Corp, syntetizovaný tak, že se na produkt addice glycerinu a propylenoxidu naváže ethylen oxid.

5 ³ Voranol 234-630, Dow Chemical Co.

Výše uvedené složky až na katalyzátor byly promíchávány při pokojové teplotě po dobu 2 minut a poté odvzdušňovány ve vakuové peci po dobu 1 hodiny. Po odvzdušnění byl přidán katalyzátor a směs byla znovu míchána 2 min. Vznikl nezestřívovaný polyuretan mající viskozitu přibližně
10 0,4 Pa.s.

Příprava fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyral s neadhezivními výstupky

Od Monsanto Co, byla získána umělohmotná fólie Saflex^R TG o jmenovité tloušťce 0,76 mm pro
15 průmyslové použití. Tato fólie byla vyrobena z parciální polyvinylbutyralové pryskyřice o obsahu hydroxylových skupin 18,2 %, měkčené asi 32 díly dihexyladipátu na 100 dílů pryskyřice. Pryskyřice měla standardní titr 72 upravený za použití protiadhezní přísady, octanu draselného. Materiál fólie, který byl kondicionován na 0,1 % vlhkosti, měl po obou stranách standardně strukturovaný nebo zdrsňený odvzdušňovací povrch. Za použití profilometru byla
20 naměřena drsnost ve výši 203 až 254 x 10⁻⁵ cm. Polyuretan byl nalit na sulfátový papír a ručně z něho sejmut za použití lékařského skalpelu. Byla získána kovová plochá deska pro hlubotisk (30,5 x 30,5 cm), z jejíhož povrchu vyčnívaly komole-kuželovité výstupky v čtvercovém seskupení (655 výstupků na cm čtvereční povrchu). Výstupky byly useknuty v různých výškách nad povrchem desky, přičemž umístění roviny zařízení předurčovalo případný stupeň zakrytí
25 měkčené fólie z parciálního polyvinylbutyralu, to jest velikost plochého líce komolé roviny byla úměrná velikosti odstraněného výstupku. Deska byla umístěna na papír povrstvený tekutým polyuretanem tak, aby se kapaliny dotýkaly pouze zaříznuté výstupky a zase odstraněna, takže směs polyuretanu na ní zakrývala pouze povrchy komolých výstupků. Obr. 3 ukazuje konkrétní vzorek takto získaného polyuretanu, zvětšený 30x. Deska povrstvená polyuretanem pak byla
30 položena na spojitý povrch fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu komolými výstupky směrem k fólii. Deska a fólie pak byly protaženy styčnou linkou mezi unášecími válci s gumovým potahem, které byly nastaveny tak, aby válce mírně svíraly profil fólie a desky a působily na ně silou právě postačující k tomu, aby se přenesl vytvrditelný, avšak ještě nevytvrzovaný polyuretan na přijímající povrch fólie v podobě velkého množství výstupků,
35 zachytivších se na fólii ve stejném uspořádání, jaké měly komolé výstupky na hlubotiskové desce. Soudržnost kontaktního spojení mezi materiálem výstupků a fólií z parciálního polyvinylbutyralu byla během natlačování polyuretanu na fólii zvýšena vytvořením chemických uretanových vazeb vzhledem k tomu, že isokyanátové skupiny polyuretanu zreagovaly s hydroxylovými skupinami parciální polyvinylbutyralové pryskyřice způsobem popsáným v patentu U.S.
40 4 937 147, jehož obsah je zde začleněn formou odkazu. Fólie pak byla tepelně vytvřována v peci při teplotě 70 °C po dobu jedné hodiny, aby zesítřovala, a polyuretan výstupku se stal inertním a odolným vůči adhezi v případě kontaktu buď, to se skleněnou tabulí v laminovaném bezpečnostním zasklívacím panelu, nebo jiným zesítřovaným výstupkem nebo neošetřeným povrchem, to jest povrchem neopatřeným výstupky, běžně dostupné fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu. Právě popsáný postup pak byl reprodukován, aby byla opatřena výstupky
45 a vytvřena i druhá strana fólie. Za použití konfokálního laserového řádkovacího mikroskopu byly změřeny rozměry válcovitých výstupků při 22 % zakrytí povrchu fólie, dosahující 0,20 mm pokud jde o průměr 20 a 0,03 mm pokud jde o výšku 18, viz obr. 1. Výstupky vytvřené polyuretanu na fólii byly při zrcadlení vizuálně rozeznatelné, rozdíl v % zákalu mezi povrchově neupravovanou a upravovanou fólií byl poměrně nevýznamný 0,3 %. Index lomu polyuretanu byl stanoven nalitím zkušební množství nevytvřované směsi na hodinové sklíčko, odkud byla po
50 vytvřování v peci za podmínek popsáných výše zase seškrábána a umístěna do Abbe refraktometru, kterým byla naměřena hodnota 1,4870. Index lomu neupravované fólie stanovený po

jejím zahřátí, aby se strukturovaný povrch vyhladil, byl přibližně stejný, jako u vytvrzeného polyuretanu, a sice 1,4814, přičemž se měřilo na stejném přístroji. Zjištěná podobnost indexů lomu byla dostatečně těsná, takže po laminování fólie se sklem nebyly výstupky vizuálně odlišitelné od neupravovaného povrchu mezi výstupky.

5

Příklad 2

Podobné postupy jako popsané výše u příkladu 1 byly uskutečněny za použití polyuretanové směsi uzpůsobené pro vytvrzování ultrafialovým světlem a s nasazením odlišných hlubokotiskových desek, z nichž každá měla na 1 cm čtverečním povrchu 655 výstupků ve tvaru komolého kužele, které však byly zaříznuvny v různých výškách. Vytvrzování bylo prováděno tím způsobem, že se upravovaná fólie protahovala pod sérii ultrafialových zářivek (700 mJ/cm² celkový energetický výstup) rychlostí 7,6 m/min. Procento zakrytí fólie bylo stanoveno vynásobením exponované plochy komolého kužele v rovině seříznutí počtem kuželů na desku a výsledek se podělil plochou lícni strany desky.

15

Výsledky v jednotlivých parametrech byly následující:

| Zkouška | rozsah zakrytí plochy fólie (%) | | | | |
|--|---------------------------------|-------|-------|------|-------|
| | 0 | 12 | 22 | 36 | 100 |
| Pevnost při odtrhování N/cm | 78,68 | 58,59 | 45,43 | 40,2 | 14,05 |
| Adheze po roztlučení (0,32 % H ₂ O) | 7 | 3 | 2 | 1,5 | 0 |
| Rázová houževnatost (MBH-FT) Anti-roll | 12,3 | 15,8 | 19,5 | 27,8 | ---- |
| Blokování (g/cm) | 43,80 | 28,83 | 16,28 | 5,67 | 5,37 |

20

Výše uvedené výsledky ukazují, že výstupky ze zesíťovaného polyuretanu ovlivňují podle potřeby adhezi fólie ke sklu, snižují vytváření slepeného bloku z fóliových vrstev při zakrytí povrchu v rozsahu od 12 do 36 %. Čím výše se zvětšuje zakrytí fólie výstupky, tím více klesá adheze (skla k polyvinylbutyralu).

25

Kontrolní hodnota pro srovnání při 0 % zakrytí reprezentuje výsledky získané podle stávajícího technického řešení, kdy se míra adheze reguluje chemickými činidly, popřípadě upravováním podílu vlhkosti v receptuře pro výrobu fólie. Výše uvedené údaje potvrzují použitelnost vynálezu jakožto způsobu regulování adheze až po vyrobení umělohmotné laminovací fólie, na rozdíl od dosahování téhož účinku chemickými přípravky, kdy je adheze fólie předurčena složením směsi, z které se fólie vyrobí. Významnou předností způsobu podle vynálezu je dosažení různých úrovní adheze u fólie vyrobené podle obvyčejné receptury, což je zvláště žádoucí v případech, kdy zákazníci požadují různé hladiny adhezivity.

30

Kromě toho, vzhledem k tomu, že receptura pro přípravu polyuretanu obsahuje 100 % pevných látek, a tedy neobsahuje žádné rozpouštědlo, je výroba v průmyslovém měřítku usnadněna, protože se pracuje s rychle vytvrditelnou směsí, viz například obsah patentu U.S. 4 037 147, na který je odkázáno výše (např. vystavení ultrafialovému záření). Materiál ve formě fólie je snadno zpracovatelný kontinuální technologií, zahrnující potisk, to jest vtlačení výstupků do fólie, vytvrzování a adjustování v návinech pro expedici k zákazníkům.

40

Příklad 3

U tohoto příkladu se jedná o fólii z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu s nízkým titrem, to jest s vysokou adhezí, která je opatřena výstupky podle vynálezu, odolávajícími adhezí, a která

45

má parametry odpovídající běžné fólii vyrobené tradičním způsobem, u níž se k regulování adheze používá chemických přípravků, to jest kontrola s 0 % z příkladu 2 výše.

5 V tomto ohledu, nejvhodnější parciální polyvinylbutyralová pryskyřice s nízkým titrem, exponovaná mezi rozptýlenými výstupky v umělohmotné fólii určené pro laminovaný bezpečnostní zasklívací panel maximalizuje adhezi ke sklu a vylučuje nepříznivé následky, které by mohly mít na jiné funkční vlastnosti fólie chemické přípravky pro ovlivnění adheze, které například způsobují rozpojování vrstev laminovaného bezpečnostního zasklívacího panelu po obvodovém pásmu, kde additiva v otevřené části fólie (ve směru tloušťky) mohou nežádoucím způsobem 10 reagovat s atmosférickou vlhkostí a přispívat tak k delaminaci.

Fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu s nízkým titrem byla vyrobena podle následující receptury:

15 100 dílů parciální polyvinylbutyralové pryskyřice připravených acetalizací ve vodě s titrem octanu draselného 6,9 a obsahem hydroxylových skupin 20,4 %;

32 dílů změkčovadla dihexyladipátu, rozptýleného v uvedené pryskyřici;

20 0,128 dílů 2-ethyl butyrátu hořečnatého (30 % vodný roztok) (0,028 % celková sušina). Vodná hořečnatá sůl byla nejprve rozpuštěna ve změkčovadle, které pak bylo zamícháno do pryskyřice v netavicím míchadle.

25 Připravená směs byla formována z taveniny za použití protlačovacího ústrojí s lisovacími válci k zformování fólie o tloušťce 0,8 mm, která měla na jedné straně drsnost 23 μm a na druhé 25 μm .

Lamináty z dvouvrstevného skla připravené laminováním s fólií obvyklým způsobem měly následující vlastnosti:

30 Adheze po roztlučení (0,5 % H_2O) 7,5

S ohledem na tuto hodnotu by fólie nebyla přijatelná pro zhotovování laminovaného bezpečnostního zasklívacího panelu, protože úroveň adheze je příliš vysoká.

35 Za použití postupu podle příkladu 1, byla fólie výše uvedeného složení z příkladu 3 na obou stranách opatřena neadhezivními výstupky ze zesíťovaného polyuretanu, kterými bylo zakryto 36 % jejího povrchu. Výsledné parametry zjištěné u upravované fólie byly následující:

40 Adheze po roztlučení (0,5 % H_2O) 5

Tento údaj velmi dobře obstojí ve srovnání s výsledky dosaženými tradičním způsobem za použití chemikálií k ovlivnění adheze (0 % zakrytí u příkladu 2) a dokládá použití regulovaného množství a uspořádání výstupků podle tohoto vynálezu za účelem potlačení adheze nízkotitrové 45 fólie ke sklu mezi adhezí odolávajícími výstupky. I když nebylo prováděno ověřovací měření, na základě aproximativního vyčíslení velikosti průměrné výšky proražení MBH při parametrech uvedených v tomto příkladu 3 výše a při uvedené adhezii po roztlučení, by stupeň zakrytí resp. počet výstupků na povrchu fólie postačoval k dostatečně účinnému snížení adheze (v laminátu z uvedené fólie o tloušťce 0,76 mm ve spojení s dvěma skleněnými tabulemi), aby bylo dosaženo 50 průměrné výšky proražení mezi asi 4,5 až 11 m, za předpokladu měření při teplotě 21 °C podle popisu stanovení MBH v předchozím textu.

Příklad 4

U tohoto příkladu je doložena zlepšená rázová houževnatost skleněných bezpečnostních laminátů obsahujících jako mezivrstvu fólii upravenou na povrchu podle tohoto vynálezu. Byl získán akrylovaný, alifatický oligomer uretanu vyrobený za použití polytetramethylenpolyolu, který je komerčně dostupný pod označením ALU-351 od Echo Resins and Laboratory, Versailles, Missouri 65084. Tento materiál měl podle Gardnerovy stupnice barvu <1 a index lomu 1,492 a viskozitu 120 Pa.s při teplotě 26 °C. Byla připravena následující viskózní kapalina (procenta odpovídají hmotnostním podílům) a naplněna do válcovité skleněné nádoby.

| | |
|-----------------------|------|
| ALU 351 | 88 % |
| N-vinyl pyrrolidon | 10 % |
| fotoaktivační činidlo | 2 % |

¹ Darocur - 1173 od E M Industries, Inc., Hawthorne, NY 10532, chemicky se jedná o 2-hydroxy-2-methyl-1-fenylpropan-1-on.

Výše specifikovaná viskózní kapalina byla zahřáta na 60 °C a po dobu 60 minut udržována v pohybu tím, že se nádoba postavila na otáčející se podpěrné válečky, aby byl nakonec získán nezesíťovaný akrylovaný polyuretan. Fólie z měkčeného parciálního polyvinylbutyralu s nízkým titrem o tloušťce 0,76 mm byla připravena stejným postupem jak je popsáno u příkladu 3 a na obou stranách opatřena výstupky z vytvrzeného polyuretanu odolávajícími adhezi, přičemž byly voleny různé stupně zakrytí povrchu fólie použitím odlišných desek pro hlubotisk, prováděný dle popisu u příkladu 1. Polyuretan byl vytvrzen ultrafialovým zářením o energetickém výkonu 2000 mJ/cm². Vytvrzené polyuretanové výstupky bylo při zrcadlení možno vidět, avšak po spojení fólie se sklem v autoklávu se staly pro pouhé oko skutečně neviditelnými, protože indexy lomu fólie a polyuretanu se v podstatě kryly.

Skleněné lamináty (3-vrstvené sklo/polyvinylbutyralová fólie/sklo) byly zhotoveny za použití výše popsané fólie. Pro různé stupně zakrytí fólie výstupky byly u laminátů měřeny jednak adheze po roztlučení, jednak průměrná výška proražení (MBH) a výsledky byly graficky zpracovány, viz obr. 6. Na obr. 6 jsou údaje o kontrolní fólii 0,76 mm silné, bez polyuretanových výstupků, založeny na obsáhlých, v příkladu 1 v rámci odkazu zmiňovaných informacích ke komerčně dostupné fólii Saflex^R TG, mající titr asi 80, přičemž této hodnoty bylo dosaženo použitím známých standardních přípravků pro usměrnění ovlivnění adhezivity, mezi nimiž figuroval i octan draselný. Procenta uvedená vedle údajových bodů na horní křivce podle vynálezu představují % plochy fólie pokryté polyuretanovými výstupky. Údaje o MBH na obr. 6 jsou docela překvapivé. Pro zopakování, jak bylo konstatováno v předchozím, velikost adheze mezi sklem a fóliovou mezivrstvou musí být u bezpečnostního zasklívacího panelu v předem vymezeném intervalu, aby se při nárazu laminát choval požadovaným způsobem. Pokud by byla adheze příliš vysoká, fólie by se při nárazu protrhla, a kdyby zase byla adheze příliš nízká, mohly by se střeptiny skla uvolnit a při rozlétnutí někoho zranit. Adheze po roztlučení se tudíž používá právě k stanovení uvedené adheze a obvykle se za optimální považuje hodnota mezi 3 až 7, čímž je zaručen prostor pro akceptovatelnost laminátu v rozsahu asi 4 jednotek. Co se týče obr. 6, protože velikost zakrytí povrchu fólie polyuretanovými výstupky byla měněna, mohlo by se očekávat, že rázová houževnatost bude sledovat průběh kontrolní křivky. Oproti očekávání je MBH lepší než kontrola, neboť je vyšší než kontrola při stejných hladinách adheze. Při 36 % zakrytí plochy výstupky tudíž jak kontrola, tak vynález zaznamenávají žádoucí adhezi hodnotou 6, zatímco rázová houževnatost laminátu podle vynálezu dosahuje v průměru 7 m ve srovnání s hodnotou 5,5 m u kontroly, což je výsledek lepší o 28 %. To znamená, že laminát podle vynálezu, například ve tvaru čelního skla vozidla, má podstatně vyšší odolnost vůči nárazu, přičemž adhezivní chování při stejné tloušťce mezivrstvy v laminátu, jaká je použita u standardního laminátu podle tradičního způsobu, je změněné jen nepatrně nebo vůbec ne. Což alternativně znamená, že by mělo být možné docílit rázové pevnosti s fólií podle tohoto vynálezu, která

by byla stejně vysoká jako rázová pevnost kontroly, avšak při cenném, významném snížení tloušťky mezivrstvy, to jest křivka podle vynálezu v obr. 6 by měla klesat směrem ke kontrolní při snížené tloušťce mezivrstvy vzhledem k udané tloušťce 0,76 mm. Taková snížená tloušťka by přispěla k snížení nákladů na mezivrstvu. Z faktů dokládajících zlepšení rázové houževnatosti lze
 5 vyvodit, že lamináty, obsahující mezivrstvu podle vynálezu, mohou dosáhnout uspokojivých hladin rázové pevnosti při vyšších hodnotách adheze, než standardní kontrolní fólie. Například, pro MBH 6 m, by měla hodnota adheze po roztlučení pro standardní kontrolní laminát být přibližně 5.

10 Podle tohoto vynálezu lze dosáhnout stejné MBH 6 m při hodnotě adheze po roztlučení 6,5, nebo při trošku odlišném vyjádření. MNH při hodnotě adheze po roztlučení 5 dosáhne 7,6 m. U laminátu je vyšší adheze mezivrstvy ke sklu žádoucí, protože se tak snižuje možnost rozpojení (např. u čelního skla vozidla, do kterého zvnějšku udeří cizí předmět), protože je nasnadě, že se sklo rozstříští a rozletí do okolního prostoru. Vyšší adheze rovněž vede k výhodné vyšší stabilitě
 15 okrajů, to jest snížené tendenci fólie odlupovat se po obvodu laminátu, která v minulosti působila značné potíže. Kromě toho znamená uspokojivé chování při nárazu ve větším rozmezí adheze po roztlučení, že mezivrstva není tak kritická, protože faktory, které za normálních okolností ovlivňují adhezi, jako jsou vlhkost a koncentrace přípravku na upravení stupně adheze ve fólii, nemusí být tak pečlivě kontrolovány jako u standardní kontrolní mezivrstvy. To má značný
 20 význam v tom smyslu, že výroba disponuje širším rozpětím okrajových podmínek pro zhotovení kvalitní mezivrstvy, která by vyhovovala požadavku na minimální rázovou houževnatost v širším rozpětí adhezivitu.

Předcházející popis má sloužit pouze jako ilustrativní a neměl by být považován za omezující.
 25 Osoby kvalifikované v oboru dokáží pohotově navrhnout různé obměny a úpravy. Záměrem proto je, aby předcházející text byl považován pouze za příkladný, přičemž rozsah vynálezu vplyne z následujících nároků.

30

P A T E N T O V É N Á R O K Y

35 1. Laminovaný zasklívací panel, který dosahuje velké rázové houževnatosti, a jehož vrstvení zahrnuje v uvedeném sledu vrstvu skla, vrstvu změkčené fólie obsahující parciální polyvinylbutyral, a další vrstvu skla, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že po povrchu alespoň jedné z těchto vrstev (10, 52, 54) jsou rozptýleny vložené členy (12) pro odolání adhezi k vrstvě (10, 52, 54), s níž jsou v kontaktu, přičemž plocha bez vložených členů (12) u alespoň jedné z těchto vrstev
 40 má vysokou adhezni afinitu k vrstvě (10, 52, 54), s níž je v kontaktu.

2. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vložené členy (12) jsou tvořeny soustavou výstupků (16), které mezi sebou mají mezery (58).

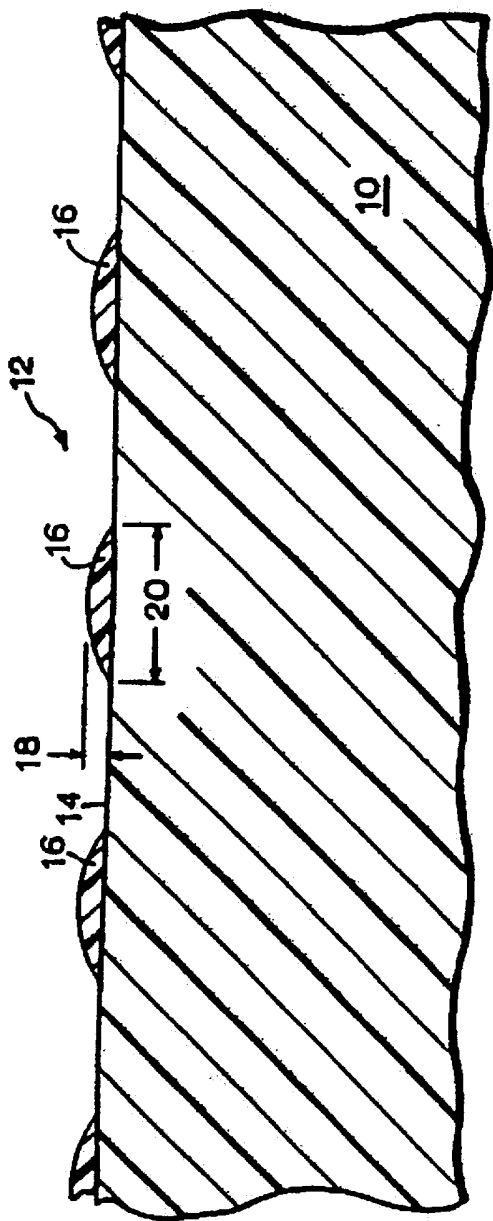
45 3. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výstupky (16) jsou rozmístěny uspořádaně.

4. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výstupky (16) a vrstva (10) změkčené fólie jsou vytvořeny ze vzájemně odlišného umělohmotného mate-
 50 riálu.

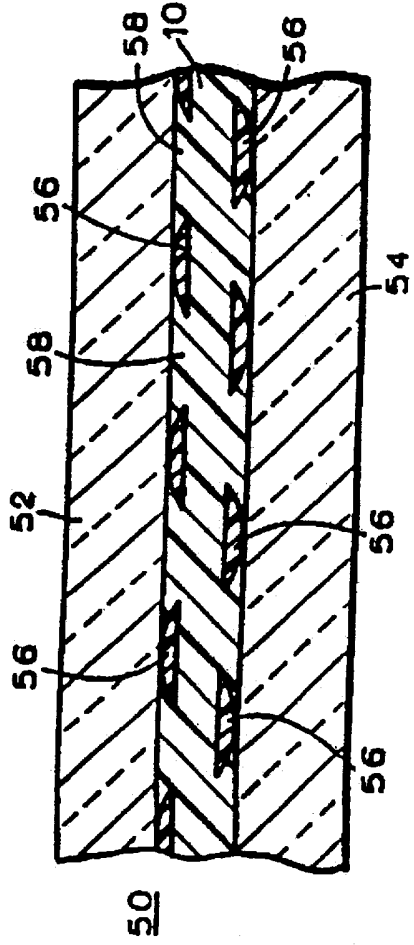
5. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že výstupky (16) pokrývají od 10 až do 60 % povrchové plochy té vrstvy, ze které vyčnívají.

6. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že výstupky (16) vyčnívají minimálně 0,013 mm nad povrch vrstvy.
7. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že index lomu umělé hmoty, z níž jsou vyrobeny výstupky (16), je stejný jako index lomu parciálního polyvinylbutyralu.
8. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že výstupky (16) jsou opatřeny obě strany vrstvy (10) z měkčené fólie obsahující polyvinylbutyral.
9. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že výstupky (16) jsou naneseny na některé s vrstev (52, 54) skla.
10. Laminovaný zasklívací panel podle kteréhokoliv z nároků 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 nebo 9, **vyznačující se tím**, že výstupky (16) jsou tvořeny zesíťovaným polyuretanem.
11. Laminovaný zasklívací panel podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že na čtverečním centimetru povrchu vrstvy (10, 52, 54) je uspořádáno 38 až 3800 výstupků (16).

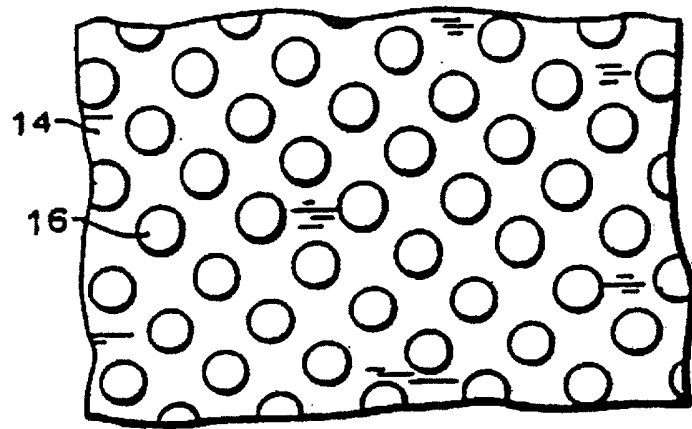
3 výkresy



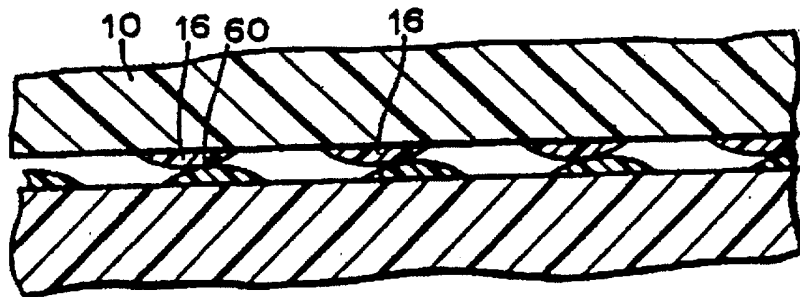
OBR. 1



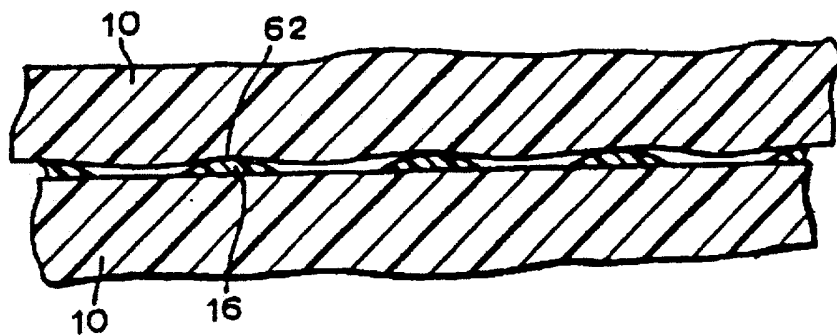
OBR. 2



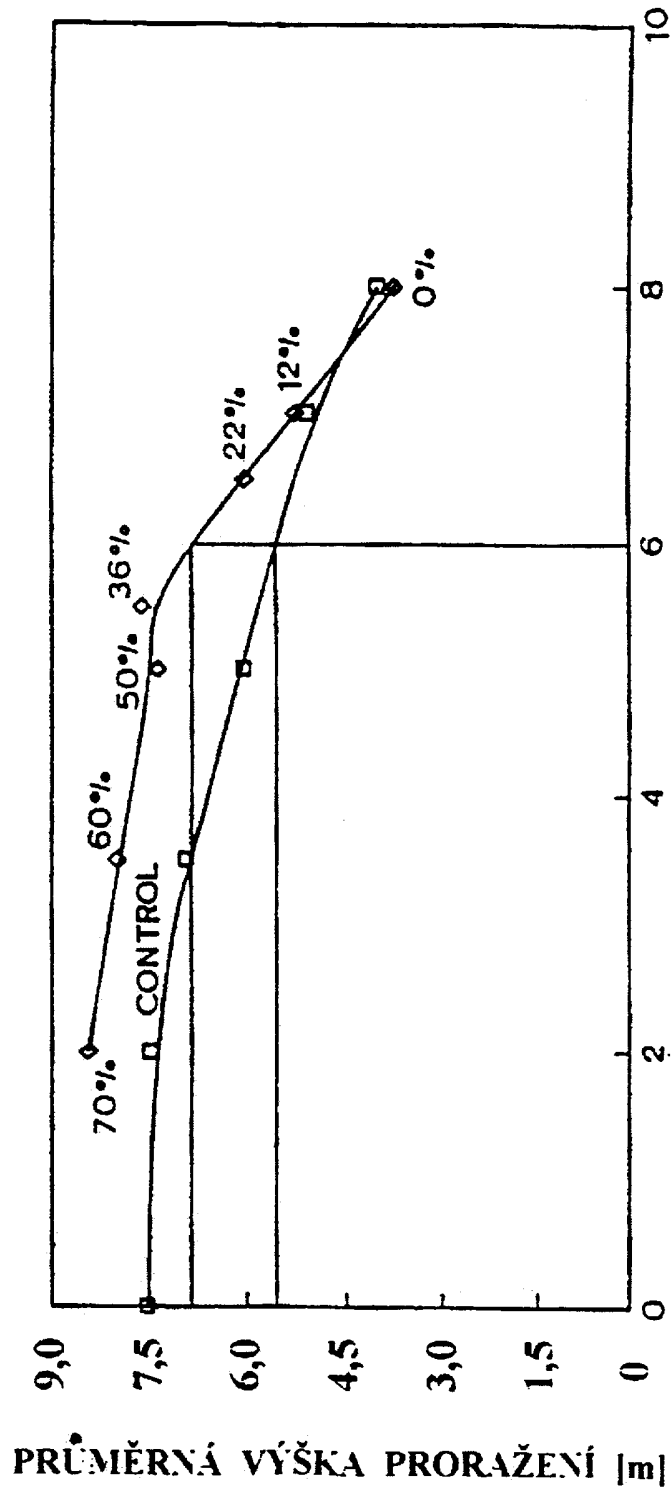
OBR. 3



OBR. 4



OBR. 5



ADHEZE PO ROZTLUČENÍ

OBR. 6

Konec dokumentu